

Zur Kenntnis der Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindung

Von Christoph Rüchardt und Hans-Dieter Beckhaus^[*]

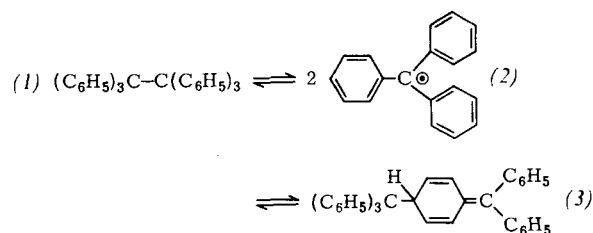
Professor Rolf Huisgen zum 60. Geburtstag gewidmet

Im vorliegenden Aufsatz wird versucht, die klassische Frage: „Wie beeinflussen Zahl und Art von Substituenten die Stärke von C—C-Einfachbindungen?“ mit dem modernen Instrumentarium der physikalischen organischen Chemie zu beantworten. Ausgehend von den Arbeiten *Karl Ziegler* wurden dazu die Produkte und die Kinetik der Thermolyse einer großen Zahl hochverzweigter aliphatischer Kohlenwasserstoffe sowie deren phenyl- oder cyansubstituierten Derivaten untersucht. Bei jeder dieser Verbindungsklassen wurde ein linearer Zusammenhang zwischen der freien Aktivierungsenthalpie der homolytischen Spaltung der schwächsten C—C-Bindung und der Spannungsenthalpie im Grundzustand festgestellt. Damit ist es gelungen, sterische und elektronische Effekte bei der Spaltung der C—C-Bindung *quantitativ* zu trennen. Durch experimentelle Strukturbestimmungen und durch Kraftfeldrechnungen wurde der Einfluß der Gruppengröße auf Bindungswinkel und Bindungslängen sowie auf das konformative Verhalten der Modellverbindungen studiert. Es wurden dabei C—C-Bindungslängen bis 164 pm, Bindungswinkel am tetrakoordinierten Kohlenstoff bis 126° und ungewöhnliche ekliptische und *gauche*-Vorzugskonformationen gefunden.

1. Einleitung

In den letzten 35 Jahren hat das Studium der Mechanismen organisch-chemischer Reaktionen eine Blütezeit erlebt. Sie brachte die Entwicklung neuer experimenteller Methoden und theoretischer Modelle, mit denen nicht nur die Mechanismen der meisten dieser Reaktionen geklärt, sondern auch zahlreiche neue Reaktionen gefunden werden konnten. *Rolf Huisgen* ist einer der Wissenschaftler, die maßgebend zu dieser Entwicklung beigetragen haben.

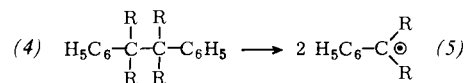
1949 ging *Karl Ziegler* bei einer Arbeit über den dreiwertigen Kohlenstoff^[1] von der folgenden Frage aus: „Weshalb ist im Gombegschen Kohlenwasserstoff Hexaphenylethan (1)^[2] die zentrale C—C-Bindung so schwach, daß der Kohlenwasserstoff in Lösung spontan bis zu einem Gleichgewicht in zwei Triphenylmethylradikale (2) zerfällt?“



Ziegler bestimmte u. a. die Thermolysegeschwindigkeit einer Reihe Kohlenwasserstoffe (4) und stellte fest, daß deren thermische Stabilität in der Folge



also mit der Größe der Gruppe R, stark abnimmt^[1].



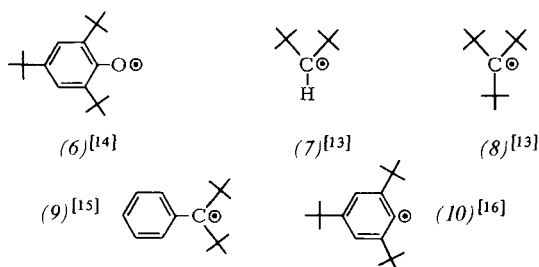
Die Instabilität von Hexaphenylethan (1) konnte demnach nicht ausschließlich durch die *elektronische Stabilisierung* der

[*] Prof. Dr. Ch. Rüchardt, Dr. H.-D. Beckhaus
Chemisches Laboratorium der Universität
Albertstraße 21, D-7800 Freiburg

Triphenylmethylradikale (2) verursacht sein, wie es früher vermutet wurde, sondern sie muß, wie die Thermolyse von (4) lehrt, auch durch „sterische Beschleunigung“ zustande kommen^[3]. Die Tatsache, daß der Gomberg'sche Kohlenwasserstoff nicht das α,α -Dimer (1), sondern das sterisch weniger belastete α,p -Dimer (3) ist^[4], ändert im Prinzip nichts an diesem Befund. Entscheidend ist, daß im Dissoziationsprozeß durch Verlängerung der zentralen C—C-Bindung einerseits und durch Vergrößerung der Winkel an den zentralen tetrakoordinierten C-Atomen andererseits alle abstoßenden Kräfte zwischen den Atomen und Atomgruppen in (1), [(3)] oder (4) abnehmen^[5].

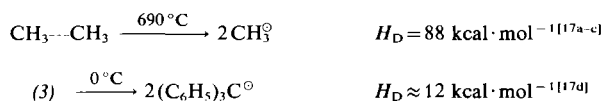
Ziegler hat in der zitierten Arbeit^[11] durch einfache kinetische Experimente und durch Betrachtungen an Kalottenmodellen das Prinzip der „sterischen Beschleunigung“^[6] postuliert, lange vor der Formulierung präziserer stereochemischer Begriffe wie dem Back-Strain^[6,7] und Front-Strain-Konzept^[6-8] sowie der sterischen Substituentenkonstanten^[9] oder der Konformationsanalyse^[10]. Auch die moderne Methodik der exakten Strukturanalyse war seinerzeit nicht verfügbar.

Seitdem wurden sterische Effekte bei vielen Reaktionen festgestellt^[6,11,12], und insbesondere wurde die Bedeutung sperriger Gruppen für die Beständigkeit von Radikalen an vielen Beispielen erkannt^[13]. So verhindern z. B. die *tert*-Butylgruppen in den Radikalen (6)–(10) deren Dimerisation, weil die dabei zu überwindenden, abstoßenden van-der-Waals-Kräfte zu groß sind. Also werden nicht nur bei der



Spaltung, sondern auch bei der Bildung von C—C-Bindungen sterische Einflüsse wirksam.

Weil die Unterscheidung elektronischer und sterischer Einflüsse bisher nur qualitativ möglich war, ist die Frage nach der unterschiedlichen Bindungsstärke der C—C-Bindungen in verzweigten und substituierten Alkanen nach wie vor sehr aktuell. Zudem sind die Effekte so groß, daß sie eine quantitative Deutung verlangen: Zwischen den Dissoziationsenthalpien H_D der C—C-Bindungen in Ethan^[17a-c] einerseits und im Gomberg-Dimer (3) andererseits^[17d] besteht ein Unterschied von 76 kcal·mol⁻¹! Ethan zerfällt erst bei 690 °C in Methylradikale mit der Halbwertszeit $\tau_{1/2} = 1$ h, (3) dagegen bereits bei 0 °C mit gleicher Halbwertszeit.

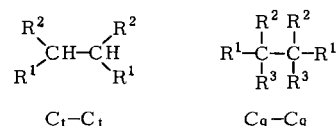


Die beiden Dissoziationsreaktionen unterscheiden sich in ihrer extrapolierten Geschwindigkeit etwa um den Faktor 10³⁰. Es dürfte kaum eine andere Reaktion geben, deren Geschwindigkeit durch Substituenten stärker verändert wird.

2. Synthese und Thermolyse hochverzweigter Kohlenwasserstoffe

Das Gebiet zwischen diesen beiden extremen Beispielen thermischer Stabilität war zu Beginn unserer Arbeit vor zehn Jahren^[18] bis auf die Ergebnisse von Ziegler^[11] und wenige ergänzende Untersuchungen^[17d,19a,b] kaum erschlossen. Später wurden Arbeiten über den Zerfall phenylsubstituierter Alkane^[19c,d] sowie die Pyrolysekinetik einfacher Alkane in der Gasphase^[17a-c,20] veröffentlicht. Seitdem haben wir eine große Zahl hochverzweigter Kohlenwasserstoffe synthetisiert (siehe Tabelle 1), deren thermische Stabilität zwischen diesen Extremen liegt. Zur Darstellung wurden meist klassische Dimerisationsreaktionen wie die Wurtz-Synthese und ähnliche Verfahren verwendet; die Ausbeuten sinken allerdings bei hochverzweigten Verbindungen auf wenige Prozent, und die Gewinnung im Gramm-Maßstab war dann äußerst aufwendig. Zur Reinheitskontrolle, in einigen Fällen auch zur Isolierung, war die Gaschromatographie unerlässlich. Aufbauende Synthesen der stark gespannten Verbindungen in Tabelle 1 waren nur in wenigen Fällen erfolgreich. Die Darstellung der cyclohexylsubstituierten Ethane (13b-e) und (14k, m) gelang durch Druckhydrierung der entsprechenden Phenylderivate.

Wir teilen die von uns untersuchten symmetrischen Ethanderivate in zwei Klassen ein, die wir als C_t—C_t-Reihe [(13) und (15)] bzw. als C_q—C_q-Reihe [(14) und (16)] bezeichnen, je nachdem, ob die beiden zentralen C-Atome tertiär oder quartär sind.



Daneben wurden auch einige hochverzweigte andersartige Alkane (17)–(21) dargestellt und thermolysiert. In der C_t—C_t- und der C_q—C_q-Reihe wurden sowohl Alkane [(13) und (14)] als auch Phenylderivate [(15) und (16)] mit R¹ = C₆H₅ untersucht (siehe Tabelle 1).

Die Thermolyseprodukte einer großen Zahl typischer Verbindungen wurden quantitativ durch Gaschromatographie bestimmt^[23,25,27-30,34,38,39]. In allen Fällen war die homolytische Spaltung der zentralen C—C-Bindung und bei den andersartigen Molekülen (17)–(21) die der am höchsten substituierten C—C-Bindung der Hauptweg, meist sogar der ausschließliche Weg des Zerfalls.

Die Kinetik der Thermolyse wurde unter N₂ mit der Ampullentechnik und meist durch gaschromatographische Bestimmung der Konzentrationsabnahme der Ausgangsverbindung gemessen. Für die Hochtemperaturmessungen wurde ein Thermostat mit einer Zinnschmelze als Badflüssigkeit entwickelt. Einige kinetische Messungen wurden auch mit anderen Verfahren, z. B. durch Abfangen mit Chloranil^[11] oder anderen Radikalfängern, durchgeführt. Als Solvens dienten im allgemeinen aromatische Kohlenwasserstoffe wie Ethylbenzol, Tetralin oder Mesitylen, gelegentlich auch Decalin oder *n*-Alkane mit zugesetzten Abfangreagentien wie Thiolen. Induzierter Zerfall, der sich durch stark negative Aktivierungsentropien zu erkennen gibt, war unter den von uns gewählten Meßbedingungen nicht feststellbar^[29].

Tabelle 1. Thermische Stabilität und Spannungsenthalpie H_{sp} [a] der Kohlenwasserstoffe vom Typ (11)–(16) sowie (17)–(21).

<div><div>$\begin{array}{c} R^2 \quad R^2 \\ \quad \\ R^1 - C - C - R^1 \\ \quad \\ R^3 \quad R^3 \end{array} \quad (11)-(16)$</div><div>$(CH_3)_3C - \overset{R^1}{\underset{R^2}{\overset{ }{C}}} - C(CH_3)_3 \quad (17)-(21)$</div></div>										
Nr.	R ¹	R ²	R ³	Form	T (τ _{1/2} = 1 h) [°C]	ΔG ⁺ (300 °C) [kcal · mol ⁻¹]	ΔH ⁺ [kcal · mol ⁻¹]	ΔS ⁺ [cal · mol ⁻¹ K ⁻¹]	H _{sp} [a] [kcal · mol ⁻¹]	Lit.
(11)	H	H	H		695	79 [b]	87	14	0	[17]
(12)	CH ₃	H	H		590	69 [b]	78	16	0	[20]
<i>C_i</i> <i>C_i-Alkane</i> (13)										
a	CH ₃	CH ₃	H		565	68	75	12	2.7	[21]
b	CH ₃	<i>c</i> -C ₆ H ₁₁	H	<i>meso</i>	453	59	67.5	15 [c]	9.6	[23]
c	<i>c</i> -C ₆ H ₁₁	<i>c</i> -C ₆ H ₁₁	H		384	52.2	62.9	18.4	17.0	[24]
d	<i>c</i> -C ₆ H ₁₁	<i>t</i> -C ₄ H ₉	H	D,L	329	46.7	55.5	15 [c]	28.1	[25]
e	<i>c</i> -C ₆ H ₁₁	<i>t</i> -C ₄ H ₉	H	<i>meso</i>	285	42.6	53.4	18.9	34.5	[25]
f	<i>t</i> -C ₄ H ₉	<i>t</i> -C ₄ H ₉	H		141	29.6	36.4	11.8	57.7	[27]
<i>C_q</i> <i>C_q-Alkane</i> (14)										
a	CH ₃	CH ₃	CH ₃		470	60 [b]	67.4	13	6.9	[21]
b	CH ₃	CH ₃	C ₂ H ₅		424	55.3	62.1	11.9	12.3	[28]
c	CH ₃	CH ₃	<i>n</i> -C ₃ H ₇		411	53.6	57.8	7.3	11.8	[28]
d	CH ₃	CH ₃	<i>i</i> -C ₃ H ₇		329	47.3	62.2	26.3	22.4	[28]
e	CH ₃	CH ₃	<i>n</i> -C ₄ H ₉		412	53.9	59.0	9.0	11.2	[28]
f	CH ₃	CH ₃	<i>i</i> -C ₄ H ₉		384	51.9	60.7	15.3	17.2	[28]
g	CH ₃	CH ₃	<i>t</i> -C ₄ H ₉		195	33.7	44.0	17.7	45.3	[28]
h	CH ₃	CH ₃	(CH ₃) ₃ CCH ₂		321	46.1	57.8	20.4	25.3	[28]
i	CH ₃	CH ₃	<i>i</i> -C ₅ H ₁₁		412	53.8	58.3	7.9	12.5	[28]
k	CH ₃	CH ₃	<i>c</i> -C ₆ H ₁₁		315	45.7	61.2	27.0	24.5	[28, 29]
l	CH ₃	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅		364	50.2	60.7	17.5	20.2	[28]
m	CH ₃	C ₂ H ₅	<i>c</i> -C ₆ H ₁₁	<i>meso</i>	250	39.3	52.1	22.4	34.8	[28, 30]
n	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅		285	42.8	51.0	14.4	32.6	[28, 29]
<i>Phenylsubstituierte C_i</i> <i>C_i-Alkane</i> (15)										
a	C ₆ H ₅	CH ₃	H	<i>meso</i>	365	50.0	58.1	14.1	3.6 [d]	[26]
b	C ₆ H ₅	C ₂ H ₅	H	<i>meso</i>	360	49.7	59.4	16.9	4.8 [d]	[26]
c	C ₆ H ₅	<i>i</i> -C ₃ H ₇	H	<i>meso</i>	335	47.4	57.4	17.4	8.4 [d]	[26]
d	C ₆ H ₅	<i>t</i> -C ₄ H ₉	H	D,L	308	44.6	53.5	15 [c]	19.3 [d]	[26]
e	C ₆ H ₅	<i>t</i> -C ₄ H ₉	H	<i>meso</i>	281	42.1	50.4	14.2	22.2 [d]	[26]
f	4-ClC ₆ H ₄	<i>t</i> -C ₄ H ₉	H	D,L	300	44.0	50.0	10.4	19.3 [e]	[32, 33]
g	4-ClC ₆ H ₄	<i>t</i> -C ₄ H ₉	H	<i>meso</i>	279	42.2	47.2	8.8	22.2 [e]	[32, 33]
h	C ₆ H ₅	<i>t</i> -C ₅ H ₁₁	H	<i>meso</i>	258	40.3	44.3	6.8	27.0 [f]	[26]
<i>Phenylsubstituierte C_q</i> <i>C_q-Alkane</i> (16)										
a	C ₆ H ₅	CH ₃	CH ₃		233	37.9	45.7	13.7	18.4 [d]	[1, 34]
b	C ₆ H ₅	CH ₃	C ₂ H ₅	<i>meso</i>	211	34.9	48.8	24.3	23.7 [d]	[34]
c	C ₆ H ₅	CH ₃	<i>n</i> -C ₃ H ₇	<i>meso</i>	194	33.3	46.3	22.7	23.2 [d]	[35]
d	C ₆ H ₅	CH ₃	<i>i</i> -C ₃ H ₇	<i>meso</i>	114	26.7	35.1	14.6	40.9 [d]	[19a]
e	C ₆ H ₅	CH ₃	<i>i</i> -C ₄ H ₉	<i>meso</i>	156	30.1	40.5	18.2	26.3 [d]	[35]
f	C ₆ H ₅	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅		134	25.4	44.7	33.6	37.1 [d]	[34]
g	4- <i>t</i> -BuC ₆ H ₄	C ₂ H ₅	<i>n</i> -C ₃ H ₇	<i>meso</i> /D,L	130	27.7	37.8	17.6	36.5 [d]	[35]
h	C ₆ H ₅	<i>n</i> -C ₃ H ₇	<i>n</i> -C ₃ H ₇		119	27.5	34.9	13.0	35.8 [d]	[1, 36]
i	C ₆ H ₅	<i>n</i> -C ₄ H ₉	<i>n</i> -C ₄ H ₉		118	25.7	38.5	22.4	34.6 [d]	[35]
<i>Andere Kohlenwasserstoffe</i> [g]										
(17)	H	H			502	63.9	74.6	18.9	7.4	[37]
(18)	CH ₃	H			426	55.8	64.4	15.0	13.9	[37]
(19)	CH ₃	CH ₃			350	48.8	58.9	17.8	21.6	[37]
(20)	H	<i>t</i> -C ₄ H ₉			243	38.6	47.3	15.1	37.1	[38]
(21)	CH ₃	<i>i</i> -C ₃ H ₇			258	40.1	48.3	14.3	40.1	[39]

[a] $H_{sp} = \Delta H_f^0(\text{gas}) - \Delta H_f^0$. Wenn nicht anders vermerkt, wurde die Bildungsenthalpie $\Delta H_f^0(\text{gas})$ mit dem Kraftfeld MM2 [22] errechnet (Rechenprogramm STRAIN 65 [27a]). Der spezifische Bezugswert ΔH_f^0 wurde aus Gruppeninkrementen erhalten [40]. Korrekturinkremente [22] für freie Rotationen um C–C-Bindungen wurden bei (13a–c), (14b–f, h, i) und (17) addiert. [b] Gasphase. [c] Angenommener Wert (siehe [25] und [26]). [d] $\Delta H_f^0(\text{gas})$ errechnet mit dem Kraftfeld Allinger (71), ergänzt mit Phenylparametern SET B von Mislow [31] (siehe [26]). [e] Werte der nicht-chlorsubstituierten Verbindungen (15d) und (15e). [f] Durch Verbrennungskalorimetrie bestimmter Wert (siehe [26]). [g] Bei der Thermolyse wird die C–t-Bu-Bindung gespalten. Bei mehreren gleichwertigen Bindungen wurden die kinetischen Daten statistisch korrigiert.

Die Ergebnisse der kinetischen Messungen finden sich in Tabelle 1. Da nur Geschwindigkeitskonstanten verglichen werden können, die für gleiche Temperaturen gelten, die Reaktionstemperaturen sich aber extrem unterscheiden, sind in Tabelle 1 die nach Eyring erhaltenen Aktivierungsparameter angegeben. In den meisten Fällen wurden sie aus 5–7 Meßwerten der Geschwindigkeitskonstanten berechnet, die über einen Bereich von 50 °C bestimmt wurden. Einen anschaulichen Vergleich der thermischen Stabilität der Kohlenwasser-

stoffe ermöglichen die Temperaturen, bei denen die Halbwertszeit $\tau_{1/2} = 1$ h ist. Die Anwendung des Exner-Tests zeigte, daß zumindest innerhalb der Reihen vergleichbarer Verbindungen isokinetische oder sogar isentropische Beziehungen bestehen. Deshalb können die Zusammenhänge zwischen Struktur und Aktivität anhand der präzise bestimmbaren freien Aktivierungsenthalpien ΔG^+ oder der damit linear verbundenen Temperaturen für die Halbwertszeit $\tau_{1/2} = 1$ h diskutiert werden^[23, 26, 37].

Die qualitative Sichtung der kinetischen Ergebnisse in Tabelle 1 bestätigt den Befund von Ziegler^[1]: Die thermische Stabilität der zentralen C—C-Bindung in substituierten Ethanen wird nicht nur durch radikalstabilisierende α -Phenylsubstituenten verringert, sondern insbesondere durch steigende Größe der Alkylseitenketten. Diese sterische Beschleunigung der homolytischen Bindungsdissoziation wird besonders an der Thermolyse von 3,4-Di-*tert*-butyl-2,2,5,5-tetramethylhexan („Tetra-*tert*-butylethan“) (13f)^[27] deutlich. Die Labilität [$T(\tau_{1/2} = 1 \text{ h}) = 140^\circ\text{C}$] kann nicht auf radikalstabilisierenden Effekten beruhen, weil (13f) in einfache *sec*-Alkylradikale^[5,43] zerfällt. Die C—C-Bindung von (13f) wird allein durch sterische Beschleunigung mit etwa gleicher Geschwindigkeit gespalten wie die O—O-Bindung in Di-*tert*-butylperoxid ($\Delta H^\ddagger = 37 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$, $\Delta S^\ddagger = 12 \text{ cal}\cdot\text{mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ in Cyclohexen)^[42].

Die sterische Beschleunigung erkennt man auch daran, daß die cyclohexylsubstituierten Verbindungen (13d, e)^[25] bei fast gleicher Temperatur wie die entsprechenden phenylsubstituierten Verbindungen (15d, e)^[26] mit einer Halbwertszeit von 1 h thermolysieren, obwohl (15d, e) dabei Radikale vom Benzyltyp ergeben. Schließlich fällt auf, daß die Stabilität der Diastereomere (13d) und (13e)^[25], (15d) und (15e)^[26] sowie (15f) und (15g)^[32,33] jeweils erstaunlich verschieden ist. Da bei der Thermolyse der diastereomeren Kohlenwasserstoffe die gleichen Radikale entstehen, müssen sich die Bildungsenthalpien der diastereomeren Kohlenwasserstoffe selbst stark unterscheiden. Dies ist offenbar dann der Fall, wenn C₁—C₂-Ethane an beiden C-Atomen mit *tert*-Butylgruppen substituiert sind. Eine Erklärung dafür fanden wir in der besonderen Konformation dieser Ethane (siehe Abschnitt 3.2).

Auch der Befund, daß sich die Thermolysekonstanten der symmetrischen Verbindungen vom Typ (13)–(16) jeweils gut mit sterischen Substituentenkonstanten E_s^\ddagger oder $\mathcal{S}_r^{[9d]}$ korrelieren ließen^[11, 12, 23, 26, 28, 29], weist darauf hin, daß innerhalb jeder dieser Reihen die unterschiedliche Spannung der Kohlenwasserstoffe im Grundzustand für die Reaktivität entscheidend ist.

2.1. Thermische Stabilität und Spannungsenthalpie

Um die sterische Beschleunigung beim Zerfall der Kohlenwasserstoffe (11)–(21) (siehe Tabelle 1) quantitativ analysieren zu können, errechneten wir die Spannungsenthalpien H_{sp} dieser Verbindungen im Grundzustand. H_{sp} entspricht definitionsgemäß der Differenz der Standardbildungsenthalpie für die Gasphase $\Delta H_f^0(\text{gas})$ und der „Normalbildungsenthalpie“ ΔH_f^N die aus Gruppeninkrementen erhalten wird^[40] und für ein als spannungsfrei angesehenes Molekül gilt. Die Bildungsenthalpien der Kohlenwasserstoffe errechneten wir mit dem empirischen Kraftfeldverfahren^[44], das auch exakte Voraussagen über die Struktur ermöglicht (s. u.).

Da die verfügbaren Kraftfelder nicht für hochgespannte Verbindungen parametrisiert sind^[44], mußte ihre Verlässlichkeit für diese Verbindungen anhand experimenteller Daten geprüft werden. Dies geschah durch Vergleich der berechneten Strukturdaten mit Ergebnissen der Röntgen-Strukturanalyse (siehe Abschnitt 3); darüber hinaus bestimmten wir für einige der am stärksten gespannten Verbindungen die Bildungsenthalpie aus experimentellen thermochemischen Daten, und zwar Verbrennungswärmen, Schmelzwärmen

und Verdampfungswärmen^[25, 27, 30]. Die aus den experimentell bestimmten Bildungsenthalpien ermittelten Spannungsenthalpien H_{sp} stimmten für die am höchsten gespannten Verbindungen 3,4-Di-*tert*-butyl-2,2,5,5-tetramethylhexan (13f) (exp. $H_{sp} = 57 \pm 4 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$)^[45] und 3,4-Dicyclohexyl-3,4-dimethylhexan (14m) (exp. $H_{sp} = 35 \pm 0.5$

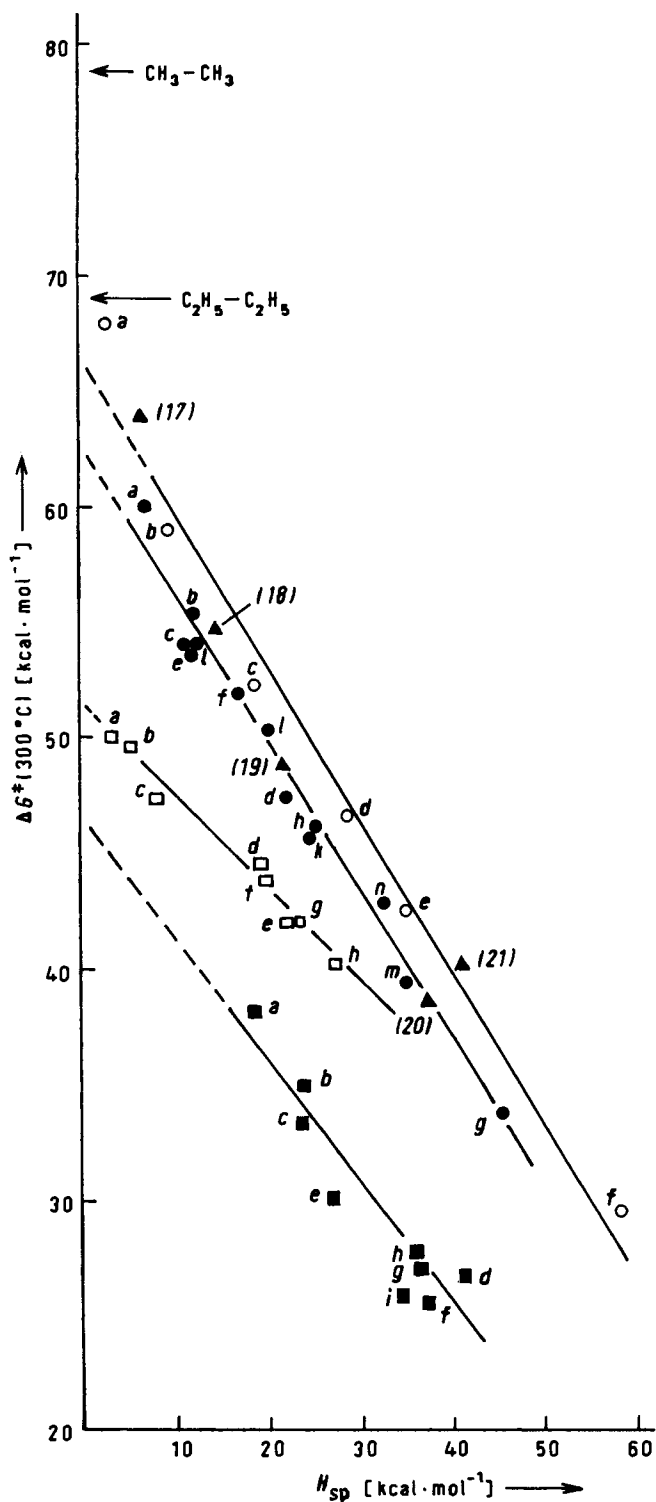


Abb. 1. Zusammenhang zwischen freien Aktivierungsenthalpien ΔG^\ddagger (300 °C) der Thermolyse und Spannungsenthalpien $H_{sp} = \Delta H_f^0(\text{gas}) - \Delta H_f^N$ [40] der Kohlenwasserstoffe (13)–(21) (siehe Tabelle 1).

- (13a–f): $\Delta G^\ddagger = 66.5 (\pm 1.6) - 0.67 (\pm 0.05) H_{sp} \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$
- (14a–n): $\Delta G^\ddagger = 62.4 (\pm 0.7) - 0.64 (\pm 0.03) H_{sp} \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$
- (15a–h): $\Delta G^\ddagger = 51.4 (\pm 0.4) - 0.40 (\pm 0.02) H_{sp} \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$
- (16a–i): $\Delta G^\ddagger = 46.2 (\pm 2.4) - 0.52 (\pm 0.07) H_{sp} \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$
- ▲ (17)–(21) (Standardabweichung in Klammern).

$\text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$)^[30] ausgezeichnet mit den Werten überein, die man mit dem Kraftfeld MM2^[22] von Allinger errechnet (siehe Tabelle 1).

Weil andere Kraftfelder die hohe Übereinstimmung nicht ganz erreichen, verwenden wir für die Alkane (13), (14) und (17)–(21) die MM2-Werte. Für aromatische Kohlenwasserstoffe ist dieses Kraftfeld^[22] noch nicht parametrisiert; deshalb bedienen wir uns für die phenylsubstituierten Verbindungen (15) und (16) des älteren Kraftfeldes Allinger (71)^[44, 46] mit Phenylparametern (SET B) von Andose und Mislow^[31]. Diese Wahl der Kraftfelder wird auch durch die Strukturdaten (siehe Abschnitt 3) voll gerechtfertigt.

Läßt sich nun bei den Kohlenwasserstoffen eine Beziehung zwischen Spannungsenthalpien und thermischer Stabilität herstellen? Trägt man ΔG^\ddagger (300 °C) der Thermolyse von (13)–(16) gegen die Spannungsenthalpie H_{sp} dieser Verbindungen auf, so ergibt sich für jeden der vier Verbindungstypen ein weitgehend linearer Zusammenhang (siehe Abb. 1) mit erstaunlich geringer Streubreite. Die Steigungen der Korrelationsgeraden ermöglichen Rückschlüsse auf die Empfindlichkeit der Zerfallsgeschwindigkeit von Verbindungen einer Klasse gegenüber wachsender Spannung im Grundzustand. Die Abstände zwischen den Geraden weisen auf radikalstabilisierende Substituenteneinflüsse im Übergangszustand der Reaktion hin^[47].

Die Korrelationsgeraden der C_t-C_t -Reihe (13) und der C_q-C_q -Reihe (14) haben gleiche Steigung, unterscheiden sich aber im Achsenabschnitt um etwa $4 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$. Diese Differenz wurde früher bei Verwendung von Rechenergebnissen, die mit dem Engler-Schleyer-Kraftfeld erhalten wurden^[37], nicht festgestellt. Experimentelle Daten belegen, daß dieses ältere Kraftfeld in der C_q-C_q -Reihe überhöhte Spannungsenthalpien ergibt^[30]. Weil aus (13) *sec*- und aus (14) *tert*-Alkylradikale gebildet werden, ist die kleine Differenz im Achsenabschnitt nun in Einklang mit der Erwartung^[5, 43] unterschiedlicher Bindungsstärke am tertiären und quartären C-Atom. Andererseits zeigt Abbildung 1, daß für (13) und (14) diese linearen Beziehungen für Verbindungen sehr kleiner Spannungsenergie zusammenbrechen, wodurch die Extrapolation zum Achsenabschnitt etwas fragwürdig wird. Die Punkte der Verbindungen (13a) und (14a) liegen deutlich über den Korrelationsgeraden. Es handelt sich hier allerdings ausnahmsweise um Werte, die in der Gasphase gemessen wurden.

Der Trend zu höherer Stabilität als sie allein durch die Spannungsenthalpie zu verstehen ist, zeigt sich besonders deutlich, wenn auch Ethan (11) und Butan (12) in die Betrachtung einbezogen werden. Die hohe Stabilität ihrer C—C-Bindungen ist bisher noch nicht befriedigend erklärt worden; sie kann nur teilweise auf einer geringeren elektronischen Stabilisierung der entstehenden Methyl- bzw. Ethylradikale beruhen. Es dürfte sich ebenfalls um ein Grundzustandsphänomen handeln^[5, 11, 12, 43, 48]. Diese leichten Abweichungen stellen aber nicht die gesamte Korrelation in Frage, die andererseits sicher nicht streng linear sein muß. Deshalb lassen sich noch weitere Erkenntnisse ableiten: Aus den Achsenabschnitten bei $\Delta G^\ddagger = 63$ bzw. $66 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ erhält man Bindungsdissoziationsenthalpien $H_D = 71.6$ [C_q-C_q -Alkane (14)] bzw. 74.6 [C_t-C_t -Alkane (13)] für die ungespannten Prototypen, durchaus in Einklang mit den Erwartungen^[49]. Besonders eindrucksvoll ist, daß sich auch die Thermolyse-
daten der Alkane (17)–(21) im allgemeinen zwanglos in Ab-

bildung 1 einordnen lassen. Dabei mußte die freie Aktivierungsenthalpie der Thermolyse für die Anzahl gleichartiger Bindungen statistisch korrigiert und der Bindungstyp berücksichtigt werden [C_q-C_q : (19), (21); C_q-C_t : (18), (20); C_q-C_s : (17) (s = sekundär)].

Besonderes Interesse verdient, daß die Korrelationsgeraden sowohl für C_t-C_t als auch für C_q-C_q -Alkane eine Steigung von ca. 0.65 haben. Eine Erhöhung der Grundzustandsspannung wirkt sich demnach nur zu etwa 65% in einer Erniedrigung der Aktivierungsenthalpie der C—C-Spaltung aus; etwa 35% Restspannung müssen im Übergangszustand der Thermolyse erhalten bleiben. Es ist interessant, daß diese Regel offenbar unabhängig von der Gesamtspannung der Verbindungen gilt. Nach dem Prinzip der mikroskopischen Reversibilität müßte auch im Übergangszustand der Rekombination von zwei Alkylradikalen demnach bereits eine Spannung auftreten, die etwa 35% der Spannung der Dimere entspricht. Wenn man annimmt, daß Alkylradikale selbst ungespannt oder wesentlich weniger gespannt sind als die Dimere^[27, 28], so erhält man das Reaktionsdiagramm in Abbildung 2.

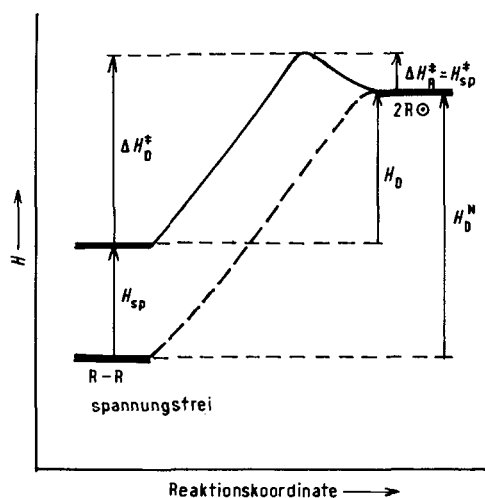
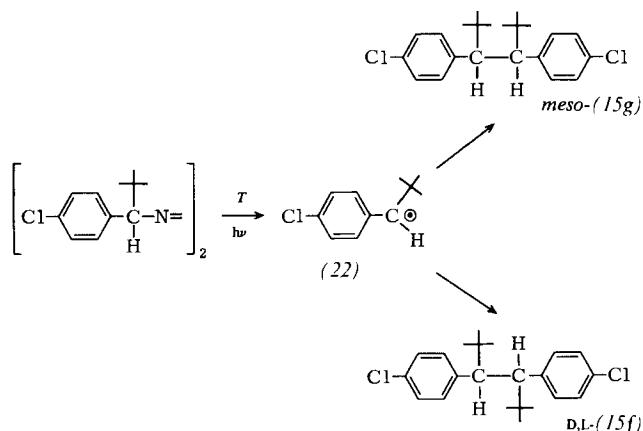


Abb. 2. Reaktionsdiagramm der thermischen C—C-Spaltung.

Die Dissoziationsenthalpie H_D^N der ungespannten Verbindung, die Spannungsenthalpie H_{sp} sowie ΔH_R^\ddagger sind experimentell oder rechnerisch zugänglich. Durch Differenzbildung erhält man ΔH_R^\ddagger , die Aktivierungsenthalpie der Rekombination der Radikale R^\odot , sowie H_D , die thermodynamische Bindungsenthalpie. ΔH_R^\ddagger verringert sich natürlich um eine eventuell vorhandene restliche Spannungsenthalpie der Radikale selbst^[27, 28].

Im Gegensatz zu kleinen Alkylradikalen, deren Rekombinationsgeschwindigkeit diffusionskontrolliert ist^[32, 50], sollten sperrige Radikale demnach zur Dimerisation eine Aktivierungsschwelle überwinden müssen. Dies ist mit der nicht feststellbaren Dimerisation der sperrigen Radikale (6)–(10) in Einklang. Derzeit wird versucht, die Rekombinationsgeschwindigkeit geeigneter mittelgroßer Radikale ESR-spektroskopisch zu messen^[51]. Zur unabhängigen Prüfung dieser Fragen sollten sich auch die Diastereomerenpaare (13d, e), (15d, e) und (15f, g) eignen, deren unterschiedliche Thermolysegeschwindigkeiten durch unterschiedliche Spannungsenthalpien verursacht sind. Nach Abbildung 2 erwartet man, daß die Bildung der *meso*- und der *D,L*-Diastereomere durch Radikalrekombination über unterschiedliche Aktivierungs-

barrieren verläuft. Die Diastereomere sollten daher nicht, wie bei Rekombinationen kleinerer Radikale üblich, im Verhältnis 1:1 entstehen. Die Feststellung, daß 1-*p*-Chlorphenyl-neopentyl-Radikale (22) bei der Dimerisation bevorzugt das stabilere D,L-Dimer (15f) vor (15g) bilden, schien in Einklang mit einer Aktivierungsbarriere der Dimerisation der Radikale zu sein^[32].



Das Ausbeuteverhältnis (15f):(15g)=1.66 wurde aber unabhängig von der Temperatur zwischen -30 und $+140^\circ\text{C}$ gefunden^[33]. Es kann sich daher nicht um einen Effekt handeln, der durch die unterschiedlichen Aktivierungsenthalpien der Dimerisation zu den beiden verschieden stark gespannten Diastereomeren verursacht wird. Zur Deutung der Diastereoselektivität müssen daher andere Modelle geprüft werden^[52].

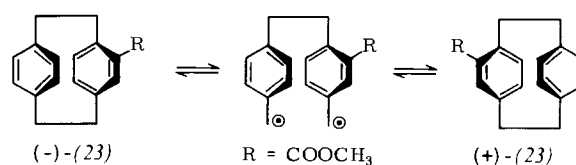
2.2. Einfluß von Phenylsubstituenten

Die Korrelationsgeraden der phenylsubstituierten Verbindungen (15) und (16) (Abb. 1) ähneln in vieler Hinsicht denen für die Alkane (13) und (14). So unterscheiden sich die Korrelationsgeraden für (15) ($\text{C}_1\cdots\text{C}_1$ -Reihe) und (16) ($\text{C}_q\cdots\text{C}_q$ -Reihe) im Achsenabschnitt ebenfalls um etwa $4 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$; die Steigungen (0.40 bzw. 0.52) sind allerdings signifikant kleiner als bei den Korrelationsgeraden der Alkane (0.67 bzw. 0.64). Sicher spielt dabei eine wichtige Rolle, daß bei der Thermolyse von (15) und (16) resonanzstabilisierte α -substituierte Benzylradikale entstehen. Dies ist auch der Grund, warum die Korrelationsgeraden der phenylsubstituierten Verbindungen (15) und (16) in Abbildung 1 tiefer liegen als die der Alkane (13) und (14). ΔG^\ddagger wird durch die im Übergangszustand wirksame Resonanzenergie der entstehenden Radikale erniedrigt. Diese läßt sich aus Abbildung 1 sogar abschätzen. Nach dem Obengesagten kann man aber nur bei der Thermolyse ungespannter Kohlenwasserstoffe sicher sein, daß der Übergangszustand energetisch auf dem Niveau der entstehenden Radikale liegt (siehe Abb. 2). Bei der Dissoziation gespannter Kohlenwasserstoffe sollte der Übergangszustand vor der vollständigen Dissoziation erreicht werden (siehe Abb. 2), so daß auch nicht die volle Benzylresonanz auf den Übergangszustand stabilisierend wirken kann. Daher vergleichen wir zur Abschätzung der Benzylmesomerie der Radikale den Achsenabschnitt ($H_{sp}=0$) der Korrelationsgeraden für die Alkane und die entsprechenden Phenylderivate. Für die $\text{C}_1\cdots\text{C}_1$ -Reihe [(13) und (15)] ergibt sich als Differenz $\Delta\Delta G_0^\ddagger = 15.1 (\pm 1.7)$

$\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$, für die $\text{C}_q\cdots\text{C}_q$ -Reihe [(14) und (16)] $\Delta\Delta G_0^\ddagger = 16.2 (\pm 2.5) \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$. Dabei ist allerdings zu berücksichtigen, daß für die Alkane (13) und (14) und die Phenylderivate (15) und (16) zwei verschiedene Kraftfelder verwendet wurden. Die hierdurch bedingte Unsicherheit ist sicher nicht groß, weil auch bei Verwendung des Engler-Schleyer-Kraftfeldes^[53] für (13) eine Differenz der Achsenabschnitte von (13) und (15) von $16 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ gefunden wurde^[26]. Hieraus ergibt sich eine Resonanzenergie von ca. $8 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ pro Benzylradikal, in guter Übereinstimmung mit dem neuesten Literaturwert ($10 \pm 2 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ ^[54]). Die qualitative Abschätzung der thermischen Stabilität von Kohlenwasserstoffen aus der Radikalstabilisierung und der Grundzustandsspannung, wie sie von Ziegler vorgenommen wurde, hat damit eine *quantitative Basis* erhalten.

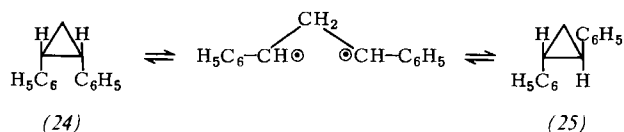
Daß die Korrelationsgeraden der Phenylderivate in Abbildung 1 kleinere Steigungen als die Korrelationsgeraden der entsprechenden Alkane haben, wird vermutlich durch die Resonanzenergie der entstehenden Radikale verursacht. Mit steigender Spannung der Kohlenwasserstoffe wird der Übergangszustand der Thermolyse früher auf der Reaktionskoordinate erreicht (siehe Abb. 2), d. h. bei nicht vollständiger Bindungsspaltung und daher auch nur partieller Freisetzung der Delokalisierungsenergie der Benzylradikale. Der Abstand zwischen den Korrelationsgeraden der Alkane und der Phenylderivate sollte daher im Bereich höherer Spannung H_{sp} abnehmen; dies wird auch beobachtet. Aus dem Befund, daß der Effekt in der $\text{C}_q\cdots\text{C}_q$ -Reihe kleiner ist als in der $\text{C}_1\cdots\text{C}_1$ -Reihe, möchten wir keine Schlußfolgerungen ziehen, bevor nicht die Spannungsenthalpien der phenylsubstituierten Verbindungen mit dem Kraftfeld MM2 berechnet sind und insbesondere dieses Kraftfeld auch in dieser Reihe durch experimentelle thermochemische Daten geprüft wurde.

Die hier beschriebenen Befunde zur Abgrenzung sterischer und elektronischer Effekte haben den Einblick in die Gesetzmäßigkeiten der $\text{C}\cdots\text{C}$ -Bindungsspaltung wesentlich vertieft und zum Studium der Umkehrreaktion – der Radikalrekombination unter Bildung gespannter Kohlenwasserstoffe – angeregt. Die Ergebnisse besitzen aber auch empirisch zur Voraussage der thermischen Stabilität von Kohlenwasserstoffen Bedeutung. Durch einfache Kraftfeldrechnungen sind aus Abbildung 1 Voraussagen mit beachtlicher Präzision möglich. Die Feststellung, daß auch die Thermolysegeschwindigkeit der „nichtsymmetrischen“ Verbindungen (17)–(21) den Erwartungen entspricht, ist dabei besonders wichtig. Darüber hinaus ist es bemerkenswert, daß offenbar auch homolytische Spaltungsreaktionen, die mit der Aufhebung von Ringspannung – und nicht von F-Strain^[8] wie in unseren Beispielen – verbunden sind, qualitativ mit den Korrelationen in Abbildung 1 in Einklang sind. So lassen sich ΔG^\ddagger und H_{sp} für die über Homolyse-Rekombination formulierte Racemisierung von (–)-Methyl-[2.2]paracyclophan-4-carboxylat (–)-(23) ($\Delta G^\ddagger \approx 38 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$; $H_{sp} = 31.3$



$\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$)^[55] auf der Korrelationsgerade der Verbindungskategorie (15) in Abbildung 1 eintragen. Das gleiche gilt für

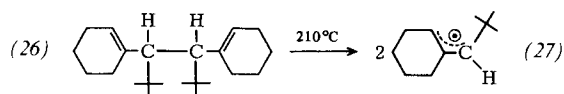
ΔG^\ddagger und H_{sp} der *cis-trans*-Isomerisierung von *cis*-1,2-Diphenyl-cyclopropan (24) [ΔG^\ddagger (300 °C) = 38.4 kcal·mol⁻¹]^[56] oder der Racemisierung der optisch aktiven *trans*-Verbindung (25) [ΔG^\ddagger (300 °C) = 40.2 kcal·mol⁻¹]^[57], wenn man eine Ringspannung von ca. 27 kcal·mol⁻¹^[58] zugrundelegt.



Weniger gut, aber immer noch in dem nach Abbildung 1 erwarteten Bereich, liegen die Aktivierungsenergien der Ringöffnung von Cyclopropan [ΔG^\ddagger = 56.4 kcal·mol⁻¹]^[59], Methylcyclopropan [ΔG^\ddagger = 54.5 kcal·mol⁻¹]^[60] und 1,2-Dialkylcyclopropanen [ΔG^\ddagger = 53–54 kcal·mol⁻¹]^[61] für 27 kcal·mol⁻¹ Spannungsenthalpie^[58] sowie von Cyclobutan [ΔG^\ddagger = 56 kcal·mol⁻¹]^[62] und Methylcyclobutanen [ΔG^\ddagger = 55 kcal·mol⁻¹]^[63] bei ca. 26 kcal·mol⁻¹ Spannungsenthalpie^[58] (T jeweils 300 °C).

2.3. Weitere Substituenteneffekte

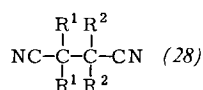
Auch die stabilisierende Wirkung anderer Substituenten als der Phenylgruppen auf ein benachbartes Radikalzentrum und damit die thermische Stabilität substituierter Alkane sollte sich auf dem hier für die Kohlenwasserstoffe beschriebenen Weg prüfen lassen. Orientierende Versuche mit der ersten α -Vinyl-substituierten Verbindung *meso*-3,4-Di-(1-cyclohexenyl)-2,2,5,5-tetramethylhexan (26)^[64] zeigten, daß auch die Allylmesomerie der bei der Thermolyse entstehenden Radikale (27) die thermische Stabilität verringert ($\tau_{1/2}$ = 1 h bei 210 °C)^[64].



Die weitere Untersuchung dieser Verbindungen verdient vor allem deshalb Interesse, weil sie sich prinzipiell auch zur Cope-Umlagerung eignen. Lassen sich die beiden Reaktionsmöglichkeiten voneinander unterscheiden?

Mehr kinetische Daten sind in der Reihe der tetraalkylierten Bernsteinsäuredinitrile (28)^[65] bekannt (siehe Tabelle 2).

Tabelle 2. Thermische Stabilität tetraalkylierter Bernsteinsäuredinitrile (28) [65].



Nr.	R ¹	R ²	T ($\tau_{1/2}$ = 1 h) [°C]	ΔG^\ddagger (300 °C) [kcal·mol ⁻¹]	ΔH^\ddagger [kcal·mol ⁻¹]	ΔS^\ddagger [cal·mol ⁻¹ K ⁻¹]	H_{sp} [a] [kcal·mol ⁻¹]
a	CH ₃	CH ₃	367	49.4	50.8	2.4	6.9
b	CH ₃	C ₂ H ₅	332	46.8	51.7	8.5	12.3
c	CH ₃	<i>n</i> -C ₃ H ₇	325	46.3	54.2	13.8	11.8
d	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	297	43.7	52.4	15.2	20.2
e	CH ₃	<i>i</i> -C ₃ H ₇	270	41.3	47.0	9.9	22.4
f	<i>i</i> -C ₄ H ₉	<i>i</i> -C ₄ H ₉	209	36.1	40.7	8.0	34.4

[a] Spannungsenthalpie des entsprechenden Kohlenwasserstoffs (CH₃ statt CN) mit Kraftfeld MM2 berechnet; siehe Tabelle 1, Fußnote [a].

Da Spannungsenthalpien für diese Nitrile noch nicht experimentell bestimmt wurden und auch mit den verfügbaren Kraftfeldern noch nicht berechnet werden können^[44], wurde in Tabelle 2 für jede Verbindung die Spannungsenthalpie H_{sp} aufgeführt, die sich mit dem Kraftfeld MM2^[22] für den entsprechenden Kohlenwasserstoff (CN \triangleq CH₃) errechnet. In Abbildung 3 erkennt man, daß wieder eine ausgezeichnete lineare Beziehung zwischen der Stabilität und dieser Spannungsenthalpie besteht, die der Gleichung

$$\Delta G^\ddagger (300^\circ\text{C}) = 52.5 (\pm 0.5) - 0.48 (\pm 0.03) H_{sp}$$

gehört.

Die Differenz zwischen dem Achsenabschnitt dieser Geraden (52.5 kcal·mol⁻¹) und dem der C_q—C_q-Alkane (14) in Abbildung 1 (62.4 kcal·mol⁻¹) wird durch die Resonanz-

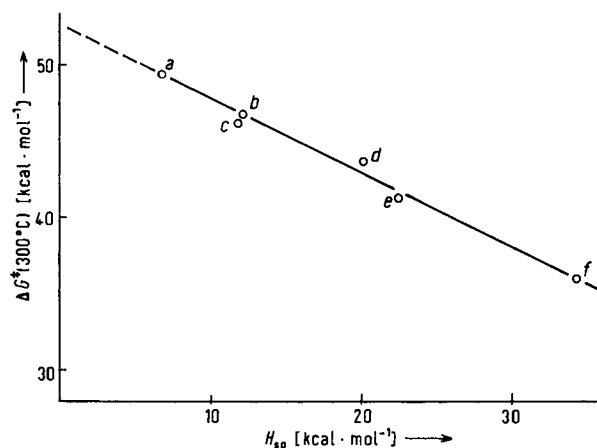


Abb. 3. Beziehung zwischen der freien Aktivierungsenthalpie ΔG^\ddagger (300 °C) der Thermolyse tetraalkylierter Bernsteinsäuredinitrile (28) aus Tabelle 2 und den mit dem Kraftfeld MM2 [22] berechneten Spannungsenthalpien H_{sp} der Kohlenwasserstoffe H₃C—CR¹R²—CR¹R²—CH₃.

energie der α -Cyanalkylradikale verursacht. Mit der Einschränkung, daß die Spannungsenthalpie H_{sp} der Bernsteinsäuredinitrile nur modellmäßig (berechnet für CN \triangleq CH₃) bekannt ist, ergibt sich für die Resonanzstabilisierung von α -Cyanalkylradikalen 5 kcal·mol⁻¹. Dieser Wert stimmt unerwartet gut mit den Literaturwerten (5–7 kcal·mol⁻¹) überein^[66,67].

Die weitere Absicherung dieser Schlußfolgerung durch thermochemische Messungen muß zeigen, ob sich das hier

entwickelte Verfahren generell zur quantitativen Interpretation und Voraussage der thermischen Stabilität anderer substituierter Kohlenstoffskelette und zur Abschätzung von Resonanzenergien α -substituierter Alkylradikale eignet.

3. Struktur und Spannung hochverzweigter Kohlenwasserstoffe

Es war zu erwarten, daß Spannungsenthalpien bis zu 57 kcal·mol⁻¹, wie sie bei den Verbindungen in Tabelle 1 gefunden wurden, auch Konsequenzen für die Strukturen dieser Verbindungen haben. Wie wirkt sich die Verringerung der Dissoziationsenthalpien auf die Bindungslänge aus? Wieweit weichen die Kohlenwasserstoffe dem sterischen Druck durch Winkeldeformation aus? Welche Folgen ergeben sich für die Konformation? Zur Beantwortung dieser Fragen haben H. J. Lindner et al. und W. Littke et al. Röntgen-Strukturanalysen typischer C_T-C_T-Verbindungen [(13c)^[24], (13d, e)^[25], (15d, e)^[68]] und C_q-C_q-Verbindungen [(14m)^[30], (16i)^[69]] durchgeführt. Die Übertragbarkeit der gefundenen Konformationen auf den gelösten Zustand wurde durch NMR-Untersuchungen belegt. Tabelle 3 enthält die Strukturdaten dieser Ethane sowie die der Literatur entnommenen Strukturdaten für (13a)^[70] und (14a)^[70], die in der Gasphase durch Elektronenbeugung bestimmt wurden. Den experimentell erhaltenen Strukturdaten sind die mit dem Kraftfeld MM2 errechneten Werte gegenübergestellt. Der Vergleich muß zeigen, ob das Rechenverfahren verlässliche Voraussagen auch für solche Strukturen ermöglicht, die außerhalb des durch einfachere Testverbindungen abgesteckten Parametrisierungsbereiches des jeweiligen Kraftfeldes liegen^[44]. Die Anwendung des MM2-Kraftfeldes^[22] auf hochverzweigte Alkane wird durch die recht präzise Über-

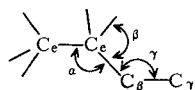
einstimmung von Experiment und Rechnung in Tabelle 3 ebenso gerechtfertigt wie durch den oben diskutierten Vergleich experimenteller Bildungsenthalpien mit Rechenwerten^[71]. Die weniger verlässlichen Rechenergebnisse des älteren Allinger-Kraftfeldes^[31, 44, 46], auf das bei den Diphenylethanen (15) und (16) zurückgegriffen werden mußte, geben mit Sicherheit wenigstens den Trend der durch Spannung hervorgerufenen Deformationen der Moleküle richtig wieder [vgl. (15d, e) und (16i) in Tabelle 3].

Die Daten in Tabelle 3 und weitere Strukturdaten zeigen, daß sich der sterische Druck der Substituenten in den Kohlenwasserstoffen auf viele interne Koordinaten verteilt. Die Spannung führt nicht nur zur Dehnung der zentralen C-C-Bindungen, sondern auch benachbarte Bindungen werden verlängert und insbesondere werden Bindungswinkel stark verändert. Die Analyse aller Strukturparameter der Kohlenwasserstoffe (13)-(21), die durch die Kraftfeldrechnungen zugänglich sind, läßt zwei allgemeine Regeln für den Zusammenhang zwischen Spannung und Struktur erkennen:

1. Deformationen von Bindungswinkeln und -längen finden vor allem an den C-Atomen der schwächsten, d. h. der am höchsten substituierten Bindung (C_e) statt und weniger ausgeprägt an den dazu benachbarten C-Atomen (C_β).
2. Hochverzweigte Alkane weichen den van-der-Waals-Abstoßungen bevorzugt durch Aufweitung von CCC-Winkeln bei gleichzeitiger Verkleinerung von HCH- oder HCC-Winkeln am selben Zentrum aus. Erst nachrangig werden Bindungen gedehnt.

Regel 2 ist verständlich, weil die Kraftkonstanten bei Winkeldeformation kleiner als bei Bindungsdehnung sind. Aus dieser Regel folgt auch, daß eine stärkere Aufweitung von CCC-Winkeln nur an sekundären (C₂) und tertiären Zentren (C₃) möglich ist, weil sie an quartären Zentren (C₄) mit der Kompression eines anderen CCC-Winkels verbunden wäre.

Tabelle 3. Experimentell erhaltene [a] und nach der EFF-Methode [b] berechnete Strukturparameter einiger hochsubstituierter Ethane (13)-(16) (e in C_e bedeutet Ethan).



	R ¹	R ²	R ³	Form	Methode [a, b]	Punkt- gruppe	d(C _e C _e) [pm]	d(C _e R ³) [pm]	x	α	β [°] [c]	γ
(13a)	CH ₃	CH ₃	H		EB [70] EFF-MM2	C ₂ C ₂	154.6 154.9	153.9 154.0	1	111.3 114.0	— 109.2	—
(13c)	c-C ₆ H ₁₁	c-C ₆ H ₁₁	H		R [24] EFF-MM2	C ₁ C ₂	157.7 158.1	156.1/158.0 156.6	1	112.1 111.9	115.2 115.0	117.5 114.0
(13d)	c-C ₆ H ₁₁	t-C ₄ H ₉	H	D _{3h}	R [25] EFF-MM2	C ₁ C ₂	158.9 158.0	156.2/154.8 157.5	2	113.9 115.9	119.5 119.4	120.9 119.3
(13e)	c-C ₆ H ₁₁	t-C ₄ H ₉	H	meso	R [25] EFF-MM2	C ₁ C ₁	160.2 158.4	158.9/159.4 158.4/157.9	2	123.5 123.8	117.7 119.8	121.3 118.2
(14a)	CH ₃	CH ₃	CH ₃		EB [70] EFF-MM2	D _{3h} D _{3h}	158.2 157.2	154.2 154.8	1	111.0 112.1	— 106.8	—
(14m)	CH ₃	C ₂ H ₅	c-C ₆ H ₁₁	meso	R [30] EFF-MM2	C _i C _i	162.6 163.0	160.2 159.2	3	112.1 112.3	110.5 110.6	117.5 117.4
(15d)	C ₆ H ₅	t-C ₄ H ₉	H	D _{3h}	R [68] EFF-AM	C ₁ C ₂	158.9 157.2	158.3/156.9 156.9	2	116.2 120.1	113.1 114.0	114.4 114.0
(15e)	C ₆ H ₅	t-C ₄ H ₉	H	meso	R [68] EFF-AM	C _i C _i	157.3 157.7	158.2 157.5	2	116.8 122.1	110.3 109.2	113.9 114.1
(16i)	C ₆ H ₅	n-C ₄ H ₉	n-C ₄ H ₉		R [69] EFF-AM	C _i C _i	163.8 159.5	158.2 157.5	3	111.9 114.5	109.8 108.6	119.1 124.9

[a] Experimentelle Strukturbestimmung durch Elektronenbeugung (EB) in der Gasphase oder Röntgen-Strukturanalyse (R) im Kristall. [b] Berechnungen für die Gasphase mit dem Allinger-MM2-Kraftfeld [22] (EFF-MM2) oder dem Allinger-Mislow-Kraftfeld [31, 46] (EFF-AM). [c] Jeweils maximaler Wert, zentrales C-Atom ist immer verbindig. Der Winkel γ entspricht dem Winkel β in Abb. 4.

3.1. Bindungswinkel und Bindungslängen

Um einen Überblick zu vermitteln, wurden in Abbildung 4 die größten CCC-Winkel α an den zentralen, bei der Thermolyse gespaltenen Bindungen der Kohlenwasserstoffe aus Tabelle 1 als volle Zeichen eingetragen. An quartären C-Atomen (●) ist α mit zwei Ausnahmen (14g, n) nur wenig aufgeweitet ($\alpha=112\text{--}114^\circ$). An tertiären C-Atomen (■) findet man bereits bei einer wenig gespannten Verbindung wie 2,3-Dimethylbutan (13a) mit $H_{sp}=2.7\text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ einen Wert von $\alpha=114^\circ$. Mit steigender Spannung erhöht sich α am tetrakoordinierten C-Atom der $C_1\text{--}C_1$ -Reihe sogar auf 120°

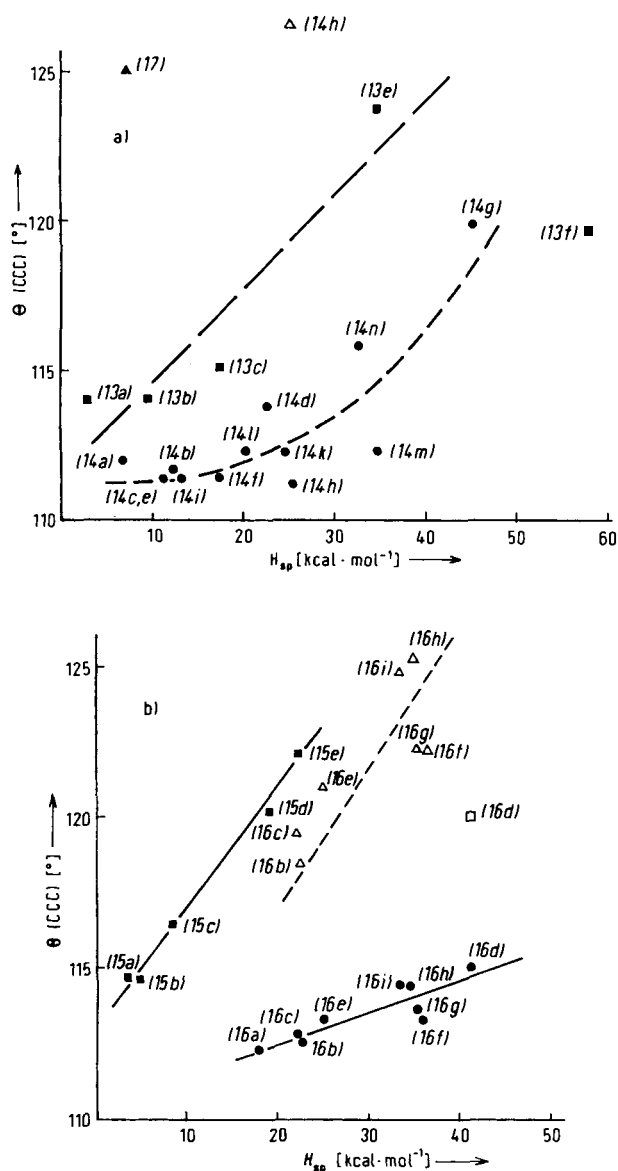
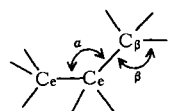


Abb. 4. CCC-Bindungswinkel a) in den Alkanen (13), (14) und (17) und b) in den Diphenylethanen (15) und (16), aufgetragen gegen die Spannungsenthalpie H_{sp} (siehe Tabelle 1). Die Werte in a) bzw. b) wurden mit dem Kraftfeld MM2 [22] bzw. dem Kraftfeld von Allinger-Mislow [31, 46] errechnet. Volle Zeichen: größter Winkel α an einem zentralen C_q -Atom; Offene Zeichen: Winkel β am benachbarten C_β -Atom. ● Winkel an einem quartären C-Atom; ■, □ Winkel an einem tertiären C-Atom; ▲, △ Winkel an einem sekundären C-Atom. Der Winkel β entspricht dem Winkel γ in Tabelle 3.

und darüber [vgl. (13e, f) und (15d, e)]. Die größte Aufweitung von α auf 125° findet man in 2,2,4,4-Tetramethylpentan (17) an einem sekundären C-Atom (▲) trotz der vergleichsweise geringen Spannungsenthalpie $H_{sp}=7\text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ dieser Verbindung.

Ein ähnliches Bild ergibt sich für die in Abbildung 4 als offene Zeichen eingetragenen Winkel β an β -C-Atomen zur zentralen Bindung. Diese Winkel sind durchweg am stärksten aufgeweitet, wenn es sich bei C_β um sekundäre oder tertiäre C-Atome handelt: In der Neopentylseitenkette von (14h) ($H_{sp}=25.3\text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$) beträgt β 126.5° ! Ob diese beträchtlichen Abweichungen vom Tetraederwinkel (109°) mit einer Umhybridisierung der C-Atome einhergehen oder ob gebogene Bindungen („bent bonds“^[72]) vorliegen, läßt sich noch nicht entscheiden^[73].

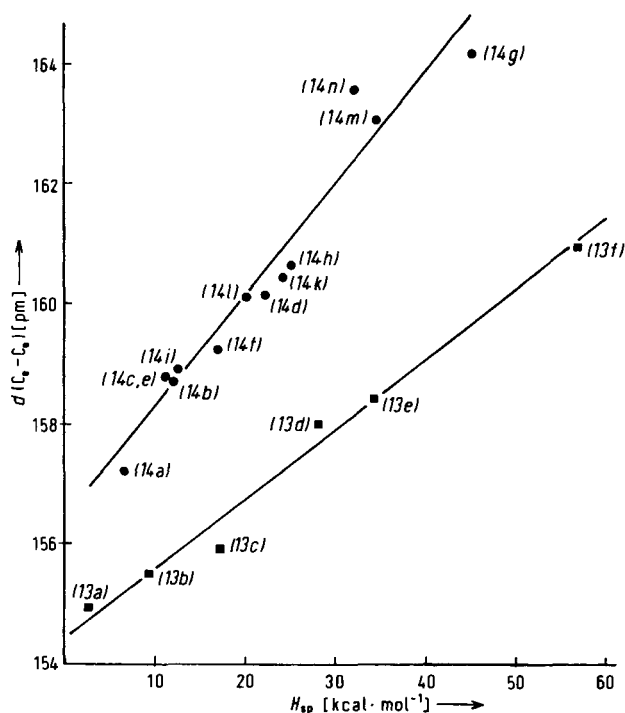


Abb. 5. Längen der zentralen C—C-Bindungen in den Alkanen (13) und (14), aufgetragen gegen die Spannungsenthalpie H_{sp} der Alkane (mit Kraftfeld MM2 berechnet) [22]. ■ $C_1\text{--}C_1$ -Reihe (13); ● $C_q\text{--}C_q$ -Reihe (14).

Die Moleküle weichen der Grundzustandsspannung aber auch durch Bindungsdehnung aus. Dies ist in Abbildung 5 zu erkennen, in der die Länge der zentralen schwachen C—C-Bindungen in (13) und (14) gegen die Spannungsenthalpien H_{sp} aufgetragen sind. Die $C_q\text{--}C_q$ -Alkane (14) (●) haben deutlich längere Bindungen als die $C_1\text{--}C_1$ -Alkane (13) (■). Weil in der $C_q\text{--}C_q$ -Reihe Winkeldeformationen an den zentralen C-Atomen kaum möglich sind, wird die zentrale C—C-Bindung auch mit steigender Spannung wesentlich stärker gedehnt als in der $C_1\text{--}C_1$ -Reihe. Dies äußert sich in der unterschiedlichen Steigung der beiden Geraden in Abbildung 5. Die Bindungen in (14n) (163.0 pm)^[30] und (14g) (164.1 pm) gehören zu den längsten bekannten C—C-Einfachbindungen in nicht cyclischen Kohlenstoffskeletten^[74]. Qualitativ ähnliche Beziehungen zwischen H_{sp} , Bindungswinkeln und Bindungslängen wie in Abbildung 4 und 5 findet man auch für die phenylsubstituierten Verbindungen (15) und (16)^[35, 68].

3.2. Konformationen

Die Aufweitung von Bindungswinkeln hat Konsequenzen für die Konformationen hochsubstituierter Ethane. An der zentralen C—C-Bindung liegen in der Regel im Energieminimum gestaffelte Konformationen mit Torsionswinkeln von 60° vor^[75]. Newman-Projektionen der Ethanbindung (siehe Abb. 6) zeigen, daß eine Vergrößerung der Bindungswinkel R¹CR² auch zu einer starken Veränderung der Torsionswinkel führt. Dies kann großen Einfluß auf Konformationsgleichgewichte haben^[76].

In der C_q—C_q-Reihe [(14) und (16)] findet man selbst bei gespannten Verbindungen nur geringe Änderungen der C_e—C_e—C_β- und der C_β—C_e—C_β-Winkel (siehe Abb. 4)^[28,35], d. h. die Verbindungen dieser Reihe haben normale gestaffelte Konformationen mit Torsionswinkeln zwischen 40 und 80°. Die Rotamere mit den größten Seitenketten in *anti*-Stellung besitzen ähnliche Energie wie solche mit *gauche*-ständigen Gruppen, mit Ausnahme des nur in *anti*-Konformation auftretenden Extremfalls (14g)^[28]. *meso*- und D,L-Diastereomere sind ebenfalls fast energiegleich ($\Delta\Delta H \leq 2$ kcal·mol⁻¹).

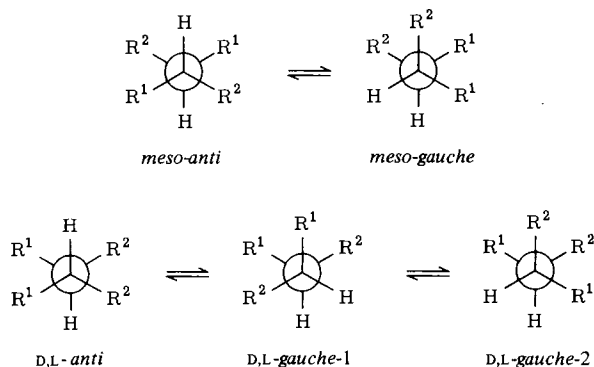


Abb. 6. Alternierende Konformationen der Ethanbindung in (13) und (15).

Völlig anders ist die konformative Situation in der Reihe der C_t—C_t-Alkane (13) wegen der häufig stark aufgeweiteten geminalen Bindungswinkel. Prinzipiell kann man alternierende (FB)₃-Konformere^[77] mit den H-Atomen in *anti*- oder in *gauche*-Stellung erwarten. Bei einer *meso*-Konfiguration (R¹ ≠ R²) sind dies die beiden Rotamere *meso-anti* und *meso-gauche*. Für die D,L-Konfiguration existieren eine *anti*- und zwei *gauche*-Konformationen (siehe Abb. 6). Bei normalen Torsionswinkeln würde man nach aller Erfahrung jeweils die *anti*-Rotamere für die stabilsten halten, weil sie nur zwei Wechselwirkungen zwischen Alkylgruppen aufweisen und nicht drei wie die *gauche*-Rotamere. Außerdem schreibt man gewöhnlich der *meso*-Form höhere Stabilität zu, weil in ihr die beiden größten Gruppen (R¹ oder R²) *anti*-ständig sind. Diese herkömmliche Vorstellung trifft in der C_t—C_t-Reihe (13) überhaupt nicht zu:

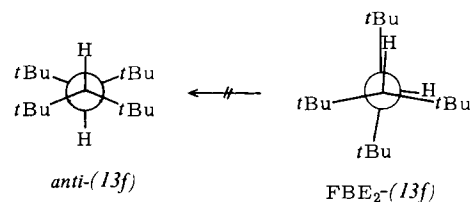
1. Alle Tetraalkylethane (13) bevorzugen die *gauche*- gegenüber der *anti*-Konformation. Die Energiedifferenz zwischen diesen beiden Konformationen beträgt bei 2,3-Dimethylbutan (13a) nur 0,1 kcal·mol⁻¹^[78], nimmt aber mit zunehmender Größe der Substituenten stark zu, wie es schematisch in Abbildung 7 dargestellt ist.
2. Wenn unterschiedliche Konfigurationen existieren (d. h. R¹ ≠ R²), so ist stets die D,L-Form stabiler als die *meso*-Form.

$\begin{array}{c} R^2 \quad R^2 \\ \quad \\ R^1 - CH - CH - R^1 \quad (13) \end{array}$			
$R^1 = CH_3$ $R^2 = CH_3$	CH_3 $t-C_4H_9$ <i>meso</i> D,L	$C-C_6H_{11}$ $t-C_6H_9$ <i>meso</i> D,L	$t-C_6H_9$ $t-C_6H_9$
		\rightleftharpoons (54.2) \rightleftharpoons (44.1) \blacksquare 34.5 \rightleftharpoons (29.4) \square 22.2 \blacksquare 19.3 \blacksquare 12.2	\rightleftharpoons (98.6) \rightleftharpoons (44.1) \blacksquare 28.1 \blacksquare 57.7
\blacksquare 2.7			

Abb. 7. Spannungsenthalpien H_{sp} [kcal·mol⁻¹] für mehrere Konformationen der C_t—C_t-Alkane (13) (siehe Abb. 6) nach Rechnungen mit dem Kraftfeld MM2 [22]. \blacksquare H, R¹ *gauche*, \square H *anti*. (Gestrichelt eingezeichnete Konformere sind keine Minima, sondern Übergangszustände bei der Bindungsrotation.)

Diese beiden unerwarteten Befunde folgen unmittelbar aus der Aufweitung des geminalen Winkels R¹—C_e—R² in den C_t—C_t-Alkanen (siehe Abb. 4).

Die NMR- und EFF-Analyse der Konformation von 3,4-Di-*tert*-butyl-2,2,5,5-tetramethylhexan (13f), dem Extremfall der Reihe, läßt dies deutlich erkennen^[27].



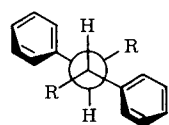
Die starke Aufweitung des Winkels zwischen den geminalen *tert*-Butylgruppen führt in der *anti*-Konformation zu einer drastischen Zunahme an Spannung wegen der Annäherung der vicinalen *tert*-Butylgruppen. Daher wird die *anti*-Konformation von (13f) sogar zu einem Sattelpunkt auf der Energiehyperfläche^[27b], dessen Energie über der des Übergangszustandes der Thermolyse von (13f) liegt. Im *gauche*-ähnlichen FBE₂-Minimum^[77] von (13f)^[27] haben die vier *tert*-Butylgruppen den größten Abstand voneinander. Zwei dieser Gruppen können dabei in die durch die vicinalen H-Atome verursachten „sterischen Lücken“ ausweichen.

Ähnliche Konformationen wurden durch Röntgen-Strukturanalyse für die beiden Diastereomere *meso*- und D,L-3,4-Dicyclohexyl-2,2,5,5-tetramethylhexan (13d, e) gefunden^[25]. Die um $\Delta\Delta H_f^0 = 6.4$ kcal·mol⁻¹ höhere Stabilität des D,L-Diastereomers resultiert daraus, daß in seiner *gauche*-1-Konformation (siehe Abb. 6) beide *tert*-Butylgruppen (R² = *tert*-Butyl) diese sterisch bevorzugte Position gegenüber dem vicinalen H-Atom einnehmen können. Im *gauche*-Konformer

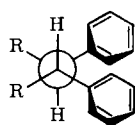
der *meso*-Form ist dies nur einer der großen *tert*-Butylgruppen und einer der kleineren Cyclohexylgruppen möglich. Deshalb ist die *meso*-Form weniger stabil als die *D,L*-Form. Auch (13c), Tetracyclohexylethan, liegt ausschließlich in der *gauche*-Konformation vor^[24], während bei 2,3-Dimethylbutan (13a) *gauche*- und *anti*-Konformation populiert^[78] sind. Offenbar gilt demnach das Obengesagte abgemildert sogar für Ethane (13) mit kleinen Substituenten. Auch in diesen Verbindungen sind die Torsionswinkel $\Delta\Theta(\text{RC}_2\text{C}_6\text{H}) < 60^\circ$.

Schließlich läßt sich noch ableiten, daß nicht alternierende Konformationen^[77] als Energieminima nur an vierfach substituierten Ethanen mit besonders großen geminalen Bindungswinkeln, d. h. bei starker Abstoßung zwischen den geminalen Gruppen, zu erwarten sind, oder bei besonders kleinen geminalen Bindungswinkeln wie bei Bicyclopropyl^[80].

Die Wirkung unterschiedlich starker Abstoßung zwischen geminalen Gruppen auf Konformationsgleichgewichte läßt sich auch an 1,2-Dialkyl-1,2-diphenylalkanen (15) studieren. Die mit dem Allinger-Mislow-Kraftfeld^[31, 46] errechneten Energien der Konformere für die *meso*- und die *D,L*-Konfiguration mehrerer Verbindungen vom Typ (15) sind in Abbildung 8 aufgetragen.

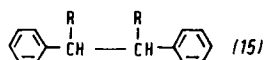


meso-(15)-anti



D,L-(15)-anti

Die Diphenylalkane (15) mit primären und sekundären Alkylgruppen R (15a-c) verhalten sich „normal“, d. h. anders als die Tetraalkylethane (13) bevorzugen sie die *anti*-Konformation. Ursache ist die flache Scheibenform der Phe-



R = CH ₃ <i>meso</i> D,L	C ₂ H ₅ <i>meso</i> D,L	<i>i</i> -C ₃ H ₇ <i>meso</i> D,L	<i>t</i> -C ₄ H ₉ <i>meso</i> D,L
4.4 3.6 5.7 4.2 2.9	5.8 4.8 7.0 5.2 4.0	10.6 8.4 14.4 8.4 7.9	30.4 24.2 24.5 22.2 19.3

Abb. 8. Spannungsenthalpien H_{sp} [kcal \cdot mol $^{-1}$] für mehrere Konformationen der Dialkyl-diphenylethane (15) (siehe Abb. 6) nach Rechnungen mit dem Allinger-Mislow-Kraftfeld [31, 46]. ■ H, R *gauche* (oder *gauche*-1). ▨ H, Ph *gauche*, □ H *anti*.

nylgruppen und deren geringer Raumspruch. Methyl-, Ethyl- oder Isopropylgruppen R können sich in (15) über der Ebene der *geminalen* Phenylgruppe anordnen und erzeugen dabei nur geringe Abstoßung. Die D,L-(15)-*anti*-Konformation wird zusätzlich durch das „Stapeln“^[79] der beiden *vicinalen* Phenylgruppen vorteilhaft. Aus diesen Gründen findet man in den *anti*-Konformationen dieser Verbindungen keine aufgeweiteten *geminalen* Bindungswinkel und daher auch normale Torsionswinkel von ca. 60°. Die herkömmlichen Regeln über die relative Stabilität der Konformationen (*anti* > *gauche*) bleiben gültig.

Selbst *meso*-2,2,5,5-Tetramethyl-3,4-diphenylhexan (*15e*) bevorzugt noch die *meso*-(*15*)-*anti*-Konformation (vor der *meso-gauche*-Anordnung. In der *anti*-Konformation erreichen die sperrigen *vicinalen tert*-Butylgruppen die größte Entfernung, während in der *meso-gauche*-Anordnung (siehe Abb. 6, $R^1 = C_6H_5$, $R^2 = \textit{tert}$ -Butyl) nur eine *tert*-Butylgruppe den bevorzugten Platz *gauche* zu einem H-Atom einnehmen kann. Anders im D,L-Diastereomer (*15d*): Beide *tert*-Butylgruppen nehmen in *gauche*-1-Stellung den sterisch bevorzugten Platz *vicinal* zu einem H-Atom ein. Die Torsion um die zentrale C—C-Bindung unter Bildung der *gauche*-1-Konformation (siehe Abb. 6, $R^1 = C_6H_5$, $R^2 = \textit{tert}$ -Butyl) ist demnach mit einem Energiegewinn verbunden. Zudem erreichen dabei die *vicinalen tert*-Butylgruppen größere Entfernung.

Das Studium der Strukturen hochverzweigter Kohlenwasserstoffe hat gezeigt, daß steigender Spannung bevorzugt durch Vergrößerung geminaler Bindungswinkel begegnet wird und daß diese wiederum oft eine Änderung der relativen Stabilität von Rotameren verursacht. Sind Aufweitungen geminaler Winkel nicht oder nur in geringem Maße möglich wie in der C_q-C_q -Reihe [(14) und (16)], so stellt man mit steigender Grundzustandsspannung vor allem eine starke Bindungsdehnung fest, von der insbesondere die zentrale C—C-Bindung betroffen ist.

4. Ausblick

Die hier besprochenen Befunde haben den Grundsatz bestätigt, daß *quantitative* Untersuchungen lohnend sind und schließlich auch zu qualitativ neuartigen Informationen führen: Zwischen Stabilität, Spannung und Struktur von Kohlenwasserstoffen bestehen einfache Zusammenhänge. Nur durch die Verfügbarkeit neuer experimenteller Methoden und neuer theoretischer Modelle konnten diese Resultate erhalten werden. Es bleibt die Aufgabe, die an den einfachen Modellverbindungen – den Kohlenwasserstoffen – gewonnenen Erfahrungen auf andere Verbindungsklassen zu übertragen. Hierzu ist weitere methodische Entwicklung erforderlich, insbesondere auch die Entwicklung geeigneter Kraftfelder.

Den an unseren Arbeiten beteiligten Mitarbeitern Dr. G. Hellmann, Dipl.-Chem. G. Kratt, Dr. R. Winiker, Dipl.-Chem. S. Weiner, Dipl.-Chem. W. Barbe, Frau J. Geiselmann und Frau K. Lay danken wir für experimentelle Mitarbeit, ständige kritische Diskussionen und viele Anregungen. Prof. H. J. Lindner, Dr. W. Lütke und Prof. H. Fritz gilt unser Dank für enge Kooperation bei der Bearbeitung der Strukturprobleme. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und der Otto-Röhm-Gedächtnisstiftung danken wir für finanzielle Förderung und dem Rechenzentrum der

Eingegangen am 17. März 1980 [A 319]

- [1] K. Ziegler, *Angew. Chem.* 61, 168 (1949).
- [2] Siehe hierzu J. M. McBride, *Tetrahedron* 30, 2009 (1974).
- [3] a) Siehe W. D. Hounshell, D. A. Dougherty, J. P. Hummel, K. Mislow, J. Am. Chem. Soc. 99, 1916 (1977) für Kraftfeldrechnungen zu (1); b) M. Stein, W. Winter, A. Rieker, *Angew. Chem.* 90, 737 (1978); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 17, 692 (1978).
- [4] H. Lankamp, W. Th. Nauta, C. MacLean, *Tetrahedron Lett.* 1968, 249; H. A. Staab, H. Bretschneider, H. Brunner, *Chem. Ber.* 103, 1101 (1970); H. Volz, W. Lotsch, H. W. Schnell, *Tetrahedron* 26, 5343 (1970).
- [5] Siehe hierzu C. Rüchardt, *Angew. Chem.* 82, 845 (1970); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 9, 830 (1970).
- [6] Siehe hierzu T. T. Tidwell, *Tetrahedron* 34, 1855 (1978).
- [7] Siehe hierzu H. C. Brown: *Boranes in Organic Chemistry*. Cornell University Press, Ithaca, N. Y. 1972.
- [8] J. Slutsky, R. C. Bingham, P. von R. Schleyer, W. C. Dickason, H. C. Brown, *J. Am. Chem. Soc.* 96, 1969 (1974).
- [9] a) O. Exner in N. B. Chapman, J. Shorter: *Correlation Analysis in Chemistry*. Plenum Press, New York 1978, S. 448; b) M. Charton, B. I. Charton, *J. Org. Chem.* 44, 2284 (1979) und zit. Lit.; c) J. A. MacPhee, A. Panaye, J.-E. Dubois, *Tetrahedron Lett.* 1978, 3297; d) H.-D. Beckhaus, *Angew. Chem.* 90, 633 (1978); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 17, 592 (1978).
- [10] a) D. H. R. Barton: *Theoretical Organic Chemistry (Kekulé Symposium)*. Butterworths, London 1959, S. 127; b) N. L. Allinger, E. L. Eliel, *Top. Stereochem.* 6, 1 (1971).
- [11] C. Rüchardt, *Zh. Vses. Khim. Obshchest.* 24, 121 (1979); *C. A.* 91, 4705 k (1979).
- [12] C. Rüchardt, *Top. Curr. Chem.* 88, 1 (1980).
- [13] D. Griller, K. U. Ingold, *Acc. Chem. Res.* 9, 13 (1976).
- [14] E. Müller, K. Ley, *Z. Naturforsch. B* 8, 694 (1953); C. D. Cook, *J. Org. Chem.* 18, 261 (1953).
- [15] a) H. Regenstein, W. Ahrens, A. Berndt, *Tetrahedron* 31, 2837 (1975); b) K. Schreiner, A. Berndt, *Angew. Chem.* 87, 285 (1975); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 14, 366 (1975).
- [16] G. Bruntton, D. Griller, L. R. C. Barclay, K. U. Ingold, *J. Am. Chem. Soc.* 98, 6803 (1976).
- [17] a) A. Burcat, G. B. Skinner, R. W. Crossley, K. Scheller, *Int. J. Chem. Kinet.* 5, 345 (1973); b) D. B. Olson, W. C. Gardiner, Jr., *J. Phys. Chem.* 83, 922 (1979); c) Siehe auch A. B. Trenwith, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1* 1979, 614; d) F. S. D'achkowskii, M. N. Bubnov, A. E. Shilov, *Dokl. Akad. Nauk SSSR* 122, 629 (1958).
- [18] H.-D. Beckhaus, Diplomarbeit, Universität Münster 1970/71.
- [19] a) P. D. Bartlett, J. M. McBride, *Pure Appl. Chem.* 15, 89 (1967); b) L. I. Peterson, *J. Am. Chem. Soc.* 89, 2677 (1967); c) W. P. Neumann, F. Werner, *Chem. Ber.* 111, 3904 (1978), zit. Lit.; d) H. A. P. de Jongh, C. R. H. J. de Jonge, H. J. M. Sinnige, W. J. De Klein, W. G. B. Huysmans, W. J. Mijls, W. J. van den Hoek, J. Smidt, *J. Org. Chem.* 37, 1960 (1972), zit. Lit.
- [20] T. Berces, L. Seres, F. Manta, *Acta Chim. Acad. Sci. Hung.* 71, 31 (1973) mit Korrektur nach J. F. Large, R. Martin, M. Niclausse, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1972, 961.
- [21] W. Tsang, *J. Chem. Phys.* 43, 352 (1965).
- [22] N. L. Allinger, *J. Am. Chem. Soc.* 99, 8127 (1977).
- [23] G. Hellmann, Dissertation, Universität Freiburg 1977.
- [24] S. G. Baxter, H. Fritz, G. Hellmann, B. Kitschke, H. J. Lindner, K. Mislow, C. Rüchardt, S. Weiner, *J. Am. Chem. Soc.* 101, 4493 (1979).
- [25] H.-D. Beckhaus, G. Hellmann, C. Rüchardt, B. Kitschke, H. J. Lindner, H. Fritz, *Chem. Ber.* 111, 3764 (1978).
- [26] G. Hellmann, H.-D. Beckhaus, C. Rüchardt, *Chem. Ber.* 112, 1808 (1979).
- [27] a) H.-D. Beckhaus, G. Hellmann, C. Rüchardt, *Chem. Ber.* 111, 72 (1978); b) E. Osawa, H. Shirahama, T. Matsumoto, *J. Am. Chem. Soc.* 101, 4824 (1979).
- [28] R. Winiker, H.-D. Beckhaus, C. Rüchardt, *Chem. Ber.*, im Druck.
- [29] H.-D. Beckhaus, J. Schoch, C. Rüchardt, *Chem. Ber.* 110, 878 (1977).
- [30] H.-D. Beckhaus, G. Kratt, K. Lay, J. Geiselman, C. Rüchardt, *Chem. Ber.*, im Druck.
- [31] a) J. D. Andose, K. Mislow, *J. Am. Chem. Soc.* 96, 2168 (1974); b) Basiswerte zur Berechnung von ΔH_f° : $C_{PH}(H) = 2.87$, $C_{PH}(C_1) = 0.32$, $C_{PH}(C_2) = 1.51$ kcal·mol⁻¹. Basiswerte für Alkyl-C: D. F. DeTar, C. J. Tenpas, *J. Am. Chem. Soc.* 98, 4567 (1976).
- [32] K.-H. Eichin, K. J. McCullough, H.-D. Beckhaus, C. Rüchardt, *Angew. Chem.* 90, 987 (1978); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 17, 934 (1978).
- [33] K.-H. Eichin, H.-D. Beckhaus, C. Rüchardt, unveröffentlicht.
- [34] H.-D. Beckhaus, Dissertation, Universität Freiburg 1975.
- [35] G. Kratt, geplante Dissertation, Universität Freiburg.
- [36] K. Ziegler, W. Deparade, *Justus Liebigs Ann. Chem.* 567, 123 (1950).
- [37] C. Rüchardt, H.-D. Beckhaus, G. Hellmann, S. Weiner, R. Winiker, *Angew. Chem.* 89, 913 (1977); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 16, 875 (1977).
- [38] C. Rüchardt, S. Weiner, *Tetrahedron Lett.* 1979, 1311.
- [39] S. Weiner, geplante Dissertation, Universität Freiburg.
- [40] Zur Berechnung der Normalbildungsenthalpien ΔH_f° wurden folgende Gruppeninkremente verwendet: $CH_3 - 10.05$; $CH_2 - 5.13$; $CH - 2.16$; $C - 0.30$ (nach [41]); $C_{Ar}(H) - 3.28$; $C_{Ar}(C) - 5.62$ kcal·mol⁻¹ (siehe [26]).
- [41] P. von R. Schleyer, J. E. Williams, K. R. Blanchard, *J. Am. Chem. Soc.* 92, 2377 (1970).
- [42] E. S. Huyser: *Free Radical Chain Reactions*. Wiley-Interscience, New York 1970, S. 272.
- [43] C. Rüchardt, H.-D. Beckhaus, J. Bonnekessel, H. Böck, E. Dempewolf, F. A. Groeger, V. Golzke, G. Hamprecht, K. Herwig, J. Hinz, P. Lorenz, I. Mayer-Ruhardt, J. Müller, A. Oberlinner, E. Schacht: *Structure Reactivity-Relationships in the Chemistry of Aliphatic Free Radicals*. XXIII Int. Congr. Pure Appl. Chem. Vol. 4, Special Lectures, Butterworths, London 1971, S. 223.
- [44] N. L. Allinger, *Adv. Phys. Org. Chem.* 13, 1 (1976).
- [45] Dieser Wert ergibt sich aus der Verbrennungswärme [27a] und der von M. Månsson, G. Grantz (Lund) gemessenen Sublimationswärme $\Delta H_{sub}^\circ = (17.75 \pm 0.13)$ kcal·mol⁻¹.
- [46] N. L. Allinger, M. T. Tribble, M. A. Miller, D. H. Wertz, *J. Am. Chem. Soc.* 93, 1637 (1971).
- [47] Weil für die Alkane (11)-(14) und (17)-(21) einerseits und für die Diphenylalkane (15) und (16) andererseits verschiedene Kraftfelder verwendet wurden, sind Vergleiche der Spannungsenthalpien zwischen beiden Stoffklassen etwas weniger verlässlich als innerhalb einer Gruppe.
- [48] Die direkte Beziehung zwischen IR-Frequenzen und C-H-Bindungsenergien spricht für diese Annahme. Siehe hierzu D. C. McKean, *Chem. Soc. Rev.* 7, 399 (1978).
- [49] Für die zentrale Bindung von 2,3-Dimethylbutan ($H_p = 2.7$ kcal·mol⁻¹) wurde die Dissoziationsenergie $D = 78.2$ kcal·mol⁻¹ bestimmt: K. W. Egger, A. T. Cooks, *Helv. Chim. Acta* 56, 1516, 1537 (1973).
- [50] M. J. Gibian, R. C. Corley, *Chem. Rev.* 73, 441 (1973).
- [51] H.-D. Beckhaus, J. H. Kaiser, unveröffentlicht.
- [52] Siehe z. B. H. H. Schuh, H. Fischer, *Helv. Chim. Acta* 61, 2463 (1978).
- [53] E. M. Engler, J. D. Andose, P. von R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* 95, 8005 (1973).
- [54] M. Rossi, D. M. Golden, *J. Am. Chem. Soc.* 101, 1230 (1979).
- [55] H. J. Reich, D. J. Cram, *J. Am. Chem. Soc.* 91, 3517 (1969); R. H. Boyd, *Tetrahedron* 22, 119 (1966).
- [56] L. B. Rodewald, C. H. DePuy, *Tetrahedron Lett.* 1964, 2951.
- [57] R. J. Crawford, T. R. Lynch, *Can. J. Chem.* 46, 1457 (1968).
- [58] J. F. Liebman, A. Greenberg, *Chem. Rev.* 76, 311 (1976).
- [59] B. S. Rabinovitch, E. W. Schlag, K. B. Wiberg, *J. Chem. Phys.* 28, 504 (1958).
- [60] D. W. Setser, B. S. Rabinovitch, *J. Am. Chem. Soc.* 86, 564 (1964).
- [61] H. C. Flowers, H. M. Frey, *Proc. R. Soc. London A* 257, 123 (1960); C. S. Elliott, H. M. Frey, *J. Chem. Soc.* 1964, 900.
- [62] H. O. Pritchard, R. G. Sowden, A. F. Trotman-Dickenson, *Proc. R. Soc. London A* 217, 563 (1953); H. M. Frey, *Adv. Phys. Org. Chem.* 4, 147 (1966).
- [63] M. N. Das, W. D. Walters, *Z. Phys. Chem. (Frankfurt am Main)* 15, 22 (1958); T. A. Babcock, *J. Am. Chem. Soc.* 91, 7622 (1969).
- [64] H.-D. Beckhaus, G. Hellmann, C. Rüchardt, B. Kitschke, H. J. Lindner, *Chem. Ber.* 111, 3780 (1978).
- [65] W. Barbe, Diplomarbeit, Universität Freiburg 1978; geplante Dissertation, Universität Freiburg.
- [66] J. C. Martin, J. E. Schultz, J. W. Timberlake, *Tetrahedron Lett.* 1967, 4629; K. D. King, R. D. Goddard, *J. Am. Chem. Soc.* 97, 4504 (1975); *Int. J. Chem. Kinet.* 10, 453 (1978), zit. Lit.; D. Bellus, G. Rist, *Helv. Chim. Acta* 57, 194 (1974); S. F. Sarner, D. M. Gale, H. K. Hall, Jr., A. B. Richmond, *J. Phys. Chem.* 76, 2817 (1972).
- [67] D. A. Luckraft, P. J. Robinson, *Int. J. Chem. Kinet.* 5, 137 (1973).
- [68] H.-D. Beckhaus, K. J. McCullough, H. Fritz, C. Rüchardt, B. Kitschke, H. J. Lindner, D. A. Dougherty, K. Mislow, *Chem. Ber.* 113, 1867 (1980).
- [69] W. Lüttke, U. Drück, *Angew. Chem.* 91, 434 (1979); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 18, 406 (1979).
- [70] L. S. Bartell, T. L. Boates, *J. Mol. Struct.* 32, 379 (1976).
- [71] Siehe auch [38] für den Vergleich von experimentellen Strukturdaten mit Rechenergebnissen für (20).
- [72] Vgl. C. L. Reichel, J. M. McBride, *J. Am. Chem. Soc.* 99, 6758 (1977).
- [73] Für normale sp³-Hybridisierung der tertiären C-Atome in 3,4-Di-tert-butyl-2,2,5,5-tetramethylhexan (13f) $[\Theta(C_1 - C_4) = 119.5^\circ]$ spricht die nicht unnormale Kopplungskonstante $^1J_{(H-C)} = 123$ Hz [27a].
- [74] W. D. Hounshell, D. A. Dougherty, J. P. Hummel, K. Mislow, *J. Am. Chem. Soc.* 99, 1916 (1977); P. T. Cheng, C. Thankachan, T. T. Tidwell, S. C. Nyburg, *Angew. Chem.* 89, 658 (1977); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 16, 654 (1977); T. T. Tidwell, *Tetrahedron Report Nr. 53*, Pergamon Press, Oxford 1978.
- [75] Zusammenfassung: C. A. Kingsbury, *J. Chem. Educ.* 56, 431 (1979).
- [76] N. L. Allinger, J. A. Hirsch, M. A. Miller, J. Tyminski, F. A. Van-Catledge, *J. Am. Chem. Soc.* 90, 1199 (1968).
- [77] Zur Nomenklatur (F = front, B = back, E = ekliptisch) alternierender und nichtalternierender Konformationen siehe W. D. Hounshell, D. A. Dougherty, K. Mislow, *J. Am. Chem. Soc.* 100, 3149 (1978).
- [78] NMR-spektroskopisch bestimmt: W. Ritter, W. Hull, H.-J. Cantow, *Tetrahedron Lett.* 1978, 3093; F. Heinrich, W. Lüttke, *Chem. Ber.* 110, 1246 (1977).

- [79] D. A. Dougherty, F. M. Llort, K. Mislow, J. F. Blount, *Tetrahedron* 34, 1301 (1978).
 [80] Bicyclopropyl liegt nach Elektronenbeugung [81] und EFF-Rechnung bevorzugt in einer Konformation mit *gauche*-H-Atomen ($\Delta H_{\text{rel. der anti-Form}} = 0.5 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$) vor. Wegen der kleineren Bindungswinkel im Cy-

clopropan handelt es sich um eine nichtalternierende FBF_2B_2 -Struktur: vgl. H. Braun, W. Lüttke, *J. Mol. Struct.* 31, 97 (1976).

- [81] O. Bastiansen, A. de Meijere, *Angew. Chem.* 78, 142 (1966); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 5, 124 (1966).

Die Rolle von Pyridoxalphosphat bei der Katalyse der Glykogen-Phosphorylasen

Von Ernst J. M. Helmreich und Helmut W. Klein^[*]

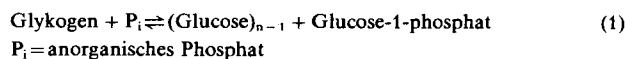
Professor Otto H. Wieland zum 60. Geburtstag gewidmet

Glykogen-Phosphorylasen katalysieren den Abbau von Glykogen durch Phosphat (oder Arsenat) zu Glucose-1-phosphat (bzw. Glucose + Arsenat). Alle Glykogen-Phosphorylasen enthalten Pyridoxal-5'-phosphat, ein Vitamin-B₆-Derivat, als Cofaktor. Es ist im Enzym durch eine Doppelbindung mit der ϵ -Aminogruppe eines Lysinrestes verbunden. Wird der Cofaktor vom Enzymprotein abgetrennt, erhält man inaktives Apoenzym. Das Enzym bleibt jedoch aktiv, wenn man die Doppelbindung mit NaBH_4 reduziert. Sollte daher Pyridoxalphosphat an der Katalyse der Glykogen-Phosphorylasen beteiligt sein, so müßte es eine andere Funktion als in allen anderen „klassischen“ Pyridoxalphosphat-abhängigen Enzymen haben, denn diese werden durch Reduktion inaktiviert. Die ^{31}P -NMR-Spektroskopie hat gezeigt, daß die Phosphatgruppe von Pyridoxalphosphat in den katalytisch aktiven Formen der Glykogen-Phosphorylasen als Dianion in einer hydrophoben Umgebung vorliegt. Die kovalente und allosterische Aktivierung der Muskel-Glykogen-Phosphorylasen wird von der Umwandlung der monoprotonierten Form der Phosphatgruppe des Cofaktors in die dianionische Form begleitet. Wir fanden nun derartige Ionisierungsänderungen auch bei den nichtregulierten *aktiven* Kartoffel- und *E. coli*-Maltodextrin-Phosphorylasen, und zwar bei der Bindung von Glucose und Oligosacchariden sowie bei katalytischem Umsatz, d. h. Arsenolyse der α -1,4-glykosidischen Bindungen. (Maltodextrin-Phosphorylasen gehören wie Glykogen-Phosphorylasen zur Klasse der α -Glucan-Phosphorylasen.) Versuche unserer Gruppe sowie neuere Befunde über die Raumstruktur der kristallinen Muskel-Glykogen-Phosphorylase legen es nahe, die dianionische Phosphatgruppe als Protonenacceptor beim Glucosyltransfer vom und zum Glucosylacceptor anzusehen. Wenn dies auch nicht die einzige Erklärung der Befunde sein mag, so kann doch nicht mehr daran gezweifelt werden, daß die dianionische Phosphatgruppe des Cofaktors der Glykogen-Phosphorylasen eine katalytische Funktion ausübt.

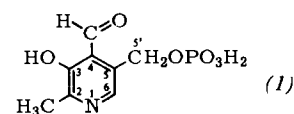
1. Einleitung

1.1. Eigenschaften der Phosphorylase

Glykogen ist ein stark verzweigtes, aus α -1,4-D-Glucosereihen aufgebautes tierisches Reservekohlenhydrat. Glykogen-Phosphorylasen (EC 2.4.1.1) katalysieren den phosphorolytischen Abbau von Glykogen; er beginnt am nichtreduzierenden Ende des Moleküls und führt zu Glucose-1-phosphat [Gl. (1)]. Außerdem katalysieren die Glykogen-Phosphorylasen die Bildung von α -1,4-glykosidischen Bindungen beim Aufbau von Glykogen.



Die Reaktion ist in vitro reversibel ($K_{\text{eq}} = [\text{P}_i]/[\text{Glucose-1-phosphat}] = 3.6$ bei $\text{pH} = 6.8$). In der lebenden Zelle katalysieren die Phosphorylasen nur den Glykogenabbau; hier bestimmen die geringe Konzentration an Glucose-1-phosphat und die hohe Konzentration an Phosphat (1:300) den Reaktionsablauf^[1].



[*] Prof. Dr. E. J. M. Helmreich, Dr. H. W. Klein
 Physiologisch-chemisches Institut der Universität
 Koellikerstraße 2, D-8700 Würzburg

Alle bisher untersuchten Glykogen-Phosphorylasen enthalten kovalent gebundenes Pyridoxal-5'-phosphat (1), ein