

- [4] W. A. Herrmann, J. Plank, *Angew. Chem.* 90 (1978) 555; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 17 (1978) 525.
 [5] a) C. Rüchardt, G. N. Schrauzer, *Chem. Ber.* 93 (1960) 1840; b) W. A. Herrmann, J. Gimeno, J. Weichmann, M. L. Ziegler, B. Balbach, *J. Organomet. Chem.* 213 (1981) C26; c) P. Hofmann, L. A. Perez-Moya, unveröffentlicht.

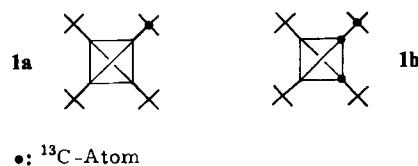
Tetra-*tert*-butyltetrahedran: ¹³C-¹³C-Kopplungskonstanten und Hybridisierung

Von Thomas Loerzer, Reinhard Machinek,
Wolfgang Lüttke*, Lothar Hermann Franz,
Klaus-Dieter Malsch und Günther Maier*

Professor Hans Brockmann zum 80. Geburtstag gewidmet

Mit der NMR-Kopplungskonstante ¹J(C-C) kann die Elektronenanordnung jeder CC-Bindung in einem Molekül charakterisiert werden^[1]. Deshalb bestimmten wir ¹J(C-C) für den am stärksten gespannten Kohlenwasserstoff, das Tetra-*tert*-butyltetrahedran **1**^[2].

Bei der NMR-Untersuchung waren die Probleme der begrenzten Meßempfindlichkeit und der magnetischen Äquivalenz der Tetraeder-C-Atome zu überwinden. Nach Modellrechnungen sollte der vollständige Datensatz vom Tetrahedran **1a** zu erhalten sein, bei dem eine *tert*-Butylgruppe im quartären Zentrum zu 90 Atom-% ¹³C-markiert ist. Zusammen mit den an den Tetraederecken in natürlicher Häufigkeit vorkommenden ¹³C-Atomen erhält man unter anderem das Isotopomer **1b**; sein ABM-Spinsystem ermöglicht die Bestimmung der Kopplung zwischen den Ringkohlenstoffatomen ¹J(C_r-C_q). **1b** hat eine Häufigkeit von 2.7×10^{-4} und ist daher mit heutigen Spektrometern gerade noch zu erfassen.



•: ¹³C-Atom

1a wurde ausgehend von [1-¹³C]-1,1-Dimethylethyllithium und 2-Brom-3,4,5-tri-*tert*-butylcyclopentadienon synthetisiert^[3]. Die Auswertung des ¹H-¹³C-NMR-Spektrums von **1a** (330 mg **1a**, [D₁₀]Diethylether, 50.4 MHz) ergab die in Tabelle 1 aufgeführten Daten.

Tabelle 1. ¹³C-¹³C-Kopplungskonstanten [Hz] von Tetra-*tert*-butyltetrahedran [a].

¹ J(C _r -C _q)	¹ J(C _r -C _q)	² J(C _r -C _q)	¹ J(C _q -C _m)
9.2	64.0	-0.7	35.8

[a] C_r = Ring-C-Atom, C_q = quartäres C-Atom einer *tert*-Butylgruppe, C_m = Methyl-C-Atom. Mittlerer Fehler: ± 0.05 Hz.

¹J(C_r-C_q) ist mit 9.2 Hz fast so groß wie ¹J(C-C) von Cyclopropan (12.4 Hz)^[4a], was auf einen ähnlichen s-Charakter der an den Ring-CC-Bindungen beteiligten Hybridorbitale hindeutet; für Cyclopropan ließ sich dieser recht genau aus ¹J(C-H) zu 0.179 ermitteln^[4a]. Nimmt man an, daß der Beitrag der Nicht-Kontakt-Terme zur Gesamtkopplung in diesen Verbindungen praktisch gleich ist, so er-

[*] Prof. Dr. W. Lüttke, Dr. T. Loerzer, R. Machinek
Organisch-chemisches Institut der Universität
Tammannstraße 2, D-3400 Göttingen

Prof. Dr. G. Maier, Dr. L. H. Franz, Dr. K.-D. Malsch
Institut für Organische Chemie der Universität
Heinrich-Buff-Ring 58, D-6300 Gießen

hält man mit der früher^[4a] aufgestellten Beziehung $^1J_{CC} = 658 s_1 s_2 - 7.9$ für die Hybridorbitale der Tetraeder-C-Atome von **1**, die an den Ring-CC-Bindungen beteiligt sind, einen etwas kleineren s-Charakter (0.161), entsprechend einer sp^{5.20}-Hybridisierung. Unsere SCPT-INDO-Rechnungen^[4b] legen allerdings nahe, daß die Beteiligung der (hier negativen) Nicht-Kontakt-Terme bei **1** um ca. 20% größer ist als beim Cyclopropan. Berücksichtigt man dies, dann resultiert für **1** ein nur wenig größerer s-Charakter von ca. 0.170 (sp^{4.88}; INDO^[5a]: sp^{4.99}).

Ein weiterer Anhalt für die Hybridisierung der Tetraeder-C-Atome ist aus der Kopplung ¹J(C_r-C_q) zu erhalten. Nach dem Summensatz^[1a] erwartet man, daß das von der Tetraederecke wegweisende Orbital sp^{1.04}-hybridisiert ist (INDO^[5a]: sp^{1.21}) und eine entsprechend große Kopplung verursacht. Ein Vergleich mit den analogen Kopplungen verschiedener *tert*-butylsubstituierter Kohlenwasserstoffe (Tabelle 2) zeigt, daß der Wert von **1** (64.0 Hz) mit dem des *tert*-Butylacetylen (66.1 Hz), dessen acetylenische C-Atome zweifelsfrei eine sp-Hybridisierung aufweisen, gut übereinstimmt.

Tabelle 2. ¹³C-¹³C-Kopplungskonstanten [Hz] [a] von *tert*-Butylverbindungen [4b].

	H ₃ C ^a -C ^q (CH ₃) ₃	H ₂ C=C ^a H-C ^q (CH ₃) ₃	HC≡C ^a -C ^q (CH ₃) ₃
¹ J(C _r -C _q)	35.5	42.3	66.1
¹ J(C _q -CH ₃)	35.5	35.5	35.4

[a] Mittlerer Fehler: ± 0.1 Hz.

Aus der Hybridisierung der Tetraeder-C-Atome folgt^[1a], daß die Achsen der endocyclischen Hybridorbitale um jeweils 28.4° gegenüber den Kernverbindungslien nach außen gebogen sind. Der „bent-bond“-Charakter ist hier also weit stärker ausgeprägt als beim Cyclopropan (21.3°)^[4a].

Mit diesen Ergebnissen sind alle theoretischen Voraussagen^[5] über die Bindungseigenschaften des Tetrahedran-Systems in Einklang.

Eingegangen am 15. Juli 1983 [Z 471]

CAS-Registry-Nummern:

Tetra-*tert*-butyltetrahedran: 66809-06-1.

- [1] a) W. A. Bingel, W. Lüttke, *Angew. Chem.* 93 (1981) 944; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 20 (1981) 899; b) J. Kowalewski, *Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc.* 12 (1977) 1.
 [2] Übersichtsartikel zum Tetrahedran-Problem: N. S. Zefirov, A. S. Koz'min, A. V. Abramennikov, *Russ. Chem. Rev.* 47 (1978) 163.
 [3] G. Maier, S. Pfriem, U. Schäfer, K.-D. Malsch, *Chem. Ber.* 114 (1981) 3965.
 [4] a) J. Wardeiner, W. Lüttke, R. Bergholz, R. Machinek, *Angew. Chem.* 94 (1982) 873; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 21 (1982) 872; b) T. Loerzer, Dissertation, Universität Göttingen 1983.
 [5] a) J. M. Schulman, T. J. Venanzi, *J. Am. Chem. Soc.* 96 (1974) 4739; b) Z. B. Maksic, L. Klasinc, M. Randic, *Theor. Chim. Acta* 4 (1966) 273; c) K. Kovačević, Z. B. Maksic, *J. Org. Chem.* 39 (1974) 539; d) H. Kollmar, *J. Am. Chem. Soc.* 102 (1980) 2617.

Bildung von Alkyradikalen durch thermische bimolekulare Reaktion von Alkanen und Alkenen

Von Jürgen O. Metzger*

Die Symproportionierung (a) eines Alkans und eines Alkens zu zwei Alkyradikalen ist eine thermodynamisch mögliche, seit langem geforderte Elementarreaktion^[1]. Sie

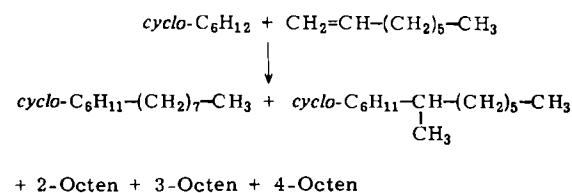
[*] Priv.-Doz. Dr. J. O. Metzger
Fachbereich Chemie der Universität
Postfach 2503, D-2900 Oldenburg

ist die Umkehrung der Disproportionierung von Alkyradikalen. Im Gegensatz zur intensiv untersuchten Homolyse von Einfachbindungen (b) – der Umkehrung der Rekombination von Alkyradikalen – wurde die Symproportionierung nicht eindeutig nachgewiesen^[2].



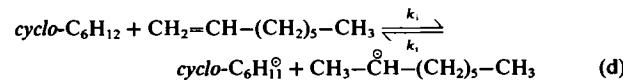
Die Aktivierungsenthalpie der bimolekularen Reaktion (a) ist wesentlich niedriger als die der unimolekularen Homolyse (b); sie ist gleich der negativen Reaktionsenthalpie der Radikaldiisproportionierung und damit einfach mit thermochemischen Methoden zu berechnen^[3]. In einigen speziellen Fällen wurde die Symproportionierung zur Erklärung des Reaktionsverlaufs diskutiert: Das klassische Beispiel ist die Startreaktion der spontanen Polymerisation von Styrol. Die neuesten Befunde von Pryor sprechen aber eher gegen eine solche Startreaktion^[1b].

Schon früher^[10] zeigten wir, daß Alkane in einer thermisch initiierten Reaktion an Alkene addiert werden können. Die Untersuchung der Kinetik der Addition von Cyclohexan an 1-Octen ergab eindeutig, daß es sich um eine Radikalkettenreaktion handelt.



Cyclohexan und 1-Octen (Molverhältnis 100:1) wurden bei 360–450°C und 200 bar unter Ausschluß von Sauerstoff bis ca. 90% Umsatz umgesetzt. 1-Octen reagiert in zwei Parallelreaktionen unter Bildung der Addukte 1-Cyclohexyloctan und 2-Cyclohexyloctan (Gesamtausbeute der Addukte ca. 50% bezogen auf 1-Octen; Verhältnis der beiden Regioisomere 94.9:5.1) sowie isomerer Octene. Daneben werden im Produktgemisch *n*-Octan und Cyclohexylcyclohexan nachgewiesen. Die Kinetik der Startreaktion läßt sich mit Gleichung (c) beschreiben. Damit kommt nur die Symproportionierung (d) von Cyclohexan und 1-Octen zu einem Cyclohexyl- und einem *n*-Octylradikal als Startreaktion in Frage.

$$v_{\text{Start}} = k_i [1\text{-Octen}][\text{Cyclohexan}] \quad (c)$$



Die quasistationäre Radikalkonzentration ergibt sich aus dem experimentellen Wert von $\lg(k_i/k_s)^{1/2} = -6.89$ zu $[\text{Cyclohexyl}]_{\text{exp.}} = 5.82 \cdot 10^{-8} \text{ mol/L}$ bei 450°C und 200 bar. Dieser Wert ist in guter Übereinstimmung mit der Radikalkonzentration von $[\text{Cyclohexyl}]_{\text{ber.}} = 5.83 \cdot 10^{-8} \text{ mol/L}$, die sich aus der Berechnung des Gleichgewichts (d) aus thermochemischen Daten ergibt.

Die Ergebnisse der kinetischen Untersuchung können nur mit der Startreaktion (d) befriedigend gedeutet werden. Andere Startreaktionen wie Homolyse von CC-Bindungen des Alkans oder des Alkens, bimolekulare Disproportionierung von Alken oder intermediäre Bildung eines 1,2-Diradikals, verbunden mit einer H-Abstraktion vom Alkan, führen zu anderen Reaktionsgeschwindigkeitsgleichungen, anderen Aktivierungsenergien oder ganz anderen A-Faktoren. Ein zweistufiger Reaktionsweg über ein 1,2-

Diradikal kann eindeutig ausgeschlossen werden; er wäre um Zehnerpotenzen langsamer als die beobachtete Reaktion. Dies bedeutet, daß die thermische Radikalbildung aus Alkan und Alken einstufig als bimolekulare Metathese ablaufen muß, also in der Tat als Umkehrung der Disproportionierung von Alkyradikalen mit dem gleichen Übergangszustand^[1a]. Kinetik und Thermodynamik stehen somit in Übereinstimmung mit einer Startreaktion gemäß Gleichung (a). Diese kann zur Untersuchung radikalischer Reaktionen über einen weiten Temperaturbereich und ohne Zusatz spezieller Radikalstarter genutzt werden. Der Reaktionstyp spielt sicherlich in Crackprozessen eine wichtige Rolle^[2b]; er muß auch intramolekular ablaufen und ist möglicherweise in thermischen intramolekularen Reaktionen wie der Retro-En-Reaktion von Bedeutung.

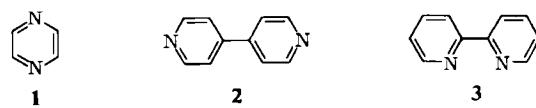
Eingegangen am 26. Januar,
in veränderter Fassung am 13. September 1983 [Z 256]
Das vollständige Manuskript dieser Zuschrift erscheint in:
Angew. Chem. Suppl. 1983, 1256–1266

- [1] a) N. N. Semjonow: *Einige Probleme der chemischen Kinetik und Reaktionsfähigkeit*, Akademie-Verlag, Berlin 1961, S. 298; b) W. A. Pryor: *Organic Free Radicals*, ACS Symp. Ser. 69 (1978) 33.
- [2] M. L. Boyd, M. H. Back, *Can. J. Chem.* 46 (1968) 2427.
- [3] S. W. Benson: *Thermochemical Kinetics*, Wiley, New York 1976, S. 156.
- [10] a) J. O. Metzger, J. Hartmanns, P. Köll, *Tetrahedron Lett.* 22 (1981) 1891; b) J. O. Metzger, J. Hartmanns, D. Malwitz, P. Köll „Thermal Organic Reactions in Supercritical Fluids“, in M. E. Paulaitis, J. M. L. Penninger, R. D. Gray, H. W. P. Davidson: *Chemical Engineering at Supercritical Fluid Conditions*, Ann Arbor Science Publ., Ann Arbor 1983, S. 515.
- [26] A. V. Gorokhovskii, A. D. Stepuhoviek, *Kinet. Katal.* 22 (1979) 839.

Radikalprodukte aus Einelektronen-Übertragungsreaktionen von Lithium-triethylhydridoborat, nachgewiesen durch ESR- und Multikern(¹H, ¹⁰B, ¹¹B, ¹⁴N)-ENDOR-Spektroskopie

Von Wolfgang Kaim* und Wolfgang Lubitz*

In der Reihe der als Reduktionsmittel verwendbaren Hydride nimmt Lithium-triethylhydridoborat LiBEt₃H („Superhydrid“) eine herausragende Stellung ein, da seine Reduktionskraft die von Lithium-tetrahydridoaluminat LiAlH₄ wesentlich übertrifft^[1]. Weil in jüngster Zeit das Auftreten paramagnetischer Produkte in SET(Single Electron Transfer)-Reaktionen elektronenärmer Substrate mit Alkylderivaten und Hydriden von Li, Mg, Zn sowie Al zunehmende Beachtung gefunden hat^[4], ohne daß diese Radikale immer zutreffend identifiziert wurden^[4a,c], haben wir die als Elektronentransfer-Substrate geeigneten N-Heterocyclen Pyrazin 1^[6], 4,4'-Bipyridin 2 und 2,2'-Bipyridin 3 mit LiBEt₃H in Tetrahydrofuran (THF) umgesetzt.



Es entstehen beständige Radikale, deren Identität sich durch einen ESR-spektroskopischen Vergleich mit auf konventionellem Weg erzeugten Spezies^[8] aufklären läßt.

[*] Dr. W. Kaim
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Niederurseler Hang, D-6000 Frankfurt am Main 50
Dr. W. Lubitz [+]
Institut für Organische Chemie der Freien Universität
Takustraße 3, D-1000 Berlin 33

[+] Gegenwärtige Anschrift: Department of Physics, University of California,
La Jolla, CA 92093 (USA).