

Substituenteneffekte auf die C–C-Bindungsstärke, 13^[1]

Kinetische und thermodynamische Stabilität von α -alkylierten α -Amino-carbonsäureestern – Stabilisierungsenergie von α -Amino- α -(ethoxycarbonyl)alkyl-Radikalen

Rainer Schulze, Hans-Dieter Beckhaus und Christoph Rüchardt*

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

Eingegangen am 15. August 1992

Key Words: C–C Bond cleavage, kinetics of / Heat of formation / Radicals, stability of / Capto-dative effect / Geminal substituents, energetic interaction of

Substituent Effects on the Strength of C–C Bonds, 13^[1]. – Kinetic and Thermodynamic Stability of α -alkylated α -Amino Acid Esters – Energy of Stabilization of α -Amino- α -(ethoxycarbonyl)alkyl Radicals

Thermolytic cleavage of **1a–c** and **2a–c** into radicals in solution are clean first-order processes. The activation parameters for C–C bond homolysis were determined. Compared with the corresponding data for hydrocarbons of equal strain a decrease of bond strength of 14.4 kcal/mol results by the combined interaction of the amino and the ethoxycarbonyl substituents. The heat of formation of **5** was determined by combustion calorimetry [ΔH_f° (l) = -1207.75 ± 0.20 kcal/mol]

combined with the heat of vaporization ($\Delta H_v^\circ = 13.31 \pm 0.10$ kcal/mol). Compared with the additive behaviour of group increments the resulting heat of formation (ΔH_f° (g) = -112.02 ± 0.24 kcal/mol) suggests a synergetic, geminal destabilization of $H_{syn} = 1.9 \pm 1.4$ kcal/mol. Combination of the kinetic data of bond homolysis of **1a–c** and **2a–c** with the synergetic ground-state destabilization leads to a synergetic, capto-dative radical stabilization of H_{syn} (rad) = 6.7 kcal/mol.

Die Stärke einer Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindung wird stark von elektronischen und sterischen Substituenteneffekten bestimmt. Eine Bindung ist um so labiler, je mehr Spannung bei ihrer homolytischen Dissoziation abgebaut wird^[2], je mehr der Grundzustand durch Substituenten destabilisiert wird und je mehr die Substituenten zur Resonanzstabilisierung der entstehenden Radikale beitragen. Durch Abtrennen der Grundzustandseffekte lassen sich aus dem Studium von C–C-Bindungsdissoziationsenergien die Stabilisierungsenergien der entstehenden Radikale bestimmen^[2]. Bei der Wirkung mehrerer Substituenten auf ein Radikalzentrum stellt sich die Frage nach deren Additivität oder Nichtadditivität. Für die mit einem Elektronenakzeptor und einem Elektronendonoren substituierten „capto-dativen“ Radikale^[3] wird seit einiger Zeit eine über die Additivität hinausgehende Extrastabilisierung diskutiert^[4], wobei eine genaue Quantifizierung der postulierten Effekte bisher noch ausstand. Auf der Grundlage von C–C-Bindungsdissoziationsenergien konnte gezeigt werden, daß eine geminale Nitril/Methoxy-Substitution additiv zur Radikalstabilität beiträgt^[5,6,7]. Für sekundäre Kohlenstoff-Radikale mit geminalen Dialkylamino/Carbonsäureester-Substituenten (sekundäre Aminoester-Radikale) wurde dagegen eine mehr als additive Stabilisierung gefunden^[8]. Dies bedeutet, daß eine capto-dative Extrastabilisierung kein allgemeingültiges Prinzip ist, sondern stark von der spezifischen Natur der jeweiligen capto-dativen Substituentenkombination abhängig ist. Dies wird auch durch theoretische Berechnungen bestätigt^[9,10].

Ob für tertiäre Aminoester-Radikale ebenfalls eine Extrastabilisierung vorliegt und von welcher Größe sie ist, ist noch offen. Untersuchungen der Wechselwirkungen von geminalen Substituenten an einem gesättigten Kohlenstoffatom zeigten, daß hier synergetische Effekte auftreten, die sowohl von der Natur der Substituenten als auch von der Anzahl der Alkylgruppen am zentralen C-Atom abhängen^[11]. Wir unternahmen daher Messungen des thermischen homolytischen Zerfalls der Aminoester **1a–c** und **2a–c** in Lösung (kinetische Stabilität) sowie Messungen der thermodynamischen Stabilität [ΔH_f° (g)] der Stammverbindung **5** mit thermochemischen Verfahren^[11,12].

Resultate und Diskussion

Synthesen

Die Synthese von **1a–c** und **2a–c** erfolgte, ausgehend von Dicarbonsäureestern, nach partieller Verseifung einer Esterfunktion durch Curtius-Abbaureaktionen zu den jeweiligen Aminoestern^[13]. Die Alkylierung der Aminogruppe erfolgte durch Umsetzung mit Formaldehyd oder Acetaldehyd unter reduktiven Bedingungen mit NaBH_3CN in Acetonitril^[14]. Für **2a–c** entstanden jeweils Diastereomerenpaare in einem Verhältnis von ca. 1:1 (GC- und ¹H-NMR-Analyse).

Die Synthese von α -(Dimethylamino)isobuttersäure-ethylester (**5**) erfolgte nach Lit.^[15] aus 2-Brom-2-methylpropionsäure-ethylester und Dimethylamin. Hochreine Proben von **5** für die thermochemischen Messungen wurden durch Um-

der Differenz der Spannungsenthalpien H_S von Edukten und Radikalen.

$$D_S = H_S (\text{Edukt}) - \Sigma H_S (\text{Radikale}) \quad (1)$$

Die Spannungsenthalpien wurden mit dem MM2-Kraftfeld^[20,21] berechnet. Für die Radikale wurden die Strukturparameter^[21] mit Daten aus semiempirischen MO-Rechnungen^[22] ergänzt (s. Exp. Teil). Wegen der geringen Zahl an experimentellen Vergleichsdaten sind die Energieberechnungen für Aminoester weniger verlässlich als für andere Substanzklassen. Relative Werte innerhalb einer Substanzklasse führen dagegen in der Regel zu brauchbaren Ergebnissen. Für die Spannungsenthalpien wurde daher eine relative Skala verwendet, bei der der einfachste Aminoester, das Alaninderivat **4a**, als spannungsfrei [H_S (**4a**) = 0] angesehen wurde. Die Ergebnisse der Spannungsenergieberechnungen sind in Tab. 3 aufgeführt.

Tab. 3. Spannungsenthalpien H_S und Dissoziationsspannungen D_S der Aminoester **1a–c**, **2a–c** und der Radikale **3a–c** aus MM2-Kraftfeldrechnungen^[a] in kcal/mol

	H_S	D_S		H_S
1a	19.9	12.6	PhMeCH	0.0
1b	11.4	7.4	PhMe ₂ C	2.9
1c	22.0	13.4	3a	4.4
<i>threo-2a</i>	10.5	6.1	3b	1.1
<i>erythro-2a</i>	12.3	7.9	3c	5.7
<i>threo-2b</i>	16.2	8.5	3d	7.7
<i>erythro-2b</i>	16.8	9.1	3e	1.2
<i>threo-2c</i>	9.7	8.5		
<i>erythro-2c</i>	8.3	7.1		

^[a] Ergänzt mit Kraftfeldparametern (s. exp. Teil).

Bei der Thermolyse von Alkanen mit gleichem Verzweigungsgrad an den zentralen C-Atomen ergaben sich die in den Gleichungen (2) und (3) wiedergegebenen linearen Korrelationen zwischen D_S und der freien Aktivierungsenthalpie der homolytischen Dissoziation.

$$\text{Hexaalkylethane}^{[23]}, \Delta S^\ddagger = 16.0 \text{ e.u.} \\ \Delta G_{300}^\ddagger = 62.2 (\pm 1.1) - 0.72 (\pm 0.05) D_S \text{ [kcal/mol]} \quad (2)$$

$$\text{Pentaalkylethane}^{[24]}, \Delta S^\ddagger = 12.4 \text{ e.u.} \\ \Delta G_{300}^\ddagger = 64.8 (\pm 1.5) - 0.82 (\pm 0.09) D_S \text{ [kcal/mol]} \quad (3)$$

Eine analoge sterische Beschleunigung des Zerfalls ist auch für die Aminoester **1** und **2** zu erwarten. Zur Abtrennung dieses sterischen Effektes wurden nach Gleichung (2) bzw. (3) die freien Aktivierungsenthalpien der homolytischen Dissoziation für hypothetische Hexa- und Pentaalkylethane mit jeweils gleichen D_S -Werten wie die Aminoester berechnet. Die Differenzen der freien Aktivierungsenthalpien $\Delta\Delta G_{300}^\ddagger (D_S)$ und die Differenzen der mittleren Aktivierungsentropien $\Delta\Delta S^\ddagger$ sind in Tab. 4 aufgeführt.

Der Substituenteneffekt auf die C–C-Bindungsstärke ergibt sich nach Gleichung (4) aus den Differenzen der freien Aktivierungsenthalpien $\Delta\Delta G_{300}^\ddagger (D_S)$, den Differenzen der mittleren Aktivierungsentropien $\Delta\Delta S^\ddagger$ sowie unter Berücksichtigung des Phenylgruppeneffektes^[24] von H_R (Ph) = 8.4 kcal/mol.

sichtigung des Phenylgruppeneffektes^[24] von H_R (Ph) = 8.4 kcal/mol.

$$H_R = \Delta\Delta G_{300}^\ddagger (D_S) + 0.573 \Delta\Delta S^\ddagger - H_R (\text{Ph}) \quad (4)$$

Für **1** ergibt sich mit einer mittleren Differenz der freien Aktivierungsenthalpien $\Delta\Delta G_{300}^\ddagger = 25.8 \pm 0.5$ kcal/mol sowie einer mittleren Differenz der Aktivierungsentropien $\Delta\Delta S^\ddagger = -5.8 \pm 3.4$ e.u. eine Verminderung der C–C-Bindungsstärke $H_R = 14.1$ kcal/mol. Für **2** ergibt sich mit $\Delta\Delta G_{300}^\ddagger = 20.35 \pm 0.75$ kcal/mol und $\Delta\Delta S^\ddagger = 4.75 \pm 2.9$ e.u. eine Bindungsschwächung von $H_R = 14.7$ kcal/mol. Der mittlere Substituenteneffekt auf die Homolyse einer C–C-Bindung unter Bildung von tertiären Aminoester-Radikalen beträgt damit $H_R = 14.4 \pm 1.4$ kcal/mol.

Tab. 4. Differenzen der Aktivierungsenthalpien in kcal/mol bei 300°C und -entropien in e.u. der Dissoziation von Aminoestern und Alkanen gleicher Dissoziationsspannung D_S

	D_S	$\Delta G^\ddagger (\text{AE})^{[a]}$	$\Delta G^\ddagger (D_S)^{[b]}$	$\Delta\Delta G^\ddagger$	$\Delta S^\ddagger (\text{AE})^{[a]}$	$\Delta\Delta S^\ddagger$
1a	12.6	27.0	53.2	26.2	25.6	-9.6
1b	7.4	31.6	56.9	25.3	18.6	-2.8
1c	13.4	26.7	52.6	25.9	21.1	-5.1
2a ^[c]	7.0	38.8	59.1	20.3	10.3	2.1
2b ^[c]	8.9	37.1	57.5	20.4	4.4	8.0
2c-A ^[d]	7.1	37.8	58.9	21.1	9.2	3.2
2c-B ^[e]	8.5	38.2	57.8	19.6	6.7	5.7

^[a] AE: Aminoester **1** und **2**. — ^[b] Freie Aktivierungsenthalpie der Dissoziation von Alkanen mit der Dissoziationsspannung D_S . — ^[c] Diastereomerenmischung, Verhältnis ca. 1:1. — ^[d] Diastereomer A. — ^[e] Diastereomer B.

Thermodynamische Stabilität

Die Messung der Verbrennungsenthalpie von **5** erfolgte in einem aneroiden Mikrokalorimeter isoperiboler Bauart^[16]. Die Verdampfungsenthalpie von **5** wurde durch kalorimetrische Messungen^[17] mit einem leistungskompensierten DSC-Kalorimeter unter isothermen Bedingungen ermittelt. Die Resultate der Einzelmessungen finden sich im experimentellen Teil (Tab. 5). Als Mittelwerte ergaben sich $\Delta H_c^\circ (\text{l}) = -1207.75 \pm 0.20$ kcal/mol, $\Delta H_f^\circ (\text{l}) = -125.33 \pm 0.20$ kcal/mol, $\Delta H_v^\circ = 13.31 \pm 0.10$ kcal/mol und $\Delta H_f^\circ (\text{g}) = -112.02 \pm 0.24$ kcal/mol.

Aussagen über die thermodynamische Stabilität und einen synergetischen Effekt im Grundzustand von Aminoestern mit quartärem C-Atom lassen sich durch eine Analyse der Standardbildungsenthalpie von **5** mit spannungsfreien Gruppeninkrementen gewinnen. Das Gruppeninkrement für ein quartäres Kohlenstoffatom mit Amino- und Carbonsäureester-Substitution ergibt sich aus Gleichung (5).

$$C[C_2, N, CO_2] = \Delta H_f^\circ (\text{g}) - 2 CH_3[N] - N[C_3] - CO_2[C_2] - CH_2[C, O] - 3 CH_3[C] \quad (5)$$

Die Methylgruppe wurde wiederum^[11] der Methylgruppe in Alkanen^[18] gleichgesetzt ($\text{CH}_3[\text{N}] = \text{CH}_3[\text{C}] = -10.05$ kcal/mol). Die Inkremente $\text{CO}_2[\text{C}_2] = -77.34$ kcal/mol, $\text{CH}_2[\text{C}, \text{O}] = -8.80$ kcal/mol und $\text{C}[\text{C}_3, \text{CO}_2] = 0.40$ kcal/mol wurden aus den tabellierten ΔH_f° (g)-Werten^[19] von 15 einfachen Carbonsäureestern durch multilineare Regressionsanalyse ermittelt^[11e]. Die mittlere Standardabweichung betrug ± 0.70 kcal/mol. Die Inkremente $\text{N}[\text{C}_3] = 25.06$ und $\text{C}[\text{C}_3, \text{N}] = -3.28$ kcal/mol wurden aus den Standardbildungsenthalpien von 16 Alkylaminen^[19] berechnet. Die mittlere Standardabweichung beträgt ± 0.36 kcal/mol. Mit diesen Werten ergibt sich für Aminoester nach Gleichung (5) ein Bildungsenthalpie-Inkrement $\text{C}[\text{C}_2, \text{N}, \text{CO}_2] = -0.7$ kcal/mol. Dies entspricht in etwa dem Wert eines quartären C-Atoms in Alkanen ($\text{C}[\text{C}_4] = -0.30$ kcal/mol^[18]) und ergibt eine Grundzustandsstabilisierung $H_{\text{Stab}} = \text{C}[\text{C}_2, \text{N}, \text{CO}_2] - \text{C}[\text{C}_4] = -0.4$ kcal/mol.

Das Ausmaß des von der Additivität abweichenden, synergetischen geminalen Substituenteneffektes ergibt sich aus Gleichung (6).

$$H_{\text{syn}} = (\text{C}[\text{C}_2, \text{N}, \text{CO}_2] - \text{C}[\text{C}_4]) - (\text{C}[\text{C}_3, \text{CO}_2] - \text{C}[\text{C}_4]) - (\text{C}[\text{C}_3, \text{N}] - \text{C}[\text{C}_4]) = -0.4 - 0.7 - (-3.0) = 1.9 \text{ kcal/mol} \quad (6)$$

Es liegt also in Aminoestern mit einem zentralen quartären Kohlenstoffatom eine geminale Destabilisierung von 2 kcal/mol vor.

Radikalstabilisierung

Die Radikalstabilisierungsenergie für die Radikale **3** ergibt sich aus der C–C-Bindungsschwächung in **1** und **2** von $H_{\text{R}} = 14.4$ kcal/mol sowie unter Berücksichtigung des Substituenteneffektes auf den Grundzustand. Für die Stammverbindung **5** ergab sich eine Grundzustandsstabilisierung von -0.4 kcal/mol (s. o.). Die Radikalstabilisierung beträgt somit $H_{\text{Stab}}(\text{Rad.}) = 14.8$ kcal/mol.

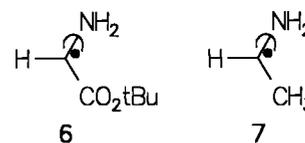
Der synergetische Substituenteneffekt, d. h. das von der Additivität abweichende Verhalten ergibt sich aus Gleichung (7).

$$H_{\text{syn}}(\text{Rad.}) = H_{\text{R}} - H_{\text{R}}(\text{Ester}) - H_{\text{R}}(\text{Amin}) - H_{\text{syn}}(\text{Grundzustand}) \quad (7)$$

Mit der synergetischen Destabilisierung des Grundzustandes von 1.9 kcal/mol, der durch eine Estergruppe hervorgerufenen Radikalstabilisierung $H_{\text{R}}(\text{Ester}) = 3.9$ kcal/mol^[2] sowie dem Stabilisierungseinfluß einer Aminogruppe auf ein tertiäres Radikal $H_{\text{R}}(\text{Amin}) = 1.9$ kcal/mol^[25] ergibt sich eine capto-dative Zusatzstabilisierung von 6.7 ± 1.9 kcal/mol.

Für die Frage, inwieweit die Zusatzstabilisierung auf induktive Effekte oder auf Resonanzeffekte zurückzuführen ist, ist ein Vergleich mit der Rotationsbarriere in Aminoester-Radikalen aufschlußreich. Bei Vorliegen einer Stabilisierung durch Resonanz besitzt die C–N-Bindung partiellen Doppelbindungscharakter. Die Barriere für eine Rotation um diese Bindung entspricht der Resonanzenergie. Die Rota-

tionsbarriere des Glycin-*tert*-butylester-Radikals (**6**) beträgt 14.3 kcal/mol^[26]. Die Differenz zur Rotationsbarriere für das Aminoethyl-Radikal (**7**) von 7.0 kcal/mol^[27] beträgt 7.3 kcal/mol und entspricht der Zusatzstabilisierung durch Resonanz.



Die gute Übereinstimmung mit der gesamten Zusatzstabilisierung von 6.7 kcal/mol spricht dafür, daß diese vorwiegend auf Resonanzeffekte zurückgeführt werden kann. Ähnliches gilt auch für die Stabilisierung von Amid- aminoester-Radikale können als eine Art von Homologen von Amid- angesehen werden. Die Einführung eines radikalischen Zentrums zwischen Carbonyl- und Aminogruppe bewirkt eine Erweiterung des Resonanzbereiches. Die gesamte Amidstabilisierung ergibt sich aus den Differenzen der entsprechenden Enthalpiegruppeninkremente^[19]:

$$E_{\text{Stab}}(\text{Amid}) = \Delta H_f(\text{C}=\text{ONH}[2\text{C}]) - \Delta H_f(\text{C}=\text{O}[2\text{C}]) - \Delta H_f(\text{NH}[2\text{C}]) = -37.2 + 31.8 - 13.3 = -18.7 \text{ kcal/mol}$$

Die Rotationsbarriere in *N,N*-Dimethyl-substituierten Amid- von 19–22 kcal/mol^[28] spricht auch hier dafür, daß vorwiegend Resonanz für die Zusatzstabilisierung verantwortlich ist. In den zu Amid- homologen Aminoester-Radikalen sind noch ca. 36% der zusätzlichen Amid-Resonanzstabilisierungsenergie wirksam:

$$H_{\text{syn}}(\text{Rad.}) = 0.36 E_{\text{Stab}}(\text{Amid})$$

Im Gegensatz zu α -Methoxynitril-Radikalen zeigen α -Aminoester-Radikale eine synergetische Zusatzstabilisierung. Für welche weiteren Radikale mit capto-dativem Substitutionsmuster wie z. B. α -Aminonitril- oder α -Aminocarbonyl-Radikale dies zutrifft, bleibt weiteren experimentellen Prüfungen überlassen.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die Förderung der Arbeit.

Experimenteller Teil

¹H-NMR: WM 250, Bruker. – GC: Gaschromatographen GC 6000 (Vega Series), Carlo Erba mit FID, Glaskapillarsäulen SE 30 und OV 17, Integrator Hewlett-Packard 3393 A. Kalorimetrie: DSC-2, Perkin-Elmer. – Thermolysen: Ultrathermostat NB-315 mit Ölfüllung und Regeleinheiten R 20, R 2, MGW Lauda.

Methyl(1-methyl-1-phenylethyl)malonsäure-diethylester: Zur Suspension von 2.0 g (85 mmol) Natriumhydrid in 150 ml wasserfreiem Toluol wurden 21 g (75 mmol) (1-Methyl-1-phenylethyl)-malonsäure-diethylester^[29] getropft. Nach beendeter Gasentwicklung tropfte man 12.8 g (90 mmol) Methyljodid zu und erhitzte 1.5 h zum Sieden. Nach erneuter Zugabe von 0.95 g (40 mmol) Natriumhydrid, 6.4 g (45 mmol) Methyljodid und 80 ml Toluol

sowie 1.5stdg. Erhitzen zum Sieden betrug der gaschromatographisch verfolgte Umsatz 97%. Es wurde auf Eiswasser gegossen, die wäßrige Phase noch zweimal mit Toluol extrahiert, die vereinigte Toluolphase mit Natriumsulfat getrocknet und destilliert. Ausb. 11.8 g (54%), Sdp. 125–129°C/0.4 Torr. — ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃, TMS): δ = 1.18 (t, 7.0 Hz, 6H, OCH₂CH₃), 1.42 (s, 3H, CH₃), 1.66 [s, 6H, C(CH₃)₂], 4.08 (q, 7.0 Hz, 4H, OCH₂CH₃), 7.15–7.29 (m, 3H, *m*-, *p*-ar. H), 7.41–7.45 (m, 2H, *o*-ar. H).

2-Amino-2,3-dimethyl-3-phenylbutansäure-ethylester: In 30 ml wasserfreiem Ethanol wurden 11.7 g (40 mmol) Methyl(1-methyl-1-phenylethyl)malonsäure-diethylester und 2.3 g (58 mmol) Kaliumhydroxid gelöst. Es wurde 17 h auf 70–80°C erhitzt. Das Lösungsmittel wurde abdestilliert und der Rückstand in 15 ml Wasser und 30 ml Aceton gelöst. Bei 0°C wurde eine Lösung von 4.6 ml (5.2 g, 48 mmol) Chlorameisensäure-ethylester in 25 ml Aceton zutropft. Nach 1stdg. Rühren wurde bei 0°C eine Lösung von 3.9 g (60 mmol) Natriumazid in 15 ml Wasser zutropft und erneut 1 h gerührt. Ein Toluolextrakt wurde mit Natriumsulfat getrocknet, in einen auf 100°C erwärmten Kolben getropft und 5 h bis zum Verschwinden der Azidbande im IR-Spektrum (2130 cm⁻¹) auf 100°C erhitzt. Nach Abdampfen des Lösungsmittels wurde der Rückstand mit 40 ml 20proz. Salzsäure versetzt und bis zur einsetzenden leichten Gasentwicklung auf 70°C erwärmt, bis nach 3 h die Gasentwicklung beendet und die Isocyanatbande (IR 2240 cm⁻¹) nicht mehr nachweisbar war. Die abgetrennte organische Phase wurde noch zweimal mit 2 N HCl extrahiert. Die vereinigten wäßrigen Phasen wurden mit Natriumcarbonat neutralisiert und mit Diethylether/2 N NaOH extrahiert. Nach Trocknen der organischen Phase mit Natriumsulfat wurde eingeeignet und der Rückstand im Kugelrohr bei 190°C/0.1 Torr destilliert. Ausb. 0.50 g (5%) 2-Amino-2,3-dimethyl-3-phenylbutansäure-ethylester, der ohne weitere Reinigung für die Dimethylierung zu **1a** eingesetzt wurde.

2-(Dimethylamino)-2,3-dimethyl-3-phenylbutansäure-ethylester (1a): Zu einer Lösung von 0.25 g (1.0 mmol) 2-Amino-2,3-dimethyl-3-phenylbutansäure-ethylester in 7 ml Acetonitril und 2.0 ml (20 mmol) einer 30proz. Formaldehydlösung wurden bei Raumtemp. eine Lösung von 0.30 g (5.0 mmol) NaBH₃CN in 3 ml Acetonitril sowie 0.2 ml Eisessig getropft. Nach 30min. Rühren wurden erneut 0.2 ml Eisessig zugegeben. Nach 30 min wurde mit Diethylether verdünnt, mit 1 N NaOH sowie ges. NaCl-Lösung gewaschen, die Etherphase mit Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel abdestilliert. Aufgrund der geringen thermischen Stabilität (Halbwertszeit 1 h bei 142°C) erfolgte die Reinigung des gelblichen Öls nicht destillativ. Im Dünnschichtchromatogramm (Kieselgel, Cyclohexan/Essigester 2:1 + 5% Diethylamin) waren fünf Substanzen unterscheidbar. Die Substanz mit dem größten R_F-Wert (R_F = 0.61) wurde durch Säulenchromatographie (18 g Kieselgel, Säule 1.8 cm × 20 cm, Cyclohexan/Essigester 2:1 + 5% Diethylamin) isoliert. Sie befand sich in der ersten Fraktion (15 ml Eluat nach 20 ml Vorlauf). Ausb. 120 mg (50%) **1a**. — ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃, TMS): δ = 1.17 (t, 7.3 Hz, 3H, OCH₂CH₃), 1.26 (s, 3H, CH₃), 1.58, 1.61 [s, je 3H, C(CH₃)₂], 2.23 [s, 6H, N(CH₃)₂], 3.85–4.02 (m, 2H, OCH₂CH₃), 7.14–7.28 (m, 3H, *m*-, *p*-ar. H), 7.45–7.50 (m, 2H, *o*-ar. H).

C₁₆H₂₅NO₂ (263.4) Ber. C 72.96 H 9.57 N 5.32
Gef. C 72.81 H 9.64 N 5.58

2-(Ethylamino)-2,3-dimethyl-3-phenylbutansäure-ethylester (1b): Die Synthese erfolgte analog zu der von **1a**. Es wurden 1.37 g (5.5 mmol) 2-Amino-2,3-dimethyl-3-phenylbutansäure-ethylester und 1.43 g (32 mmol) Acetaldehyd in 10 ml Acetonitril innerhalb von 30 min bei Raumtemp. mit einer Lösung von 0.61 g (8.9 mmol) NaBH₃CN in 17 ml Acetonitril umgesetzt. Nach Zugabe von 0.7

ml Eisessig wurde noch 2 h bei Raumtemp. gerührt, erneut mit 0.70 g (16 mmol) Acetaldehyd und 0.30 g (4.5 mmol) NaBH₃CN in 14 ml Acetonitril versetzt und mit Eisessig ungefähr pH 3 eingestellt. Nach 3 h betrug der Umsatz nach GC 96%. Die Reinigung erfolgte säulenchromatographisch (95 g Kieselgel, Säule 3 cm × 31 cm, Cyclohexan/Essigester 4:1 + 5% Diethylamin). Es wurde die erste Fraktion (ca. 150 ml) nach 85 ml Vorlauf aufgefangen. Ausb. 0.61 g (42%) **1b**. — IR (Film): ν̄ = 3310 cm⁻¹ (N–H). — ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃, TMS): δ = 0.96 (t, 7.0 Hz, 3H, NHCH₂CH₃), 1.01 (t, 7.0 Hz, 3H, OCH₂CH₃), 1.10 (s, 3H, CCH₃), 1.37 (s, 6H, CCH₃), 2.06–2.20 u. 2.35–2.50 (m, je 1H, NHCH₂CH₃), 3.89 (m dq, 7.1 Hz, 2H, OCH₂CH₃), 7.08–7.23 (m, 3H, *m*-, *p*-ar. H), 7.27–7.35 (m, 2H, *o*-ar. H).

C₁₆H₂₅NO₂ (263.4) Ber. C 72.96 H 9.57 N 5.32
Gef. C 72.48 H 9.63 N 5.44

2-(Ethylmethylamino)-2,3-dimethyl-3-phenylbutansäure-ethylester (1c): Die Synthese erfolgte analog zur Darstellung von **1a**. Es wurden 0.20 g (0.76 mmol) **1b**, 1 ml (10 mmol) 30proz. Formaldehydlösung, 150 mg (2.4 mmol) NaBH₃CN und 0.2 ml Eisessig in 3 ml Acetonitril umgesetzt. Die Reinigung erfolgte säulenchromatographisch (20 g Kieselgel, Säule 1.5 cm × 28 cm, Cyclohexan + 5% Diethylamin). Es wurde die Fraktion (ca. 60 ml) nach 30 ml Vorlauf aufgefangen. Ausb. 0.15 g (75%) **1c**. — ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃, TMS): δ = 1.05 (t, 7 Hz, 3H, NCH₂CH₃), 1.21 (t, 7 Hz, 3H, OCH₂CH₃), 1.26 (s, 3H, CCH₃), 1.54 u. 1.60 [s, je 3H, C(CH₃)₂], 2.16 (s, 3H, NCH₃), 2.22–2.47 (m, 2H, NCH₂CH₃), 3.90–4.08 (m, 2H, OCH₂CH₃), 7.13–7.29 (m, 3H, ar. H), 7.45–7.53 (m, 2H, ar. H).

C₁₇H₂₇NO₂ (277.4) Ber. C 73.60 H 9.81 N 5.05
Gef. C 72.53 H 9.79 N 5.26

Pikrat:

C₂₃H₃₀N₄O₉ (506.5) Ber. C 54.54 H 5.97 N 11.06
Gef. C 53.69 H 5.75 N 10.82

2-Amino-2-methyl-3-phenylbutansäure-ethylester: Die Synthese erfolgte analog zur Darstellung von 2-Amino-2,3-dimethyl-3-phenylbutansäure-ethylester. Es wurden 20 g (72 mmol) Methyl(1-phenylethyl)malonsäure-diethylester, 4.0 g (72 mmol) KOH in 40 ml wasserfreiem Ethanol, 7.6 ml (8.7 g, 80 mmol) Chlorameisensäure-ethylester und 5.9 g (90 mmol) Natriumazid eingesetzt. Die Hydrolyse des Isocyanats erfolgte mit 70 ml 20proz. HCl bei 100°C in 5 h bis zum Verschwinden der Isocyanatbande (IR, 2240 cm⁻¹). Nach Aufarbeitung wurde das Produkt im Kugelrohr (0.1 Torr/130°C) destilliert. Ausb. 1.4 g (6.3 mmol, 9%) *threo*- und *erythro*-2-Amino-2-methyl-3-phenylbutansäure-ethylester, Diastereomerenverhältnis ca. 1:1. — ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃, TMS): δ = 1.14–1.38 (m, 9H, 3 CH₃), 1.50 (s, br., 2H, NH₂), 3.09–3.25 [m (sext), 1H, CHCH₃ *erythro*/*threo*], 4.00–4.25 (m, 2H, OCH₂CH₃), 7.15–7.32 (m, 5H, ar. H). — GC [SE 30, 25 m, Temperaturprogramm: 100°C (5 min isotherm), Heizrate 10°C/min, 250°C (15 min isotherm)] t_R = 15.5 und 15.7 min.

2-(Dimethylamino)-2-methyl-3-phenylbutansäure-ethylester (2a): Die Synthese und Aufarbeitung erfolgte analog zur Darstellung von **1a**. Es wurden 1.1 g (5 mmol) 2-Amino-2-methyl-3-phenylbutansäure-ethylester in 15 ml Acetonitril mit 5 ml (50 mmol) einer 30proz. Formaldehydlösung, 1.0 g (16 mmol) NaBH₃CN und 1 ml Eisessig bei Raumtemp. in einer exothermen Reaktion umgesetzt. Das nach Aufarbeitung erhaltene Rohprodukt wurde im Kugelrohr bei 140°C/0.2 Torr destilliert. Ausb. 0.75 g (60%) **2a**. — GC [Säule SE 30, 25 m, Temperaturprogramm: 100°C (5 min isotherm), Heizrate 10°C/min, 250°C (15 min isotherm)] t_R = 17.4 und 17.7 min, Diastereomerenverhältnis ca. 1:1. — ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃, TMS): Diastereomer A: δ = 1.17 (t, 7.3 Hz, 3H, OCH₂CH₃), 1.22

(s, 3H, CCH₃), 1.34 (d, 7.3 Hz, 3H, CHCH₃), 2.42 (s, 6H, NCH₃), 3.63 (q, 7.3 Hz, CHCH₃), 4.02 (q, 7.3 Hz, 2H, OCH₂CH₃), 7.13–7.29 (m, 5H, ar. H). – Diastereomer B: δ = 1.13 (s, 3H, CCH₃), 1.27 (t, 7.2 Hz, 3H, OCH₂CH₃), 1.41 (d, 7.1 Hz, 3H, CHCH₃), 2.28 (s, 6H, NCH₃), 3.24 (q, 7.1 Hz, 1H, CHCH₃), 4.09–4.28 (m, 2H, OCH₂CH₃), 7.13–7.29 (m, 5H, ar. H).

C₁₅H₂₃NO₂ (249.4) Ber. C 72.25 H 9.30 N 5.60
Gef. C 72.47 H 9.33 N 5.76

2-(Diethylamino)-2-methyl-3-phenylbutansäure-ethylester (2b): Die Synthese und Aufarbeitung erfolgte analog zur Darstellung von **1b**. Es wurden 1.0 g (4.5 mmol) 2-Amino-2-methyl-3-phenylbutansäure-ethylester in 20 ml Acetonitril mit 2.8 ml (2.2 g, 50 mmol) Acetaldehyd, 0.86 g (14 mmol) NaBH₄CN und 1 ml Eisessig bei Raumtemp. in einer exothermen Reaktion umgesetzt. Die nach Aufarbeitung erhaltenen 1.2 g Rohprodukt wurden säulenchromatographisch gereinigt (80 g Kieselgel, Säule 3 cm × 26 cm, Laufmittel: Cyclohexan + 5% Diethylamin). Es wurde die Fraktion (ca. 85 ml) nach 115 ml Vorlauf aufgefangen und eingedampft. Der Rückstand von 0.70 g (2.5 mmol, 56%) wurde im Kugelrohr bei 130°C/0.05 Torr destilliert. Ausb. 0.50 g (1.8 mmol, 40%) **2b**, Diastereomerenverhältnis ca. 1:1. – ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃, TMS): Diastereomer A: δ = 1.05 [t, 7.0 Hz, 6H, N(CH₂CH₃)₂], 1.13 (t, 7.1 Hz, 3H, OCH₂CH₃), 1.18 (s, 3H, CCH₃), 1.29 (d, 7 Hz, 3H, CHCH₃), 2.68 (sext, dq, 2H, NCH₂CH₃), 2.86 (sext, dq, 2H, NCH₂CH₃), 3.62 (q, 7.2 Hz, 2H, CHCH₃), 3.97 (q, 7.1 Hz, 2H, OCH₂CH₃), 7.13–7.27 (m, 5H, ar. H). – Diastereomer B: δ = 0.96 [t, 7.0 Hz, 6H, N(CH₂CH₃)₂], 1.22 (s, 3H, CCH₃), 1.27 (t, 7.0 Hz, 3H, OCH₂CH₃), 1.32 (d, 7 Hz, 3H, CHCH₃), 2.62 [q, 7 Hz, 4H, N(CH₂CH₃)₂], 3.41 (q, 7.0 Hz, 2H, CHCH₃), 4.14 (m, 2H, OCH₂CH₃), 7.13–7.27 (m, 5H, ar. H).

C₁₇H₂₇NO₂ (277.4) Ber. C 73.60 H 9.81 N 5.05
Gef. C 73.49 H 9.77 N 5.26

2-Amino-2-ethyl-3-phenylbutansäure-ethylester: Die Synthese erfolgte analog zur Darstellung von 2-Amino-2,3-dimethyl-3-phenylbutansäure-ethylester. Es wurden 19.6 g (66 mmol) Ethyl(1-phenylethyl)malonsäure-diethylester^[30] mit 3.7 g (66 mmol) KOH in 25 ml wasserfreiem Ethanol 16 h unter Rückfluß erhitzt. Das beim Abkühlen auskristallisierte Kaliumsalz des Monoesters (10 g, 50%)

wurde abgesaugt, mit Diethylether gewaschen und wie oben mit 4.0 ml (4.5 g, 43 mmol) Chlorameisensäure-ethylester in 22 ml Aceton und mit 3.3 g (50 mmol) Natriumazid in 15 ml Wasser umgesetzt. Das mit Toluol extrahierte Carbonsäureazid wurde mehrere Stunden in Toluol unter Rückfluß erhitzt, bis die Azidbande im IR-Spektrum (2130 cm⁻¹) nicht mehr nachweisbar war. Die Hydrolyse des Isocyanats erfolgte mit 70 ml 20proz. HCl unter Rückfluß bis zum Verschwinden der Isocyanatbande (IR, 2240 cm⁻¹). Rohausb. 1.7 g (22%) eines braunen Öls. Die Reinigung erfolgte säulenchromatographisch (120 g Kieselgel, Cyclohexan/5% Essigester/5% Diethylamin). Es wurde die Fraktion aufgefangen, die im Dünnschichtchromatogramm unter Verwendung des gleichen Laufmittels R_F-Werte von 0.6 und 0.5 ergab. Es handelte sich hierbei vermutlich um das *threo/erythro*-Diastereomerenmisch. Ausb. 0.60 g (8%) 2-Amino-2-ethyl-3-phenylbutansäure-ethylester. – ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃, TMS): δ = 0.70, 0.80 (t, 7 Hz, 3H, CCH₂CH₃), 1.00–1.50 (m, 6H, OCH₂CH₃ und CHCH₃), 2.00 (s, br., 2H, CCH₂CH₃), 2.20, 2.24 (s, 2H, NH₂), 3.14 (q, 7 Hz, 1H, CH), 3.95–4.25 (m, 2H, OCH₂CH₃), 6.95–7.40 (m, 5H, ar. H).

2-Ethyl-2-(ethylamino)-3-phenylbutansäure-ethylester (2c): Synthese und Aufarbeitung erfolgten analog zur Darstellung von **1b**. Es wurden 0.60 g (2.5 mmol) 2-Amino-2-ethyl-3-phenylbutansäure-ethylester in 8 ml Acetonitril mit 1.7 ml (1.3 g, 30 mmol) Acetaldehyd, 0.5 g (7.3 mmol) NaBH₄CN und 0.3 ml Eisessig bei Raumtemp. in einer exothermen Reaktion umgesetzt. Die Reinigung des Rohproduktes erfolgte säulenchromatographisch (10 g Kieselgel, Säule 1.5 cm × 14 cm, Laufmittel: Cyclohexan + 5% Diethylamin). Ausb. 0.60 g (92%) **2c**. – ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃, TMS): δ = 0.87 (t, 7 Hz, 3H, CCH₂CH₃), 0.96 (t, 7 Hz, 3H, NCH₂CH₃), 1.10 (t, 7 Hz, 3H, OCH₂CH₃), 1.28 (d, 7 Hz, 3H, CHCH₃), 1.35 (s, 1H, NH), 1.74–1.87 (q, br., 7 Hz, 2H, CCH₂CH₃), 2.23–2.45 (m, br., 2H, NCH₂CH₃), 2.97–3.11 (m, br., 1H, CHCH₃), 3.87–4.10 (m, 2H, OCH₂CH₃), 7.04–7.25 (m, 5H, ar. H). – IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 3320 (N–H). – GC (SE 30, 25 m, Temperaturprogramm: 70°C (5 min isotherm), Heizrate 10°C/min, 150°C (10 min isotherm), Heizrate 20°C/min, 250°C): t_R = 23.5 min (Diastereomer A), 23.9 min (Diastereomer B), Diastereomerenverhältnis ca. 1:1.

C₁₆H₂₅NO₂ (263.4) Ber. C 72.96 H 9.57 N 5.32
Gef. C 72.93 H 9.55 N 5.66

Tab. 5. Verbrennungsexperimente von 2-(Dimethylamino)-2-methylpropansäure-ethylester (**5**)^[a]

Versuchsnummer	1	2	3	4	5	6
m(5) [g]	0.043316	0.036445	0.052336	0.039003	0.038220	0.038191
m'(Faden) [g]	0.000465	0.000461	0.000391	0.000527	0.000495	0.000545
m''(Mylar) [g]	0.014897	0.013588	0.012568	0.011688	0.012129	0.011113
ΔT_C [K] ^[b]	1.20965	1.03589	1.37157	1.06243	1.05204	1.03662
$\epsilon_{\text{calor}}(-\Delta T_C)$ [cal][c]	-411.57	-352.45	-466.65	-361.48	-357.94	-352.69
$\epsilon_{\text{cont}}(-\Delta T_C)$ [cal][c]	-1.04	-0.89	-1.19	-0.91	-0.90	-0.89
$\Delta E_{\text{Zers.}}(\text{HNO}_x)$ [cal][d]	0.49	0.53	0.66	0.33	0.50	0.53
$\Delta E_{\text{Korr.}}$ [cal][d]	0.17	0.15	0.19	0.15	0.15	0.14
m' $\Delta u'_C$ [cal]	1.88	1.87	1.58	2.14	2.01	2.21
m'' $\Delta u''_C$ [cal]	81.32	74.17	68.60	63.80	66.21	60.66
Δu_C (5) [cal/g]	-7576.8	-7575.0	-7571.5	-7574.3	-7572.9	-7580.0
ΔH_C (5) [kcal/mol] ^[e]	-1208.02	-1207.74	-1207.18	-1207.63	-1207.40	-1208.54

^[a] $T_h = 25^\circ\text{C}$; $V_{\text{Bombe}} = 0.0820$ l; $p_{\text{Gas}}^i = 30.00$ atm (30.45 bar); $m_{\text{Wasser}}^i = 0.23$ g; $E_{\text{Zünd.}} = 0.55$ cal; $T^i = 23.506 - 23.822^\circ\text{C}$; $m_{\text{Platin}} = 1.159$ g; m'' (Mylar) = $m_{\text{feucht}} \cdot [(1 - 4.64 \cdot 10^{-5} \text{ (rel. Luftfeuchtigkeit in \%)}]$. – ^[b] $\Delta T_C = T^i - T^i + \Delta T_{\text{Korr.}}$. – ^[c] $\epsilon_{\text{calor}} = 340.234 \pm 0.020$ cal/K (0.0058%) aus Eichmessungen mit Benzoesäure; $\epsilon_{\text{cont}}(-\Delta T_C) = \epsilon_{\text{cont}}^i(T^i - 25^\circ\text{C}) + \epsilon_{\text{cont}}^f(25^\circ\text{C} - T^i + \Delta T_{\text{Korr.}})$. – ^[d] $\Delta E_{\text{Zers.}}(\text{HNO}_x)$: Wärmekorrektur aufgrund der acidimetrisch bestimmten Summe der Stickstoffsauerstoffsäuren; $\Delta E_{\text{Korr.}}$: Summe der Posten 81–85, 87–90, 93 und 94 in Lit.^[31]; $-\Delta u'_C$ (Baumwolle) = -4050.0 cal/g; $\Delta u'_C$ (Mylar) = -5458.6 ± 1.141 cal/g (0.0209%). – ^[e] Mittelwert ΔH_C (**5**) = -1207.752 ± 0.197 kcal/mol (0.0163%); ΔH_f (**5**) = -125.332 ± 0.213 kcal/mol.

2-(Dimethylamino)-2-methylpropansäure-ethylester (**5**)^[15]: 20 ml (0.30 mol) Dimethylamin wurden bei 0 °C in eine Glasampulle kondensiert, in der sich 25.3 g (0.13 mol) 2-Brom-2-methylpropansäure-ethylester befanden. Die Ampulle wurde abgeschmolzen. Nach einigen Stunden hatten sich farblose Kristalle gebildet. Es wurde 2 d bei Raumtemp. stehengelassen und noch 8 h auf 45 °C erhitzt. Nach Öffnen der Ampulle wurde mit 2 N HCl und Diethylether extrahiert. Aus der organischen Phase wurden 4.2 g (22 mmol, 17%) des Bromesters reisoliert. Die wäßrige Phase wurde alkalisch gemacht und mit Diethylether extrahiert. Nach Trocknen mit Natriumsulfat und Abdestillieren des Ethers wurde i. Vak. destilliert. Ausb. 12.4 g (60%) **5**, Sdp. 87–89 °C/58 Torr (Lit.^[15] 63–64 °C/12 Torr). – ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃, TMS): δ = 1.24 (t, 7.2 Hz, 3H, OCH₂CH₃), 1.25 [s, 6H, C(CH₃)₂], 2.25 [s, 6H, N(CH₃)₂], 4.15 (q, 7.2 Hz, 2H, OCH₂CH₃). – IR (Film): ν̄ = 2780, 2820 cm⁻¹ m (NCH₃), 1720 s (C=O), 1450 m, 1360, 1375 m [C(CH₃)₂]. – Aus **5** wurde zur Reinigung das 3,5-Dinitrobenzozat gebildet, mehrfach aus Ethanol/Diethylether umkristallisiert, mit Diethylether/2 N NaOH der Aminoester wieder extrahiert und destilliert (Sdp. 88 °C/58 Torr). Die GC-Reinheit betrug >99.99% (Säule 1: SE 30, 25 m, Säule 2: OV 17, 15 m; Temperaturprogramm: 70 °C (10 min) – 10 °C/min – 250 °C).

Verbrennungsenthalpie: Das verwendete aneroide, isoperibole Kalorimeter und die Arbeitstechnik sind bereits ausführlich beschrieben^[16]. Die Substanz (40–50 mg, ±10⁻⁶ g) wurde in ein kleines Mylar-Tütchen eingeschweißt. Das Wärmeäquivalent des Kalorimeters ergab sich aus Eichmessungen mit Benzoesäure (Probe SRM 39i, National Bureau of Standards) zu 340.234 ± 0.020 cal/K. Die Dichte von **5** wurde zu 0.922 g/cm³ und die Wärmekapazität mit DSC zu 0.367 cal/g bestimmt. Die Berechnung des isothermen Bombenprozesses und die Korrektur der Daten auf Standardbedingungen erfolgten nach dem üblichen Verfahren^[13]. Die Resultate der einzelnen Verbrennungsversuche sind in Tab. 5 dargestellt.

Verdampfungsenthalpie: Die Verdampfungsenthalpie von **5** wurde durch kalorimetrische Messungen^[17] mit dem DSC-Gerät (DSC-2, Fa. Perkin Elmer, mit einer vakuumdicht aufgesetzten Glocke aus Aluminium und abgedichteten Kabeldurchführungen am Meßkopf) bestimmt. Hierfür wurden ca. 2 mg der Substanz in ein Aluminiumpfännchen eingewogen und ein Deckel mit einem 0.02 mm großen Loch kalt aufgeschweißt. Nach Einsetzen des Pfännchens und eines leeren Vergleichspfännchens wurde bei der Meßstellentemperatur ($T = 283$ K) und einer um ca. 5–10 °C niedrigeren Blocktemperatur äquilibriert. Es wurde dann unter isothermen Bedingungen auf 3 Torr evakuiert und bis zur vollständigen Verdampfung das Meßsignal (Wärmestrom) elektronisch aufgezeichnet. Der Grundlinienversatz infolge der Druckänderung wurde nach jedem Versuch mit dem leeren Meßpfännchen ermittelt und damit in einem iterativen Verfahren die Grundlinie errechnet^[32]. Das Integral lieferte die Verdampfungsenthalpie. Aus fünf Messungen ergab sich ein Mittelwert von $\Delta H_v = 13.31 \pm 0.10$ kcal/mol.

Kinetische Messungen: Für die Produktanalysen und die kinetischen Messungen der thermischen Dissoziation von **1a–c** und **2a–c** wurden Mesitylenlösungen einer Eduktkonzentration von ca. 0.01 M, einer Radikalfängerkonzentration von ca. 0.1 M sowie mit einem n-Alkan als internem GC-Standard verwendet. Als Fänger wurden Thiokresol (Thermolysen von **1a–c**) bzw. 9,10-Dihydroanthracen (Thermolysen von **2a–c**) eingesetzt. Es wurden jeweils ca. 0.1 ml der Lösungen in Glasampullen unter Stickstoff eingeschmolzen. Für Thermolysen bei Temperaturen bis 230 °C wurde ein thermostatisiertes Ölbad, für Temperaturen über 235 °C ein Zinnschmelzthermostat verwendet. Zur Ermittlung der Ge-

schwindigkeitskonstanten k (Tab. 6) wurden jeweils zehn Proben über einen Bereich von 3–5 Halbwertszeiten auf ihre Eduktabnahmen gaschromatographisch analysiert. Die Ausgleichsrechnung der Eyring-Korrelation wurde durchgeführt unter Berücksichtigung des Logarithmus der Streubreite jedes k -Wertes^[33]. Die ermittelten Aktivierungsdaten finden sich in Tab. 6.

Tab. 6. Geschwindigkeitskonstanten und Aktivierungsdaten der Thermolyse der Aminoester **1a–c** und **2a–c** in Lösung

	T [°C]	k [10 ⁻⁴ s ⁻¹]	ΔG^\ddagger_{300} [kcal/mol]	ΔH^\ddagger [kcal/mol]	ΔS^\ddagger [e.u.]	$T_{1h}^{[a]}$ [°C]
1a	116.1	0.126 ± 0.002	27.0	41.6	25.6	136
	120.9	0.250 ± 0.007	±1.1	±0.7	±1.6	
	136.3	2.08 ± 0.06				
	144.5	4.29 ± 0.04				
	154.5	17.6 ± 0.2				
1b	144.5	0.0697 ± 0.0008	31.6	42.4	18.8	173
	149.5	0.1304 ± 0.0014	±0.3	±0.2	±0.4	
	157.9	0.560 ± 0.016				
	179.2	3.84 ± 0.04				
	184.2	6.37 ± 0.09				
1c	104.2	0.113 ± 0.008	26.7	38.8	21.1	126
	119.43	0.857 ± 0.027	±0.2	±0.1	±0.3	
	135.0	5.99 ± 0.08				
2a	140.8	11.7 ± 0.3				241
	215.1	0.164 ± 0.006	38.8	44.6	10.3	
	220.1	0.303 ± 0.004	±1.7	±1.1	±2.2	
	229.4	0.682 ± 0.030				
	249.7	3.81 ± 0.09				
2b	254.7	6.29 ± 0.06				217
	189.5	0.1570 ± 0.0008	37.1	39.7	4.4	
	194.7	0.255 ± 0.016	±1.1	±0.7	±1.5	
	219.9	2.42 ± 0.07				
	224.8	3.45 ± 0.05				
2cA ^[b]	229.9	5.97 ± 0.14				229
	210.5	0.343 ± 0.006	37.8	43.0	9.2	
	229.9	2.01 ± 0.02	±1.6	±1.0	±2.0	
	238.1	3.84 ± 0.08				
2cB ^[c]	249.5	10.71 ± 0.11				232
	210.5	0.299 ± 0.010	38.2	42.0	6.7	
	229.9	1.72 ± 0.04	±3.0	±3.0	±4.0	
	238.1	2.86 ± 0.16				
	249.5	8.54 ± 0.65				

^[a] Temperatur, bei der die Halbwertszeit 1 h beträgt. – ^[b] Diastereomer A. – ^[c] Diastereomer B.

Kraftfeldrechnungen: Zur Berechnung der Strukturdaten wurden die Moleküle mit dem Programm ChemX^[34] (Molecular Modelling) erzeugt und mit dem Kraftfeldprogramm MM2^[20] deren Vorzugskonformation ermittelt. Es wurden die Parameter für Alkylbenzole^[35] verwendet. Zur Berechnung der Radikale wurde das Kraftfeld durch folgende Parameter ergänzt, die auf der Grundlage von semiempirischen MO-Rechnungen (AM1, UHF)^[22] erhalten wurden: Torsionsparameter [V1, V2, V3]: X-C(=O)-Crad-H [0.1, 2.0, 0.0] (X = O), [0.0, 1.7, 0.0] [X = O(=C)], X-C(=O)-Crad-N [0.2, 2.0, 0.05] (X = O), [0.0, 2.0, 0.05] [X = C(=O)], lp-N-Crad-X [0, 0, 0] [X = H = C(=O)], C-N-Crad-X [0.154, 2.5, 0.16] [X = H = C(=O)], H-N-Crad-X [0.154, 2.0, 0.145] [X = H = C(=O)], Crad-N-N-X [-0.2, 0.73, 0.7] (X = C), [-0.2, 0.0, 0.05] (X = H), Crad-C(O)-O-X [0.0, 0.5, 0.0] (X = C), [0, 0, 0] (X = lp). – Winkelparameter [θ₀, k]: C-N-C [112.8, 0.63], H-N-H [110.4, 0.5], C-N-H [122.0, 0.5], C-N-Crad [115.8, 0.85], O-C(=O)-Crad [114.0, 0.4], O(=C)-C(=O)-Crad [128.0, 0.7], O(=C)-C(=O)-O [118.0, 0.8], H-Crad-N [119.0, 0.7], Crad-N-H [114.7, 0.8], Crad-N-lp [98.5, 0.2], C(=O)-Crad-H [120.0, 0.36], C(=O)-Crad-N [120.0, 0.7]; Out-of-plane-Winkel X-C(=O)-Crad, X-Crad-C(=O) $k_{\text{oopt}} = 0.2$, X-Crad-N $k_{\text{oopt}} = 0.015$. – Bindungsparameter [l₀, k_s]: N-H [1.015, 6.1], C(=O)-Crad [1.45, 5.0], N-Crad [1.357, 5.5].

- [1] 12. Mitteilung: H. Birkhofer, H.-D. Beckhaus, K. Peters, H.-G. v. Schnering, C. Rüchardt, eingereicht zur Publikation in *Chem. Ber.*
- [2] Übersicht: C. Rüchardt, H.-D. Beckhaus, *Top. Curr. Chem.* **1985**, *130*, 1.
- [3] H. G. Viehe, Z. Janousek, R. Merenyi, L. Stella, *Acc. Chem. Res.* **1985**, *18*, 148–154.
- [4] Übersicht: R. Sustmann, H. G. Korth, *Adv. Phys. Org. Chem.* **1990**, *26*, 131.
- [5] H. Birkhofer, J. Hädrich, H.-D. Beckhaus, C. Rüchardt, *Angew. Chem.* **1987**, *99*, 592; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, *26*, 574.
- [6] H.-D. Beckhaus, C. Rüchardt, *Angew. Chem.* **1987**, *99*, 807; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, *26*, 770.
- [7] H. Birkhofer, J. Hädrich, J. Pakusch, H.-D. Beckhaus, C. Rüchardt, K. Peters, H.-G. v. Schnering, *NATO-ASI Ser. C* **1989**, *260*, 27.
- [8] R. Schulze, H.-D. Beckhaus, C. Rüchardt, *J. Prakt. Chem.* **1990**, *332*, 325–330.
- [9] [9a] G. Leroy, M. Sana, C. Wilane, *J. Mol. Struct.* **1991**, *234*, 303. — [9b] G. Leroy, M. Sana, C. Wilane, *J. Mol. Struct.* **1990**, *205*, 97.
- [10] [10a] D. J. Pasto, R. Krasnansky, C. Zercher, *J. Org. Chem.* **1987**, *52*, 3062. — [10b] D. J. Pasto, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 8164.
- [11] [11a] H.-D. Beckhaus, B. Dogan, S. Verevkin, J. Hädrich, C. Rüchardt, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 313; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 320. — [11b] S. Verevkin, B. Dogan, H.-D. Beckhaus, C. Rüchardt, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 693; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 674. — [11c] H.-D. Beckhaus, B. Dogan, J. Pakusch, S. Verevkin, C. Rüchardt, *Chem. Ber.* **1990**, *123*, 2153. — [11d] K. Fritzsche, B. Dogan, H.-D. Beckhaus, C. Rüchardt, *Thermochim. Acta* **1990**, *160*, 147. — [11e] S. Verevkin, H.-D. Beckhaus, C. Rüchardt, *Thermochim. Acta* **1992**, *197*, 27.
- [12] H.-D. Beckhaus, G. Kratt, K. Lay, J. Geiselmann, C. Rüchardt, B. Kitschke, H.-J. Lindner, *Chem. Ber.* **1980**, *113*, 3441.
- [13] F. Björkling, J. Boutelje, S. Gatenbeck, K. Hult, T. Norin, *Tetrahedron Lett.* **1985**, *26*, 4957.
- [14] R. F. Borch, A. I. Hassid, *J. Org. Chem.* **1972**, *37*, 1673.
- [15] L. Kahovec, K. W. F. Kohlrausch, *Monatsh. Chem.* **1943**, *74*, 42.
- [16] H.-D. Beckhaus, C. Rüchardt, M. Smisek, *Thermochim. Acta* **1984**, *79*, 149.
- [17] L. Malaspina, R. Gigli, G. Bardi, G. de Maria, *J. Chem. Thermodynamics* **1973**, *5*, 699.
- [18] P. v. R. Schleyer, J. E. Williams, K. R. Blanchard, *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, *92*, 2377.
- [19] J. P. Pedley, R. D. Naydor, S. P. Kirby, *Thermochemical Data of Organic Compounds*, 2nd Ed., Chapman & Hall, London, **1986**.
- [20] N. L. Allinger, H. L. Flanagan, *J. Comput. Chem.* **1983**, *4*, 399.
- [21] H.-D. Beckhaus, E. Hickel, A. Peyman, *Chem. Ber.* **1987**, *120*, 713.
- [22] J. J. P. Stewart: QCPE 455.
- [23] R. Winiker, H.-D. Beckhaus, C. Rüchardt, *Chem. Ber.* **1980**, *113*, 3456.
- [24] [24a] G. Hellmann, H.-D. Beckhaus, C. Rüchardt, *Chem. Ber.* **1979**, *112*, 1808. — [24b] K. H. Eichin, H.-D. Beckhaus, H. Fritz, E. M. Peters, K. Peters, H. G. v. Schnering, C. Rüchardt, *Chem. Ber.* **1983**, *116*, 1787. — [24c] G. Kratt, H.-D. Beckhaus, C. Rüchardt, *Chem. Ber.* **1984**, *117*, 1784.
- [25] U. Schüle, Dissertation, Freiburg, in Vorbereitung.
- [26] J. MacInnes, J. C. Walton, D. C. Nonhebel, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1985**, 712.
- [27] [27a] D. Griller, D. C. Nonhebel, J. Walton, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1982**, 1059. — [27b] D. Griller, D. C. Nonhebel, J. Walton, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, **1983**, 1373.
- [28] H. S. Gutowsky, C. H. Holm, *J. Chem. Phys.* **1956**, *25*, 1228.
- [29] F. S. Prout, E. P.-Y. Huang, R. J. Hartmann, C. J. Korpics, *J. Am. Chem. Soc.* **1954**, *76*, 1911.
- [30] F. F. Blicke, M. F. Zienty, *J. Am. Chem. Soc.* **1941**, *63*, 2779.
- [31] W. N. Hubbard, D. W. Scott, G. Waddington, in *Combustion Calorimetry* (Ed.: F. D. Rossini), Pergamon Press, Oxford, **1956**, Bd. I, S. 79.
- [32] E. Hickel, H.-D. Beckhaus, *Programm zur Auswertung von DSC-Signalen*, Programmiersprache Asyst. Das Programm kann bei den Autoren erhalten werden.
- [33] R. J. Cvetanovic, D. L. Singleton, *Int. J. Chem. Kinet.* **1977**, *9*, 481.
- [34] ChemX, Chemical Design Ltd, Oxford, England.
- [35] H.-D. Beckhaus, *Chem. Ber.* **1983**, *116*, 86.

[324/92]