

Thermolabile Kohlenwasserstoffe. 32^[1]

Konkurrierende Cope-Umlagerung und Homolyse von *meso*- und DL-3,4-Di(1-cyclohexen-1-yl)-2,2,5,5-tetramethylhexan

Clemens Herberg^[2a], Hans-Dieter Beckhaus, Tamas Körtvelyesi^[2b] und Christoph Rüchardt*

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

Eingegangen am 21. Mai 1992

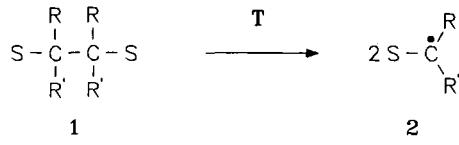
Key Words: Radical stabilization, allylic / Cope rearrangement / C–C Bond cleavage / Thermochemistry / Kinetics

Thermolabile Hydrocarbons, 32^[1]. — Competing Cope-Rearrangement and Homolytic Decomposition of *meso*- and DL-3,4-Di[1-cyclohexen-1-yl]-2,2,5,5-tetramethylhexane

meso- and *D,L*-3,4-di(1-cyclohexen-1-yl)-2,2,5,5-tetramethylhexane (**3a**) were prepared by an improved reduction procedure ($\text{Li}/\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$) from *meso*- and *D,L*-2,2,5,5-tetramethyl-3,4-diphenylhexane. Products of two competing thermal transformations, C—C cleavage vs. Cope rearrangement, were isolated and identified. From a kinetic analysis of this system of reactions, characteristic activation enthalpies and entropies were obtained for the competing transformations. The standard heat of formation of *meso*-**3a** ($\Delta H_f^\circ(\text{g}) = -58.4 \pm 1.2 \text{ kcal/mol}$) was determined by combustion calorimetry and by measurement of its heat of sublimation. A strain enthalpy H_s (*meso*-**3a**) = $10.2 \pm 1.2 \text{ kcal/mol}$ was derived therefrom. Force-field

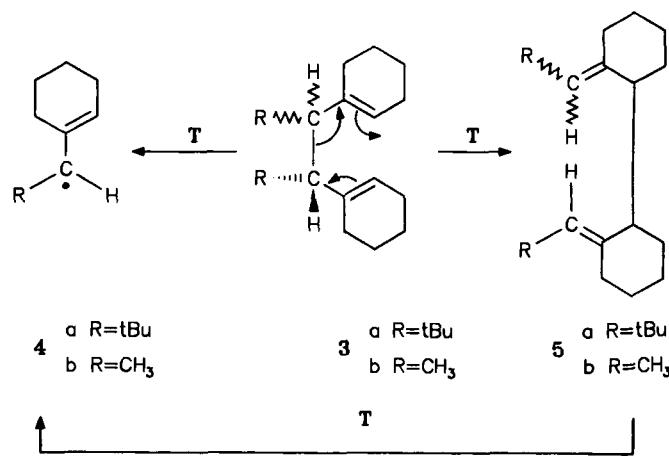
calculations of the diastereomers of **3a** and the Cope products **8a** were performed by using MM2, MM2ERW, and MM3 in order to analyse the conformational situation. The calculated $\Delta H_f^\theta(g)$ values for *meso*-**3a** are higher than the experimental value by 4.4 (MM2), 5.2 (MM2ERW), and 14.5 (MM3) kcal/mol. Obviously, the three computational methods require reliable parameters for highly branched olefins like **3a** and **5a**. From the experimental heat of formation $\Delta H_f^\theta(g)$ and strain enthalpy H_s of *meso*-**3a** and its ΔH^* of homolysis the stabilization energy of the allylic radical **4** was determined to be 12.6 ± 1.5 kcal/mol.

Durch das kinetische und reaktionsmechanistische Studium der thermisch induzierten Homolyse von C – C-Bindungen in sterisch gespannten, substituierten Kohlenstoffgerüsten, z.B. I, konnten die für die Bindungsstärke verantwortlichen Faktoren erkannt und weitgehend quantitativ analysiert werden^[1,3]. Der sterische Effekt wurde durch lineare Beziehungen zwischen den Aktivierungsenthalpien der Homolyse und der Abnahme der Spannungsenthalpie im Dissoziationsprozeß quantitativ erfaßt. Aus dem überlagerten elektronischen Effekt der Substituenten S auf die Aktivierungsenthalpie der Dissoziation läßt sich die Stabilisierungsenergie der Substituenten S auf ein Radikalzentrum in 2 ableiten. Dabei haben wir den durch Austausch von Methyl gegen S festgestellten kinetischen Effekt zugrundegelegt^[3 – 5].



Von besonderem Interesse ist die Vinylgruppe als Substituent S in 1, weil die Bestimmung der Stabilisierungsenergie in Allylradikalen 2 (S = 1-Alkenyl) bis in die jüngste Zeit in mehrfacher Hinsicht aktuell ist. Roth und Mitarbeiter^[6] haben jüngst die Literaturwerte kritisch diskutiert und durch eigene Messungen ergänzt.

Als Modellverbindungen wählten wir die bereits früher von uns strukturell bearbeiteten *meso*- und DL-3,4-Di(1-cyclohexen-1-yl)-2,2,5,5-tetramethylhexane (**3a**) aus^[7] obwohl qualitative Thermolyseversuche früher unübersichtlich verlaufen waren^[8].



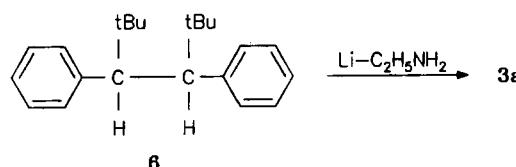
Ein zusätzlicher Punkt des Interesses war die Möglichkeit, neben dem homolytischen Zerfall zu **4a** auch Cope-Umlagerung zu **5a** zu beobachten und die Konkurrenz dieser beiden Reaktionen zu studieren. In einer früheren Studie hatten wir festgestellt, daß die sterisch weniger belastete

Analogverbindung *meso*-**3b** in der Hitze bevorzugt Cope-Umlagerung zu **5b** eingeht^[9].

Produkte wie **5** sollten andererseits bei höherer Temperatur ebenfalls zu **4** zerfallen, so daß eine sorgfältige kinetische Analyse der Thermolysereaktion von **3a** gefordert war.

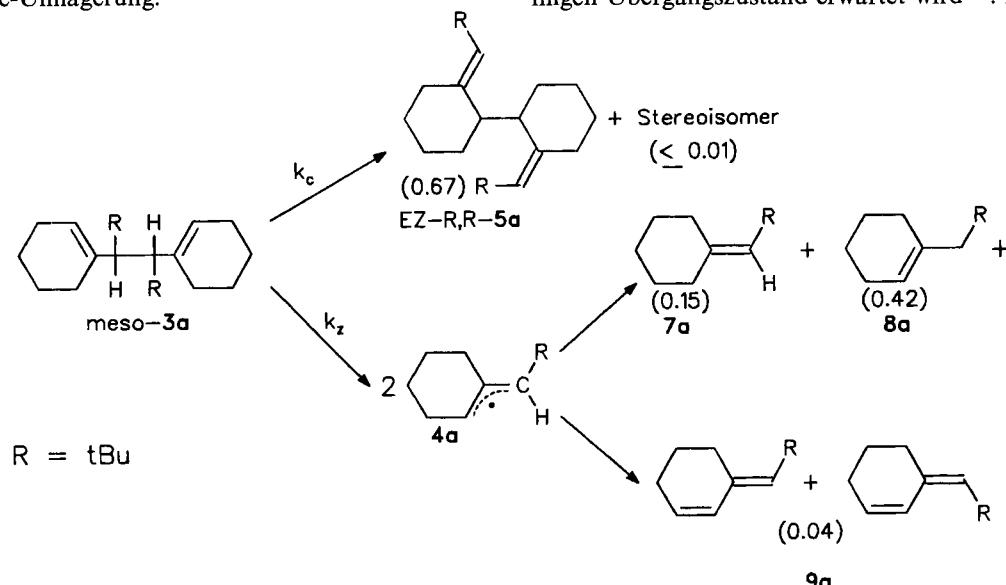
Synthesen

Da sich die früher^[7] verwendete Synthese von *meso*- und DL-**3a** aus *meso*- bzw. DL-2,2,5,5-Tetramethyl-3,4-diphenylhexan^[10] (**6**) durch partielle katalytische Hydrierung als schwer reproduzierbar erwies, führten wir die Hydrierung nach einer Vorschrift von Hellmann^[8] in Analogie zu Benkeser mit Li in Ethylamin mit 53% (*meso*) bzw. 77% (DL) Ausbeute durch. Dabei war keine Isomerisierung der Diastereomeren feststellbar. In den ¹H-NMR-Spektren beider Diastereomeren läßt sich anhand der olefinischen und der *tert*-Butylsignale das Auftreten von drei Rotameren bei Raumtemperatur feststellen (s. Tab. 7). Die Strukturen von *meso*- und DL-**3** wurden bereits früher^[7] ausführlich diskutiert, weitere spektroskopische Daten finden sich im Exp. Teil.



Produkte

Erhitze man *meso*-**3a** in Benzol in Anwesenheit von 10 Mol-Äquivalent 9,10-Dihydroanthracen in einer Ampulle 220 min auf 236°C, so fand man als Produkte (2,2-Dimethylpropyliden)cyclohexan (**7a**) (0.15 mol/mol **3a**), 1-(2,2-Dimethylpropyl)-1-cyclohexen (**8a**) (0.42) und ein *cis/trans*-Gemisch von 3-(2,2-Dimethylpropyliden)-1-cyclohexen (**9a**) als Produkte des Radikalzerfalls neben *EZ-RR*-**5a**^[*] als Produkt der Cope-Umlagerung.



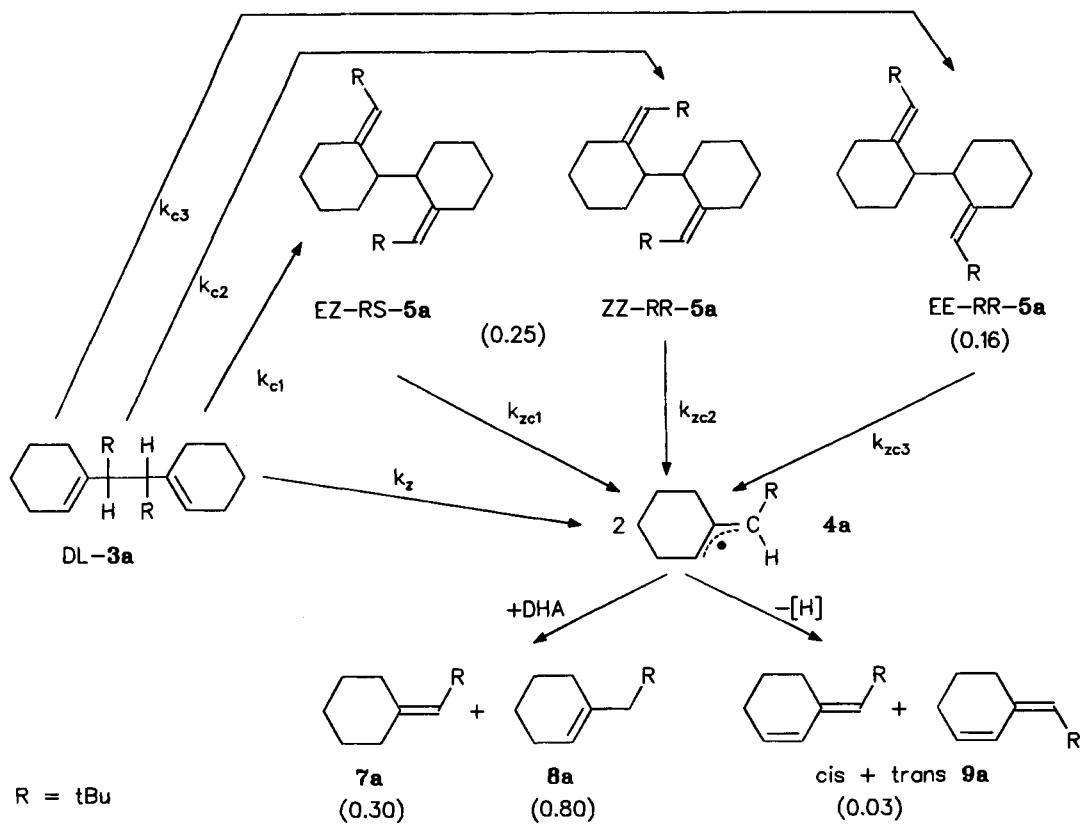
^[*] Die Konfiguration der Isomere **5a** ist im Text stets nur für ein Enantiomer angegeben d.h. *RR* = *RR* + *SS*; *RS* = *RS* + *SR*.

Nach Thermolyse von DL-**3a** in *n*-Nonan mit 10 mol-Äquiv. Dihydroanthracen bei 260°C (540 min) analysierte man die folgenden Produkte mit den Ausbeuten (in mol/mol DL-**3a**) 0.299 **7a**, 0.798 **8a**, 0.033 *cis*- und *trans*-**9a**, 0.159 *EE-RR*-**5a**, 0.251 *EZ-RS* + *ZZ-RR*-**5a**^[*]. Dabei ist ein Teil der Ausbeute an **7a**–**9a** durch Thermolyse der Isomeren **5a** zustandegekommen. Die mit ≥97% Ausbeute für beide Diastereomere **3a** fast quantitative Produktbilanz wurde auch stichprobenweise bei den kinetischen Versuchen (Tab. 2 und 5) gefunden, so daß eine überzeugende kinetische Analyse möglich sein sollte.

Daß sowohl die Produkte als auch die Bruttozerfalls geschwindigkeit von *meso*- bzw. DL-**3a** unabhängig von der Anfangskonzentration und von der Konzentration an 9,10-Dihydroanthracen waren, ist ein Beleg, daß alle Primärradikale **4a** durch den Radikalfänger abgefangen werden. Die Produkte **5a** können demnach nicht durch Radikalrekom bination von **4a** entstanden sein.

Das aus *meso*-**3a** gebildete Cope-Produkt **5a** besitzt nach ¹H-NMR-Analyse *EZ*-Geometrie an den beiden Doppelbindungen. Bei *sesselförmigem* Übergangszustand erwartet man auch als alleiniges Produkt das *EZ*-Isomer **5a** mit *R,R*-bzw. *S,S*-Konfiguration an den beiden Chiralitätszentren^[11]. Ein wattenförmiger Übergangszustand sollte zu *EE*-**5a** und *ZZ*-**5a**, beide mit *R,S*- bzw. *S,R*-Konfiguration, führen. Das in geringer Menge beobachtete weitere Isomer könnte *EE-RR*-**5a** sein. Dies ließ sich aber nicht beweisen.

Von den drei aus DL-**3a** entstehenden Isomeren **5a** waren zwei gaschromatographisch nicht trennbar. Das Hauptprodukt des isolierten Isomerengemisches besitzt nach ¹H-NMR-Analyse *EZ*-Geometrie an beiden Doppelbindungen, den beiden anderen aus DL-**3a** entstehenden Isomeren **5a** ordnen wir nach dem NMR-Spektrum *EE*- oder *ZZ*-Geometrie zu. Bei einer konzertierten Cope-Umlagerung von DL-**3a** könnten bei *sesselförmigem* Übergangszustand *EE*- und *ZZ*-**5a** jeweils mit *R,R*- bzw. *S,S*-Konfiguration entstehen^[11], während *EZ*-**5a** in *RS/SR*-Konfiguration über den wattenförmigen Übergangszustand erwartet wird^[11]. Die drei Isome-



ren werden nach dreistündiger Thermolyse von DL-3a bei 260 °C mit 5 mol % DHA in Benzol gemäß $^1\text{H-NMR}$ -Analyse im Verhältnis 4.8 (EZ): 2.9:1 gebildet, wobei vermutlich das thermodynamisch stabilere EE-5a vor ZZ-5a überwiegt (s. Tab. 8).

Kinetische Messungen

Die kinetischen Messungen der Thermolysereaktion von 3a wurden in den unpolaren Lösungsmitteln Benzol und *n*-Nonan mit der Ampullentechnik^[12] im Thermostaten unter N₂ durchgeführt. Als Radikalfänger dienten 10 Mol-Äquiv. 9,10-Dihydroanthracen. Die Konzentrationen der Edukte 3a, der Cope-Produkte 5a und der Absangprodukte 7a und 8a wurden über den ganzen Zeitraum des Zerfalls von 3a durch quantitative GC-Analyse bestimmt.

Die Konzentration von meso-3a nahm beim Erhitzen nach dem Geschwindigkeitsgesetz 1. Ordnung und unter Bildung des Cope-Produktes EZ-RR-5a sowie der aus dem Radikal 4a gebildeten Produkte 7a, 8a und 9a ab. Da EZ-RR-5a unter den Bedingungen der Thermolyse (ca. 200 °C) stabil ist, kann man die experimentell bestimmte Geschwindigkeitskonstante k_1 entsprechend den Produktverhältnissen in k_c und k_z aufteilen. Es gelten die kinetischen Gleichungen^[13]

$$-\frac{d[\text{meso-3a}]}{dt} = (k_c + k_z)[\text{meso-3a}]$$

$$\frac{d[5\mathbf{a}]}{dt} = k_c[\text{meso-3a}]$$

$$\frac{d[7\mathbf{a} + 8\mathbf{a}]}{dt} = k_z[\text{meso-3a}]$$

Die Lösung dieses Systems von Differentialgleichungen ist^[13]:

$$[5\mathbf{a}]_t = \frac{k_c [\text{meso-3a}]_0}{k_1} [1 - \exp(-k_1 t)] + [5\mathbf{a}]_0$$

$$[3\mathbf{a} + 3\mathbf{b}]_t = \frac{k_z [\text{meso-3a}]_0}{k_1} [1 - \exp(-k_1 t)] + [3\mathbf{a} + 3\mathbf{b}]_0$$

$$k_1 = k_z + k_c$$

Tab. 1. Geschwindigkeitskonstanten k_1 , k_c und k_z der Thermolyse von meso-3a in Benzol unter Zusatz von 10 Mol-Äquiv. 9,10-Dihydroanthracen (DHA)

Temp. [°C]	k_1 (10 ⁻⁵ s ⁻¹)	(%) ^[a]	Meß- dauer [HWZ] ^[b]	k_c (10 ⁻⁵ s ⁻¹)	$r^{[c]}$	k_z (10 ⁻⁵ s ⁻¹)
195.4	2.190	1.0	2.3	1.748	1.000	0.442
207.5	6.917	0.5	2.9	5.208	0.999	1.709
217.6	16.46	0.1	2.8	12.38	1.000	4.080
226.4	33.68	1.1	3.1	24.89	1.000	8.790
236.0	77.51	0.5	3.4	54.96	1.000	22.55

^[a] Standardabweichung in %. — ^[b] Halbwertszeiten. — ^[c] Linearer Korrelationskoeffizient für k_c .

Die Geschwindigkeitskonstanten k_1 (meso) wurden direkt aus der Konzentrationsabnahme durch Ausgleichsrechnung (wir verwendeten das Programm „Kinetik 80“^[14]) bestimmt (s. Tab. 1).

Durch Auftragen bzw. rechnerische Korrelation der Konzentration [5a] gegen $[1 - \exp(-k_1 t)]$ (s. Abb. 1) und Kenntnis der

Anfangskonzentration von $[meso\text{-}3\mathbf{a}]_0$ sowie von k_1 erhält man aus der Steigung die Geschwindigkeitskonstante k_c der Cope-Umlagerung.

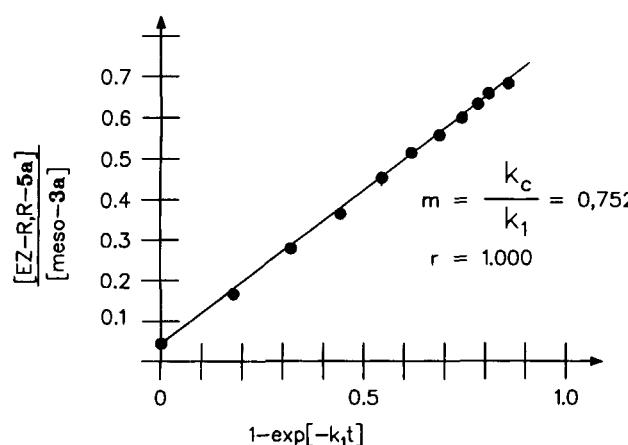


Abb. 1. Graphische Ermittlung der kinetischen Konstante k_c für *meso*-3a aus der Steigung $m = k_c/k_1 = 0.752$

Die Geschwindigkeitskonstanten für den homolytischen Zerfall von *meso*-3a ergeben sich durch die Differenzbildung $k_z = k_1 - k_c$. Für den Temperaturbereich 195–236°C finden sich die Werte von k_c und k_z in Tab. 1.

Zur Prüfung dieser Analyse und des Zerfallschemas von *meso*-3a wurde für eine Temperatur mit dem Simulationsprogramm KISS^[15] für die Geschwindigkeitskonstanten k_c und k_z der Konzentration-Zeitverlauf für *meso*-3a und *EZ-RR-5a* berechnet und mit den experimentellen Werten verglichen (s. Tab. 2). Die gute Übereinstimmung bestätigt die vorgenommene Analyse.

Tab. 2. Vergleich von experimentell bestimmten und mit dem Simulationsprogramm „KISS“^[15] berechneten Konzentrationen von *meso*-3a und *EZ-RR-5a* bei 217°C mit 9,10-Dihydroanthracen als Radikalfänger

t [min]	Konz. <i>meso</i> -3a exp. ^[a]	Konz. <i>meso</i> -3a ber. ^[b]	Konz. <i>EZ-RR-5a</i> exp. ^[a]	Konz. <i>EZ-RR-5a</i> ber. ^[b]
0	2.188	2.188	0.080	0.080
20	1.787	1.790	0.375	0.375
40	1.465	1.474	0.618	0.617
60	1.187	1.210	0.805	0.816
81	0.975	0.975	0.987	0.992
100	0.812	0.815	1.114	1.113
120	0.668	0.669	1.224	1.222
140	0.548	0.549	1.318	1.313
160	0.449	0.451	1.395	1.387
180	0.368	0.370	1.441	1.447
200	0.303	0.304	1.487	1.497

^[a] Relative Konzentrationen aus GC-Peakflächenverhältnissen von Produkt und Standard. — ^[b] Mit dem Simulationsprogramm^[15] unter Verwendung folgender Geschwindigkeitskonstanten berechnete Konzentrationen: $k_c = 1.238 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$; $k_z = 4.080 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$.

Auch DL-3a verschwindet beim Erhitzen selbst bei langer Dauer der Thermolyse streng nach einem Geschwindigkeitsgesetz 1. Ordnung. Aus der Konzentrationsabnahme wurde direkt durch lineare Korrelation die Geschwindigkeitskonstante $k_1(\text{DL})$ für den Temperaturbereich erhalten (s. Tab. 3).

Tab. 3. Geschwindigkeitskonstanten k_1 für den Zerfall von DL-3a zwischen 240 und 280°C unter Zutat von 10 Mol-Äquiv. DHA in *n*-Nonan

Temp. [°C]	k_1 [10^{-4} s^{-1}]	(%) ^[a]	$\tau^{[b]}$ [min]	Meßdauer [HWZ] ^[c]
240.0	0.716	0.8	161.0	3.7
248.4	1.408	1.6	86.1	5.6
253.4	2.195	1.9	52.6	5.7
260.0	3.680	0.6	31.4	5.7
272.0	9.178	0.5	12.6	5.9
280.0	17.250	0.5	6.7	5.9

^[a] Standardabweichung. — ^[b] Halbwertszeit. — ^[c] Halbwertszeiten.

Diese Geschwindigkeitskonstante setzt sich additiv zusammen aus

$$k_1(\text{DL}) = k_z(\text{DL}) + k_{c1} + k_{c2} + k_{c3}.$$

Nimmt man für das Entstehen der Cope-Produkte aus DL-3a vereinfachend Parallelreaktionen 1. Ordnung ohne Folgereaktionen an (d.h. k_{z1}, k_{z2} und $k_{z3} \ll k_{c1}, k_{c2}, k_{c3}$), so lassen sich k_{c3} und die Summe von k_{c1} und k_{c2} (die Isomere *EZ-RR-5a* und *ZZ-RR-5a* ließen sich gaschromatographisch nicht auftrennen) gemäß folgender Gleichungen bestimmen.

$$[EE\text{-}RR\text{-}5\mathbf{a}]_t = [EE\text{-}RR\text{-}5\mathbf{a}]_0 + (k_{c3}[\text{DL-3a}]_0/k_1)[1 - \exp(-k_1 t)]$$

$$[EZ\text{-}RS\text{-} + ZZ\text{-}RR\text{-}5\mathbf{a}]_t = (k_{c1} + k_{c2})[\text{DL-3a}]_0/k_1 \\ [1 - \exp(-k_1 t)] + [EZ\text{-}RS\text{-} + ZZ\text{-}RR\text{-}5\mathbf{a}]_0$$

Durch graphische Auftragung von $[EE\text{-}RR\text{-}5\mathbf{a}]_t$, bzw. $[EZ\text{-}RS\text{-} + ZZ\text{-}RR\text{-}5\mathbf{a}]_t$ gegen $[1 - \exp(-k_1 t)]$ erhält man wieder aus der Steigerung der Geraden die Konstanten k_{c3} und $(k_{c1} + k_{c2})$. Bei diesem Vorgehen handelt es sich allerdings für DL-3a nur um ein Näherungsverfahren, weil auch die Isomere 5a unter den Reaktionsbedingungen, wenn auch langsam, in Radikale 4a zerfallen.

Da $k_{z3} \ll k_{c3}$ ist, erhält man, wenn man bei der kinetischen Analyse nur die ersten 10–20% Umsatz berücksichtigt, k_{c3} bei der oben geschilderten Auswertung in guter Näherung. Das gleiche gilt im Prinzip für die Bestimmung von k_{c1} . Bei $[ZZ\text{-}RR\text{-}5\mathbf{a}]$ ist die Situation allerdings umgekehrt $k_{c2} \ll k_{z2}$. Weil *EZ-RR-5a* und *ZZ-RR-5a* gaschromatographisch nur gemeinsam bestimmt werden konnten, ist die Annahme nicht stattfindender Folgereaktionen der Cope-Produkte 5a eine grobe Näherung. Da aber $k_{c1} > k_{c2}$ ist, erhält man bei geringem Umsatz an DL-3a d.h. nur geringer Konzentration von *EZ-RR-5a* und *ZZ-RR-5a*, nach obigem Formalismus auch eine relativ gute Näherung für $(k_{c1} + k_{c2})$. Zur Separierung dieser beiden Geschwindigkeitskonstanten dienten die $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch bestimmten Verhältnisse von *EZ-RR-5a* und *ZZ-RR-5a*, wie sie nach dreistündigem Erhitzen von DL-3a auf 260°C vorlagen. Darüber hinaus ist man für die Aufspaltung auf die Variation von k_{c1} und k_{c2} mit dem Simulationsprogramm „KISS“^[15] (s.o.) und den Vergleich der berechneten Werte für die Zeitabhängigkeit der Konzentrationen von *EZ-RR-5a* und *ZZ-RR-5a* mit experimentellen Werten angewiesen.

Wenn das Edukt DL-3a vollständig verbraucht ist, d.h. kein *EE-RR-5a* mehr gebildet wird, zerfällt *EE-RR-5a* nach einem Geschwindigkeitsgesetz 1. Ordnung. Man kann die

Tab. 4. Geschwindigkeitskonstanten (10^{-5} s^{-1}) k_1 , k_{c1} , k_{c2} , k_{c3} , k_{zc1} , k_{zc2} und k_{zc3} zwischen 240 und 280°C mit 10 mol-Äquiv. DHA in *n*-Nonan

T [°C]	k_1	k_{c1}	k_{c2}	k_{c3}	k_{zc1}	k_{zc2}	k_{zc3}
240.0	2.51	2.40	0.90	1.35	0.112	2.00	0.052
248.4	6.00	4.45	1.80	2.70	— ^[a]	— ^[a]	— ^[a]
253.4	8.60	6.60	2.70	4.19	0.300	4.40	0.253
260.0	14.60	11.00	4.50	6.77	0.550	8.50	0.428
272.0	41.70	25.20	9.30	15.86	1.720	20.14	1.295
280.0	85.60	46.00	15.00	29.00	4.200	50.00	3.150

^[a] Diese Geschwindigkeitskonstanten wurden nicht bestimmt.

Zerfallsgeschwindigkeit k_{zc3} dann direkt aus der Produktabnahme bestimmen. Für k_{zc1} und k_{zc2} gestaltet sich die Auswertung schwieriger. Da $k_{c1} > k_{c2}$ und $k_{zc1} < k_{zc2}$, ist **ZZ-RR-5a** lange vor **EZ-RS-5a** vollständig zerfallen. Bei sehr langen Thermolysezeiten ist folglich [**EZ-RS-5a** + **ZZ-RR-5a**] = [**EZ-RS-5a**]. **EZ-RS-5a** zerfällt dann nach einer Kinetik 1. Ordnung, und man kann die Zerfallsgeschwindigkeit k_{zc1} ebenfalls ermitteln.

Tab. 5. Vergleich von experimentell bestimmten und mit einem Simulationsprogramm^[15] berechneten Konzentrationen von **DL-3a**, **EE-RR-5a** und der Summe von **EZ-RS-5a** und **ZZ-RR-5a** bei der Thermolyse von **DL-3a** bei 280°C mit 10 Mol-Äquiv. DHA als Radikalfänger

t [min]	[DL-3a]		[EE-RR-5a]		[EZ-RS-5a + ZZ-RR-5a]	
	exp. ^[a]	ber. ^[b]	exp. ^[a]	ber. ^[b]	exp. ^[a]	ber. ^[b]
0.0	1.589	1.589	0.187	0.187	0.413	0.413
1.8	1.311	1.321	0.235	0.230	0.504	0.498
3.8	1.060	1.070	0.282	0.271	0.573	0.576
5.8	0.908	0.866	0.306	0.308	0.627	0.636
7.8	0.720	0.701	0.327	0.329	0.685	0.682
9.9	0.557	0.562	0.356	0.351	0.728	0.718
11.8	0.445	0.459	0.373	0.366	0.748	0.742
13.8	0.380	0.372	0.376	0.379	0.767	0.760
16.8	0.283	0.271	0.385	0.394	0.780	0.778
26.8	0.091	0.094	0.426	0.415	0.784	0.784
39.8	0.026	0.023	0.425	0.416	0.744	0.746
54.8	0.004	0.022	0.408	0.705	0.698	
114.8		0.376	0.365	0.561	0.563	
174.8		0.315	0.326	0.461	0.477	
234.8		0.288	0.291	0.406	0.409	
318.8		0.256	0.248	0.352	0.331	
354.8		0.231	0.232	0.303	0.302	
414.8		0.206	0.207	0.274	0.260	

^[a] Relative Konzentrationen aus GC-Flächenverhältnissen von Produkt und Standard. **EZ-RS-5a** und **ZZ-RR-5a** sind im GC nicht trennbar; es konnte deshalb nur die Summe der beiden Produkte bestimmt werden. — ^[b] Mit einem Simulationsprogramm^[15] berechnete Konzentrationen. Es wurden die folgenden Geschwindigkeitskonstanten verwendet: $k_{ZE} = 8.586 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$, $k_{C1} + k_{C2} = 6.10 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$, $k_{C3} = 2.90 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$, $k_{ZC1} = 4.20 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$, $k_{ZC3} = 3.15 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$, $k_{C1} = 4.60 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$, $k_{C2} = 1.50 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$, $k_{ZC2} = 5.00 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$.

Bei der Bestimmung von k_{zc2} ist man auf die Simulation angewiesen. Durch möglichst genaue manuelle Angleichung der berechneten an die experimentellen Werte von [**EZ-RS-5a** + **ZZ-RR-5a**] gewinnt man Näherungen für k_{zc2} .

Die nach der beschriebenen Methodik bestimmten Geschwindigkeitskonstanten für das kinetische System der Thermolyse von **DL-3a** sind für 6 verschiedene Tempera-

turen zwischen 240 und 280°C in Tab. 4 zusammengefaßt. Dabei konnten die Geschwindigkeitskonstanen k_1 (DL), k_{c3} und k_{zc3} relativ genau aus den experimentellen Werten ermittelt werden. Mit dem Simulationsprogramm „KISS“^[15] ließen sich die Konzentrationsverläufe gut simulieren mit nur geringfügig von den anfänglichen Näherungslösungen abweichenden k -Werten, so daß die Fehler dieser Geschwindigkeitskonstanten wahrscheinlich gering sind. Alle Geschwindigkeitskonstanten, die sich auf die Bildung oder den Zerfall der gaschromatographisch nicht trennbaren Cope-Produkte **EZ-RS-5a** und **ZZ-RR-5a** beziehen (k_{c1} , k_{c2} , k_{zc1} , k_{zc2}), sind dagegen mit einer größeren Unsicherheit behaftet, da man hierbei weitgehend auf die Simulation der Kinetik angewiesen war. Als Vergleich zu den berechneten Werten steht, wie oben aufgeführt, nur die Summe von zwei Produkten zur Verfügung. Der Vergleich der experimentell bestimmten mit den berechneten Konzentrationen von **DL-3a**, **EE-RR-5a** und der Summe von **EZ-RS-5a** und **ZZ-RR-5a** während der Thermolyse von **DL-3a** in Tab. 5 zeigt zwar eine sehr gute Übereinstimmung, die Eindeutigkeit der vor-

Tab. 6. Aktivierungsparameter für die beim Erhitzen von **DL-3a** und **meso-3a** in Gegenwart von 10 Mol-Äquiv. DHA als Radikalfänger auftretenden Reaktionen

Reaktion	ΔH^\ddagger [kcal/mol]	ΔS^\ddagger [e.u.]	ΔG^\ddagger (300°C) [kcal/mol]	$T_{(t=1 \text{ h})}^{[a]}$ [°C]
C—C-Spaltung von DL-3a	47.8 ± 0.9	12.7 ± 1.8	40.6 ± 0.9	262.6
C—C-Spaltung von meso-3a	44.1 ± 1.0	10.4 ± 2.1	38.2 ± 1.0	234.5
C—C-Spaltung von EZ-RS-5a	50.0 ± 3.0	10.4 ± 5.7	44.1 ± 3.0	300.8
C—C-Spaltung von ZZ-RR-5a	43.9 ± 3.4	4.2 ± 6.4	41.5 ± 3.4	269.9
C—C-Spaltung von EE-RR-5a	55.4 ± 3.2	19.8 ± 1.7	44.1 ± 3.2	300.7
Cope-Umlagerung von DL-3a zu EZ-RS-5a	40.5 ± 0.4	-1.8 ± 0.7	41.5 ± 0.4	268.0
Cope-Umlagerung von DL-3a zu ZZ-RR-5a	38.4 ± 1.1	-7.7 ± 2.1	42.8 ± 1.1	283.1
Cope-Umlagerung von DL-3a zu EE-RR-5a	41.9 ± 0.3	-0.1 ± 0.6	42.0 ± 0.3	274.5
Cope-Umlagerung von meso-3a zu EZ-RR-5a	39.1 ± 0.2	2.3 ± 0.4	37.8 ± 0.2	223.0

^[a] Temperatur, bei der die Halbwertszeit 1 h beträgt.

genommenen Analyse ist wegen des komplexen kinetischen Systems jedoch nicht zu beweisen.

Aus den ermittelten Geschwindigkeitskonstanten wurden die Aktivierungsparameter nach Eyring^[16] für alle bei der Thermolyse von *meso*-3a und DL-3a beteiligten Reaktionen berechnet (s. Tab. 6). Die Aktivierungsenthalpien ΔH^\ddagger für die Cope-Umlagerung von *meso*-3a und DL-3a zu den verschiedenen Isomeren von 5a unterscheiden sich nur geringfügig und liegen mit Werten zwischen 38 und 42 kcal/mol um durchschnittlich ca. 5 kcal/mol höher als die bekannten Aktivierungsenthalpien von 33–36 kcal/mol für die Cope-Umlagerungen von 1,1-Dideuterio-1,5-hexadien^[17], 3-Methyl-1,5-hexadien^[18], 3,3-Dimethyl-1,5-hexadien^[19,20] und *meso*- bzw. DL-3,4-Dimethyl-1,2-hexadien^[21].

Die sperrigen *tert*-Butylgruppen in Position 3 und 4 sowie die zusätzliche Substitution in den Positionen 1, 2, 5 und 6 behindern die Cope-Umlagerung von 3a im Vergleich zu den in 3- und 4-Position methylsubstituierten 1,5-Hexadienen. Die Aktivierungsentropien ΔS^\ddagger für die Cope-Umlagerung von *meso*-3a und DL-3a zu den Isomeren 5a sind mit Werten zwischen –8 und +2 e.u. im Durchschnitt etwas weniger negativ als die Aktivierungsentropien für die oben erwähnten methylsubstituierten 1,5-Hexadiene, die sich zwischen –5 und –14 e.u. bewegen^[18,19,20]. Wahrscheinlich sind die Übergangzustände bei der Cope-Umlagerung von 3a durch die mehrfache Substitution mit teilweise sperrigen Substituenten weniger eng als bei den weniger substituierten 1,5-Hexadienen. Insgesamt lassen die hohe Stereospezifität, die niedrigen Aktivierungsentropien und die Aktivierungsenthalpien der Cope-Umlagerung von *meso*- und DL-3a auf einen konzertierten Prozeß schließen. Der Vergleich der freien Aktivierungsenthalpien für die Cope-Umlagerung der formal 1,2,3,4,5,6-hexaalkylsubstituierten 1,5-Hexadiene 3a mit methylsubstituierten 1,5-Hexadienen mit ΔG^\ddagger (300°C) = 40 bis 41 kcal/mol^[18,19,20] zeigt, daß sterische Effekte einen geringen Einfluß auf die Geschwindigkeit der Cope-Umlagerung besitzen.

Thermochemische Messungen

Die Standardbildungsenthalpie $\Delta H_f^0(c)$ des kristallinen *meso*-3a wurde durch Messung der Verbrennungsenthalpie $\Delta H_c^0(c)$ von *meso*-3a mit einem aneroiden Mikrokalorimeter^[22] bestimmt. Es wurde dazu eine durch Chromatographie und Umkristallisieren gereinigte Probe eingesetzt, in der nach Reinheitsbestimmung mittels DSC durch Peakformanalyse des Schmelzpeaks^[23] <0.01% Verunreinigungen nachzuweisen waren. Die Verbrennungen der tablettenproben verliefen vollständig, wenn als Hilfsstoff Paraffinöl zugesetzt wurde. Aus sieben Versuchen (s. Exp. Teil, Tab. 9) ergab sich im Mittel $\Delta H_c^0(c) = -3280.66 (\pm 1.04 \text{ kcal/mol})$. Die Standardabweichung von 0.032% war deutlich höher als in den Eichversuchen mit Benzoesäure ($\pm 0.023\%$). Es resultiert eine Bildungsenthalpie von $\Delta H_f^0(c) = -86.45 \text{ kcal/mol}$.

Die Sublimationsenthalpie von *meso*-3a $\Delta H_{\text{sub}} = 28.00 \pm 0.58 \text{ kcal/mol}$ wurde aus der Temperaturabhängigkeit der Sättigungsdampfdrucke errechnet, die zwischen 70 und 130°C mit einer Überführungsmethode^[24] bestimmt wurden (s. Exp. Teil, Tab. 10). Unter Vernachlässigung der unbekannten aber wahrscheinlich geringen^[25] Temperaturabhängigkeit von ΔH_{sub} ergibt sich eine Standardbildungsenthalpie für die Gasphase von $\Delta H_f^0(g) = -58.4 (\pm 1.2 \text{ kcal/mol})$. Zur Berechnung der Spannungsenthalpie $H_s = \Delta H_f^0(g) - \Delta H_f^0$ wurde der spannungsfreie Referenzwert ΔH_f^0 durch Gruppeninkremente festgelegt in Analogie zu den Gruppeninkrementen für Alkane^[26] von v. R. Schleyer ($\text{CH}_3 = -10.05$, $\text{CH}_2 = -5.16$, $\text{CH} = -2.14$, $\text{C} = -0.40 \text{ kcal/mol}$), die wir generell bevorzugen^[3,25]. Es ergab sich für die beiden Gruppeninkremente $\text{C}_d\text{H} = 8.6$ und $\text{C}_d = 10.3 \text{ kcal/mol}$. Damit errechnet sich für *meso*-3a eine Spannungsenthalpie von $H_s = 10.2 \text{ kcal/mol}$.

Kraftfeldberechnungen

Bei der Konformationsanalyse^[7] von *meso*- und DL-3a ergibt die Rotation um die zentrale Bindung (Abb. 2) sowie

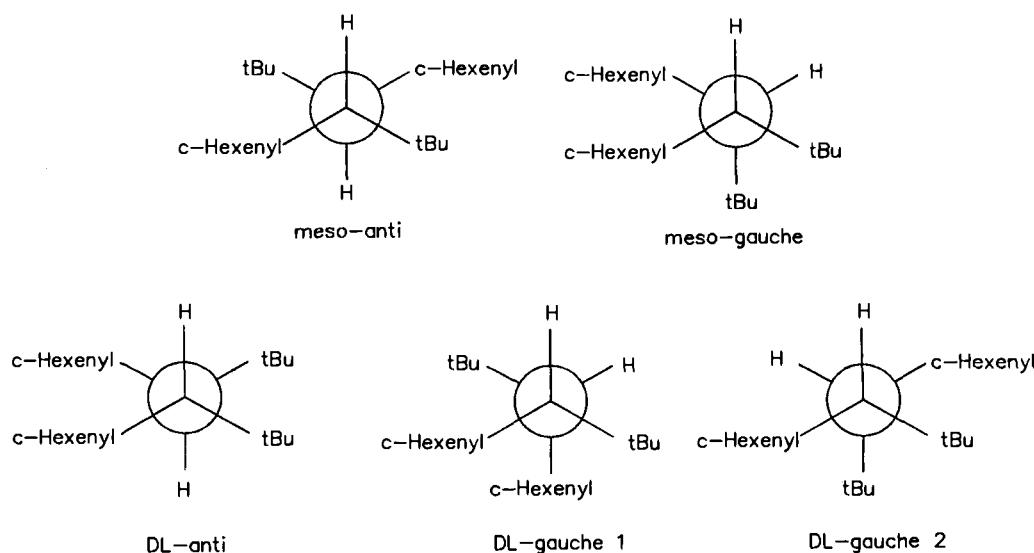


Abb. 2. Rotationsisomere von *meso*-3a und DL-3a in der Newman-Projektion entlang der zentralen C₆–C_e-Bindung

um die exocyclischen C—Ring-Bindungen der Cyclohexenylreste (Abb. 3) verschiedene Konformere. Weiterhin können die Cyclohexenylringe durch Pseudorotation zwei enantiomere Pseudosesselkonformationen einnehmen (Abb. 4).

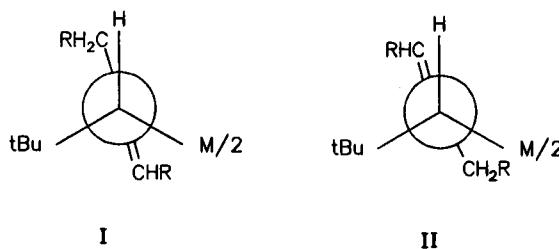


Abb. 3. Rotationsisomere mit unterschiedlicher Stellung der Cyclohexenylringe in der Newman-Projektion entlang der exocyclischen Cyclohexenyl—C-Bindung

In Cyclohexen sind diese zwar enantiomer (Abb. 4) jedoch nicht in **3a** (s. Tab. 7). Mit dem MM2-Programm^[27] wurden die verschiedenen Rotamere berechnet. Die wichtigsten davon und ihre Energien sind in Tab. 7 aufgelistet.

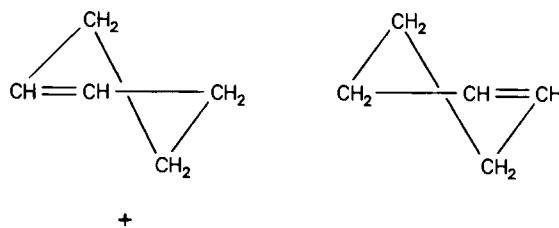


Abb. 4. Enantiomere Strukturen von Cyclohexen mit positivem (+) und negativem (-) $\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2$ -Torsionswinkel

Als Vorzugskonformation ergab sich für *meso*-**3a** eine *anti*-Konformation (Abb. 2) an der zentralen Bindung mit einer Spannungsenthalpie $H_s = 14.6 \text{ kcal/mol}$ für *DL*-**3a** eine Konformation mit *gauche*-ständigen Wasserstoffen und Cyclohexenylresten (Abb. 2) mit $H_s = 16.7 \text{ kcal/mol}$. Die Strukturparameter^[2a] stimmen weitgehend mit den früher publizierten Daten aus der Röntgenstrukturanalyse von *meso*-**3a**^[7] überein. Durch Berechnung der Rotationsprofile mit der „Driver-Technik“^[27] ergab sich eine bemerkenswert hohe Rotationsbarriere für die Rotation der Cyclohexenylringe um die C—Ring-Bindung von 14–17 kcal/mol. Die gegenseitige Umwandlung der Konformeren **I** und **II** (Abb. 3) sollte auf der NMR-Zeitskala langsam sein und ist wohl dafür verantwortlich, daß experimentell jeweils drei Rotamere von *meso*-**3a** und *DL*-**3a** bei Raumtemperatur nachweisbar sind. Eine direkte Zuordnung der NMR-Signale zu den berechneten Rotameren ist nicht möglich.

Die Analyse der Cope-Produkte **5a** ergab in allen Fällen Vorzugskonformationen mit *anti*-ständigen H-Atomen an der zentralen Bindung. Die Verknüpfung der beiden Methylencyclohexanringe^[2a] erfolgt weitgehend über axiale Bindung der Cyclohexanringe. Spannungsenthalpien und Bildungsenthalpien der Vorzugskonformationen von **3a**, **5a** und **8a** sind in Tab. 8 aufgelistet zusammen mit den Resultaten aus Berechnungen mit den Kraftfeldern MM2ERW^[28]

Tab. 7. Resultate der Konformationsanalyse von *meso*- und *DL*-**3a** mit dem Kraftfeld MM2

	Konfiguration Molekül- hälfte ^[a] (1) (2)	C_e-C_e ^[b] (1) (2)	Konforma- tion		H_s [kcal/ mol]
			C—Ring ^[c] (1) (2)	Ring ^[d] (1) (2)	
<i>meso</i>	<i>R</i> <i>S</i>	<i>anti</i>	I	I	—
			I	I	+
			II	II	—
	<i>R</i> <i>S</i>	<i>gauche</i>	II	II	—
			I	I	+
			I	II	+
<i>DL</i>	<i>R</i> <i>R</i>	<i>anti</i>	I	I	—
			II	II	—
			I	I	—
	<i>gauche</i> 1		I	I	—
			I	I	+
			II	II	—
	<i>gauche</i> 2		I	I	—
			I	II	—
			II	II	—

^[a] Zuordnung von Konfiguration und Konformation für beide Molekühläfte (1) bzw. (2). — ^[b] Siehe Abb. 2, Konformation an der zentralen Bindung. — ^[c] Siehe Abb. 3, Stellung des Cyclohexenylringes. — ^[d] Enantiomeres des Cyclohexens, s. Abb. 4.

Tab. 8. Vergleich der mit Kraftfeldverfahren berechneten Bildungsenthalpien $\Delta H_f^0(\text{g})$ und Spannungsenergien H_s der Vorzugskonformationen von **3a**, **5a** sowie **7a**

Substanz	exp.	$\Delta H_f^0(\text{g})$ [kcal/mol]		
		MM2 ^[a]	(H) MM2ERW ^[b]	MM3 ^[c]
<i>meso</i> - 3a	—58.4 ± 1.2	—53.9 (14.6)	—53.1 (15.4)	—43.8 (24.7)
DL - 3a		—51.8 (16.7)	—50.9 (17.5)	—39.0 (29.5)
<i>EE-RS</i> - 5a		—56.2 (12.3)	—55.7 (12.8)	—56.5 (12.0)
<i>EZ-RS</i> - 5a		—54.5 (14.0)	—54.1 (14.4)	54.5 (14.0)
<i>ZZ-RS</i> - 5a		—47.5 (21.0)	—48.3 (20.1)	—51.5 (17.0)
<i>EE-RR</i> - 5a		—53.2 (15.3)	—52.6 (15.8)	—53.0 (15.5)
<i>EZ-RR</i> - 5a		—50.8 (17.7)	—50.4 (18.0)	—51.1 (17.4)
<i>ZZ-RR</i> - 5a		—45.3 (23.2)	—45.3 (23.3)	—43.1 (25.4)
8a		—35.1 (2.1)	—35.1 (2.1)	—34.4 (2.8)

^[a] MM2-Kraftfeld^[27]. — ^[b] Erweitertes MM2-Kraftfeld von Roth^[28]. — ^[c] MM3-Kraftfeld von Allinger^[29].

und MM3^[29]. Auffallend sind die Unterschiede zwischen den Resultaten der verschiedenen Kraftfelder, insbesondere für **3a**. Mit MM3 ergibt sich für *meso*- und *DL*-**3a** mit $H_s = 24.7$ bzw. 29.5 kcal/mol die höchste Energie. Aber auch mit MM2 und MM2ERW ergeben sich für *meso*-**3a** mit $H_s = 14.6$ bzw. 15.4 kcal/mol höhere Werte als aus den thermischen Messungen [$H_s(\text{exp.}) = 10.2 \text{ kcal/mol}$]. Diese Schwäche der verfügbaren Kraftfelder bei der Berechnung der Spannungsenthalpien von *meso*- und *DL*-**3a** vereitelt die

bei anderen Verbindungsklassen übliche quantitative Analyse des sterischen Effektes durch Kraftfeldrechnung^[3]. Besonders deutlich wird dies daran, daß *meso-3a* nach Berechnung die kleinere Spannungsenthalpie als *DL-3a* haben soll, obwohl es die geringere thermische Stabilität, d.h. die kleinere Aktivierungsenthalpie der Thermolyse besitzt. Es muß daher für diese Analyse der experimentelle Wert der Spannungsenthalpie von *meso-3a* zugrundegelegt werden.

Diskussion

Die kinetische Analyse der thermisch induzierten Reaktionen von *meso*- und *DL-3a* hat gezeigt, daß Cope-Umlagerung und Homolyse von **3a** zwei unabhängige Reaktionskanäle sind. Dies wird besonders deutlich durch die für beide Reaktionen gefundenen unterschiedlichen, typischen Aktivierungsparameter (s. Tab. 7)

Die Aktivierungsenthalpien ΔH^+ für die homolytische Spaltung der zentralen C—C-Bindung von *meso-3a*, *DL-3a* und der untersuchten Isomeren von **5a** unterscheiden sich erwartungsgemäß deutlich (Tab. 6). Arbeiten^[3,30,31] über den thermischen Zerfall von unterschiedlich substituierten Ethanen zeigen, daß die Stabilität der zentralen C—C-Bindung von sterischen und elektronischen Faktoren beeinflußt wird. Die durch Bindungsspaltung von **3a** und **5a** gebildeten Allylradikale sind resonanzstabilisiert, was zu einer Absenkung der Energie des Übergangszustandes und damit im Vergleich zu alkylsubstituierten Ethanen zu niedrigeren Aktivierungsenergien führt. Da bei *meso-3a*, *DL-3a* und den Isomeren von **5a** die gleichen Radikale entstehen, sollten alle Übergangszustände für die homolytische Bindungsspaltung ähnliche Energie besitzen. Betrachtet man die Aktivierungsenergien für die Cope-Produkte **5a**, so ergibt sich von der *EE*- zur *ZZ*-Geometrie an den Doppelbindungen eine abnehmende thermochemische Stabilität als Folge der unterschiedlichen Molekülpotenzial im Grundzustand^[3,30,31]. Dabei ist zu beachten, daß die Aktivierungsdaten für die C—C-Spaltung von *EZ-RS-5a* und *ZZ-RR-5a* aufgrund der Schwierigkeiten bei der Bestimmung der entsprechenden Geschwindigkeitskonstanten mit relativ großen Fehlern behaftet sind. In den zu **3a** und **5a** analogen Tetraalkylethanen, der sogenannten C_4C_4 -Reihe von Kohlenwasserstoffen^[31] besteht eine Korrelation zwischen der Spannungsenthalpiedifferenz von Edukt und Produkt, der Dissoziationspotenzial $D_s = H_s(\text{Dimer}) - 2H_s(\text{Radikal})$ und der Zerfallsneigung, gemessen an der freien Aktivierungsenthalpie bei einer mittleren Vergleichstemperatur (300°C) und einer mittleren Aktivierungsentropie von ΔS^+ (mittel) = 14 e.u.: $\Delta G^+(300^\circ\text{C}) = (66.0 \pm 1.4) - (0.79 \pm 0.06) D_s$ ^[32]. Dabei wird $H_s(\text{Radikal})$ mit $H_s(\mathbf{8a}) = 2.1 \text{ kcal/mol}$ (s. Tab. 8) gleichgesetzt.

Mit dieser empirischen Beziehung läßt sich die Geschwindigkeit abschätzen, mit der ein Tetraalkylethan mit der gleichen Dissoziationspotenzial wie *meso-3a* zerfallen würde. ΔG^+ (Alkan, D_s) läßt sich dann mit der mittleren Aktivierungsentropie in die Aktivierungsenthalpie ΔH^+ ($D_s = 8.1 \text{ kcal/mol} = 69.3 \text{ kcal/mol}$ umrechnen. Die Hälfte der Differenz zwischen diesem Wert und der Aktivierungsenthalpie

C. Herberg, H.-D. Beckhaus, T. Körtvelyesi, C. Rüchardt

der Thermolyse von *meso-3a* $\Delta\Delta H^+ = (69.3 - 44.1)/2 = 12.6 \text{ kcal/mol}$ entspricht dem reinen Substituenteneffekt nach Eliminierung der sterischen Effekte. Die Homolyse einer C—C-Bindung wird also beim Austausch einer Alkylgruppe gegen eine Allylgruppe um 12.6 kcal/mol erleichtert. Dieser Substituenteneinfluß darf weitgehend der Stabilisierung der Allylradikale durch Resonanz zugeschrieben werden, falls kein spezifischer Einfluß der Doppelbindung auf die Aktivierungsbarriere der Rückreaktion vorliegt. Eine spezifisch höhere Aktivierungsenthalpie der Dimerisierung bei Allylradikalen läßt sich aus experimentellen Daten nicht erkennen, stabilisierte Radikale dimerisieren nicht langsamer als Alkylradikale. Wir fanden z.B., daß auch die hochstabilisierten α -Cyan- α -methoxybenzyl-Radikale ohne (positive) Aktivierungsenthalpie dimerisieren^[30d]. Die Behinderung der Dimerisierung von persistenten Radikalen ist ein sterischer Effekt. Die geringe Spannungsenthalpie von **3a** läßt keine sterische Behinderung erwarten. Aus semiempirischen MO-Berechnungen^[33,2a] kann man ableiten, daß das unsubstituierte Allylradikal gegenüber dem Ethyl- oder Methyleradikal eine niedrigere und leicht negative Aktivierungsenthalpie der Dimerisierung zeigt (ca. -1 bis -2 kcal/mol).

Unter Berücksichtigung der Streubreite der eingehenden Messungen liefert die Analyse eine Stabilisierungsenthalpie H_R der Radikale **4a** von $12.6 \pm 1.5 \text{ kcal/mol}$. Dieser Wert ist etwas niedriger als die von Roth erhaltenen Allylstabilisierungsenthalpie ASE = 13.4 bzw. 14.5 kcal/mol^[6] für verschiedene stark methylierte Allylradikale, die Fehlergrenzen sind aber überlappend.

Auch mit dem von uns früher bestimmten Werte der Benzylresonanz (8.5 kcal/mol)^[3] ist unser neues Ergebnis kompatibel, weil die Allylresonanzenergie meist etwas größer ist als die Benzylresonanz. Über die Bestimmungen der Allylresonanzenergie aus C—C-Spaltungsreaktionen anderer Modellverbindungen, die zu einem ähnlichen Ergebnis führen, werden wir demnächst berichten.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für finanzielle Unterstützung, Frau P. Faller, und Frau V. Jaeschke für technische Unterstützung.

Experimenteller Teil

¹H-NMR: 90 MHz, Varian EM 390; 250 MHz, Bruker WM 250, 400 MHz, Bruker AM 400. — ¹³C-NMR: 80 MHz Bruker WP 80; interner Standard TMS. — MS: Finnigan MAT 44 S. — PE = Petrolether.

meso-3,4-Di(1-cyclohexen-1-yl)-2,2,5,5-tetramethylhexan (meso-3a)^[8,33]: Unter N₂ und Eisbadkühlung wurden 2.00 g (6.80 mmol) *meso*-2,2,5,5-Tetramethyl-3,4-diphenylhexan^[10a,2a] und 2.5 g (360.3 mmol) Lithiumgranaten vorgelegt. 75 ml wasserfreies Ethylamin wurden in einen mit einem Eis/NaCl/Aceton-Bad auf ca. -10°C gekühlte kalibrierte Vorlage, die wenig festes NaOH enthielt, kondensiert. Durch schwaches Erwärmen wurde das Ethylamin in den Reaktionskolben überdestilliert. Dabei färbte sich die Reaktionslösung sofort tiefblau. Anschließend wurde bei 0°C 4 h gerührt, wobei der Rückflußkühler mit Methanol auf -10°C gekühlt wurde. Nach 2.5 h nahm die Mischung eine graue Färbung an. Am Ende der Reaktion wurden einige Spatelspitzen NH₄Cl zugegeben, und das restliche Ethylamin wurde durch leichtes Erwärmen abge-

dampft. Unter Kühlung und starkem N₂-Strom wurden Lithiumreste durch Zugabe von Eiswasser vernichtet. Die wäßrige Phase wurde viermal mit insgesamt 300 ml Ether extrahiert. Anschließend wurden die vereinigten organischen Phasen zweimal mit H₂O gewaschen und mit MgSO₄ getrocknet. Nach Abtrennen des Lösungsmittels im Rotationsverdampfer verblieben 1.68 g eines leicht gelb gefärbten Feststoffs, der nach GC-Analyse (Säule: SE 30/15 m; Temp.-Programm 130_s, 10, 180₁₅) 91% *meso*-3a (*t_{Ret}* = 16.5 min) sowie insgesamt 9% zweier nicht identifizierter Verunreinigungen (*t_{Ret}* = 15.1 und 15.9 min) enthielt. Aus dem Produktgemisch konnte *meso*-3a durch Säulenchromatographie [Säule 55 cm × 3 cm, 150 g, Kieselgel, Laufmittel PE 60/70; *R_f* (*meso*-3a) = 0.62, *R_f* (nicht identifizierte Verunreinigungen) = 0.59 und 0.54; die DC-Platten wurden mit einer ethanolischen Molybdatophosphorsäurelösung angefärbt] und anschließende Umkristallisation aus Toluol/Ethanol (1:1) in einer GC-Reinheit >99% isoliert werden. Ausb. 1.09 g (53%) (Lit.^[8] 54%), Schmp. 172–173 °C (Lit.^[7] 174 °C), GC-Reinheit (Bedingungen s.o.) >99%. — ¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ = 0.95, 0.96 (s, nicht getrennt integrierbar, Signal bei 0.96 wesentlich stärker, 18H, CH₃), 1.34–1.75 (m, 8H, CH₂), 1.92–2.07 (m, 8H, C=C—CH₂), 2.17, 2.25, 2.28 (3 s im Verhältnis 11.5:1:1.3, 2H, CH), 5.36 und 5.45 (2 m, im Verhältnis 5.0:1, 2H, =CH). — ¹³C-NMR (80 MHz, CDCl₃): δ = 22.47 und 22.91 (=C—CH₂), 25.75 und 27.66 (CH₂—CH₂), 30.16 (CH₃), 34.13 [C(CH₃)₃], 56.63 (CH), 125.84 (=CH), 140.66 (=C). — MS (70 eV), *m/z* (%): 245 (2), 190 (8), 189 (41), 175 (6), 152 (2), 151 (27) [M/2], 150 (27), 95 (100), 93 (14), 91 (15), 83 (14), 81 (48), 69 (22), 67 (30), 57 (98).

C₂₂H₃₈ (302.5) Ber. C 87.34 H 12.68 Gef. C 87.08 H 12.59

DL-3,4-Di(1-cyclohexen-1-yl)-2,2,5,5-tetramethylhexan (DL-3a)^[8,34]: Analog zur Darstellung von *meso*-3a wurden 2.00 (6.80 mmol) DL-2,2,5,5-Tetramethyl-3,4-diphenylhexan^[2a,33] mit 2.5 g (360.3 mmol) Lithiumgranalien in 75 ml wasserfreiem Ethylamin umgesetzt und 5 h unter N₂ bei 10 °C gerührt. Nach der Aufarbeitung erhielt man 1.80 g eines blaßgelben Öls, das nach GC-Analyse (Säule SE 30/15 m, Temp.-Programm 130_s, 10, 180₁₅) zu 97% aus DL-3a (*t_{Ret}* = 14.4 min) bestand. Das Rohprodukt wurde aus 50 ml Ethanol umkristallisiert. Bei –25 °C erhielt man farblose, schuppige Kristalle. Ausb. 1.59 g (77%) (Lit.^[8] 48%), Reinheit (GC, Bedingungen s.o.) >99%, Schmp. 56–57 °C (Lit.^[8] 54–54.5 °C). — ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): δ = 0.92, 0.95 (2 s im Verhältnis 1:4, 18H, CH₃), 1.24–2.24 (m, 16H, CH₂), 2.07, 2.24 (2 s im Verhältnis 4:1, 2H, CH), 5.45, 5.58 (2 m, im Verhältnis 4:1, 2H, =CH). — ¹H-NMR (250 MHz, [D₈]Toluol, [D₇]Toluol): δ = 0.94, 0.96, 0.98 (3 s im Verhältnis 1:2.3:10.5, 18H, CH₃), 1.26–2.22 (m, 16H, CH₂), 2.22 (s, 2H, 1 CH-Signal lag wahrscheinlich unter dem Signal von [D₇]Toluol bei δ = 2.03, das andere konnte aufgrund der geringen Intensität nicht eindeutig zugeordnet werden), 5.42, 5.57 und 5.65 (d br., *J* = 2.7 Hz, m, m, im Verhältnis 10.5:1:2.3, 2H, =CH). — ¹H-NMR (250 MHz, [D₈]Toluol, [D₇]Toluol, 100 °C): δ = 0.94 (s, 18H, CH₃), 1.29–1.66 und 1.90–2.14 (m, 16H, CH₂), das CH-Signal lag wahrscheinlich unter dem Signal von [D₇]Toluol bei δ = 2.03, 5.49 (s br., 2H, =CH). — ¹³C-NMR (80 MHz, CDCl₃, TMS): Die Interpretation des Spektrums und die Zuordnung der Signale erwies sich aufgrund der Existenz mehrerer Rotamerer und der damit verbundenen Signalvielfalt als schwierig. Rotamer 1 (intensivere Signale): δ = 22.63 und 23.83 (=C—CH₂), 26.01 und 29.17 (CH₂—CH₂), 30.25 (CH₃), 34.57 [C(CH₃)₃], 56.85 (CH), 126.40 (=CH), 140.75 (=C); Rotamer 2: δ = 23.19 und 25.52 (=C—CH₂), 25.74 und 28.49 (CH₂—CH₂), 29.60 (CH₃), 35.34 [C(CH₃)₃], 58.31 (CH), 127.09 (=CH), 141.06 (=C). — MS (70 eV), *m/z* (%): 189 (10), 151 (18) [M/2], 150 (16), 109 (17), 95 (100), 81 (43), 69 (25), 67 (23), 57 (94), 55 (25), 41 (65).

Kinetische Analysen

Probenbereitung und Durchführung der Messungen^[2a]: Je ca. 0.15 ml der ca. 0.02 M Stammlösungen von *meso*-3a in Benzol und DL-3a in *n*-Nonan, die in ca. zehnfachem molaren Überschuss 9,10-Dihydroanthracen (DHA) als Radikalfänger sowie *n*-C₁₈H₃₈ als internen Standard enthielten, wurden mit einer Spritze mit langer Nadel in Mikroampullen (ca. 0.8 ml) gefüllt. Die Proben wurden durch dreimaliges Einfrieren in flüssiger Luft, Evakuieren im Öl-pumpenvakuum und nachfolgendes Belüften mit Reinstickstoff von O₂ befreit. Anschließend wurden die Ampullen unter N₂ abgeschmolzen. Die Proben wurden zwischen 180 und 230 °C im Ölbad und bei Temperaturen von 230–280 °C in einem Bad mit flüssigem Zinn erhitzt, wobei die Temperaturschwankungen im allgemeinen im Ölbad ±0.3 °C und im Zinnbad ±0.5 °C betragen. Um die Aufheizzeit zu eliminieren, wurde die Nullprobe 3.0 min thermostattiert, und alle Proben wurden um diese Zeit korrigiert. Die relativen Konzentrationen von *meso*-3a, DL-3a und den Thermolyseprodukten zu verschiedenen Thermolysezeiten wurden gaschromatographisch anhand der Peakflächenverhältnisse von Edukten bzw. Produkten und Standard ermittelt. Es wurde jeweils der Mittelwert von 3 Einspritzungen bestimmt.

Produkte der Thermolyse von DL-3a mit 9,10-Dihydroanthracen als Radikalfänger: Eine 0.02 M Lösung von DL-3a in *n*-Nonan mit einem zehnfachen molaren Überschuss DHA und *n*-C₁₈H₃₈ als Standard wurde 9 h bei 260 °C erhitzt. Dann war DL-3a völlig verschwunden. Die Thermolyseprodukte wurden durch GC-MS-Analyse identifiziert und die Mengen gaschromatographisch bestimmt (Säule SE 30/15 m, Temp.-Programm 80_s, 10, 180₁₀, 20, 250_s, Injektionstemp. 220 °C). Es wurden die folgenden Produkte festgestellt: 16% 2,2-(Dimethylpropyliden)cyclohexan (7a): *t_{Ret}* = 3.4 min; MS (70 eV), *m/z* (%): 152 (8) [M⁺], 137 (20), 109 (30), 95 (21), 81 (45), 78 (33), 69 (100), 67 (35), 57 (29), 55 (44), 44 (34); MS (CI/Isobutan), *m/z* (%): 153 (45) [M⁺ + 1], 151 (21), 97 (100); 43% 1-(2,2-Dimethylpropyl)-1-cyclohexen (8a): *t_{Ret}* = 3.5 min; MS (70 eV), *m/z* (%): 152 (7) [M⁺], 96 (39), 81 (40), 57 (100); MS (CI/Isobutan), *m/z* (%): 153 (45) [M⁺ + 1], 151 (21), 97 (100); 2% *cis*- und *trans*-3-(2,2-Dimethylpropyliden)-1-cyclohexen (9a): *t_{Ret}* = 4.6 min; MS (70 eV), *m/z* (%): 150 (35) [M⁺], 135 (100), 107 (56), 93 (42), 91 (30), 79 (47), 78 (46), 77 (34), 69 (38), 67 (65), 55 (42), 44 (69), MS (CI/Isobutan), *m/z* (%): 151 (100) [M⁺ + 1], 137 (35), 95 (22); 24% eines Gemisches (im GC nicht trennbar) aus EZ-RS- und ZZ-RR-5a: *t_{Ret}* = 17.7 min; MS (70 eV), *m/z* (%): 151 (32) [M/2], 150 (30) [M/2-1], 135 (10), 109 (18), 95 (100), 83 (13), 81 (41), 69 (22), 67 (17), 57 (14), 55 (22), 43 (18), 41 (34); MS (CI/Isobutan), *m/z* (%): 245 (1), 152 (13) [M/2 + 1], 151 (100) [M/2]; EE-RR-5a: *t_{Ret}* = 18.1 min; MS (70 eV), *m/z* (%): 151 (33) [M/2], 150 (37) [M/2 – 1], 135 (12), 109 (19), 95 (100), 83 (13), 81 (40), 69 (24), 67 (18), 57 (13), 55 (24), 43 (20), 41 (34); MS (CI/Isobutan), *m/z* (%): 245 (1), 152 (13) [M/2 + 1], 151 (100) [M/2]. Um die Produkte der Copeumlagerung von DL-3a zu isolieren, wurde eine Lösung von 40.0 mg (0.132 mmol) DL-3a und 118.5 mg (0.658 mmol) DHA in 1.5 ml Benzol in einer dickwandigen Glasampulle 3 h bei 260.0 °C erhitzt. Nach Abdampfen des Benzols wurden DHA und Anthracen durch Säulenchromatographie (20 g Kieselgel, Laufmittel PE 60/70) abgetrennt. Aus dem verbleibenden Produktgemisch von DL-3a, 7a, 8a, EZ-RS-5a, ZZ-RR-5a und EE-RR-5a wurden mit präparativer GC (Säule SE 30/2 m gepackt, Temp.-Programm 100_s, 10, 180₁₅, *t_{Ret}* = 17–20 min) 8.2 mg eines farblosen Feststoffs gewonnen, der nach GC-Analyse (Säule SE 30/15 m, Temp.-Programm 80_s, 10, 180₁₀, 20, 250_s, Injektions-Temp. 220 °C) 29% EE-RR-5a und 62% eines Gemisches aus EZ-RS-5a und ZZ-RR-5a enthielt. — EZ-RS-5a: ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 1.12 [s, 9H, C(CH₃)₃], 1.13 [s, 9H, C(CH₃)₃], 5.14 (s, 1H, =CH), 5.20 (s, 1H, =CH), die restlichen

Protonen im Bereich von $\delta = 1.27 - 2.5$ ließen sich nicht zuordnen.
 – **EE-RR-5a:** $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.06$ [s, 18H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 5.05 [d, $J = 1.5$ Hz, 2H, $=\text{CH}$], die weiteren Protonen im Bereich von $\delta = 1.27 - 2.5$ ließen sich nicht eindeutig zuordnen.
 – **ZZ-RR-5a:** $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.06$ [s, 18H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 5.06 (d, $J = 1.5$ Hz, 2H, $=\text{CH}$), die weiteren Protonen im Bereich von $\delta = 1.27 - 2.5$ ließen sich nicht eindeutig zuordnen.
 – Nach $^1\text{H-NMR}$ betrug das Verhältnis der Cope-Umlagerungsprodukte **EZ-RS-5a**: **EE-RR-5a**: **ZZ-RR-5a** 4.8:2.9:1.

Produkte der Thermolyse von meso-3a mit DHA: Eine Probe mit 0.15 ml einer Lösung von 37.5 mg (0.124 mmol) **meso-3a**, 17.1 mg $n\text{-C}_{18}\text{H}_{38}$ und 230.3 mg (1.279 mmol) DHA in 5 ml Benzol wurde 220 min bei 236.0 °C thermolysiert. Danach war **meso-3a** vollständig verbraucht. Die Thermolyseprodukte wurden durch eine GC-MS-Analyse identifiziert und die Produktmengen gaschromatographisch bestimmt (Säule SE 30/25 m, „cold on column“-Aufgabe auf die Säule, Temp.-Programm 100_s, 10, 180₁₀, 20, 200₁₀, 20, 250_s): 9% **7a** ($t_{\text{Ret}} = 5.9$ min), 24% **8a** ($t_{\text{Ret}} = 6.2$ min), 1% *cis*- und *trans*-**9a** ($t_{\text{Ret}} = 6.6$ min), 65% **EZ-RR-5a** ($t_{\text{Ret}} = 24.5$ min); MS (70 eV), m/z (%): 152 (4) [$\text{M}/2 + 1$], 151 (39) [$\text{M}/2$], 150 (21) [$\text{M}/2 - 1$], 135 (6), 109 (17), 95 (100) [$\text{M}/2 - \text{Isobuten}$], 81 (42), 69 (24), 67 (22), 57 (15), 55 (25); MS (Cl/NH₃), m/z (%): 303 (2) [$\text{M}^+ + 1$], 168 (20) [$\text{M}/2 + 18$], 152 (14) [$\text{M}/2 + 1$], 151 (100) [$\text{M}/2$], 150 (10) [$\text{M}/2 - 1$]. Um das Produkt der Cope-Umlagerung zu isolieren, wurde eine Lösung von 241 mg (0.79 mmol) **meso-3a** (GC-Reinheit 91%) und 899 mg (4.99 mmol) DHA in 20 ml Benzol 77 h bei 198 °C erhitzt. Das Lösungsmittel wurde abgedampft und **EZ-RR-5a** aus dem Produktgemisch durch Säulenchromatographie (Säulenlänge 25 cm, Kieselgel, Laufmittel PE 30–50/Toluol 4:1, $R_f = 0.83$) in einer Reinheit von 81% erhalten. – **EZ-RR-5a:** $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.04$ (d, $J < 1$ Hz, 9H, CH_3), 1.08 (s, 9H, CH_3), 1.08–2.80 (m, 16H, CH_2 und 2H, CH), 4.98 (s, 1H, $\text{C}=\text{CH}$), 5.14 (d, $J < 1$ Hz, 1H, $\text{C}=\text{CH}$).

Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten bei der Thermolyse von DL-3a: Bei 6 verschiedenen Temperaturen zwischen 240 und 280 °C wurden je 18–20 Ampullen, die die oben beschriebene Stammlösung von **DL-3a** enthielten, thermolysiert. Die Konzentrationen von **DL-3a**, **EE-RR-5a**, der Summe von **EZ-RS-5a** und **ZZ-RR-5a** (im GC nicht trennbar), **7a** und **8a** wurden gaschromatographisch bestimmt [Säule SE 30/25 m, Temp.-Programm 80_s, 10, 180₁₀, 20, 250_s, Injektionstemp. 220 °C; **DL-3a** ($t_{\text{Ret}} = 19.8$ min), **EZ-RS-5a** + **ZZ-RR-5a** ($t_{\text{Ret}} = 17.7$ min), **EE-RR-5a** ($t_{\text{Ret}} = 18.1$ min), **7a** ($t_{\text{Ret}} = 3.4$ min), **8a** ($t_{\text{Ret}} = 3.6$ min), $n\text{-C}_{18}\text{H}_{38}$ ($t_{\text{Ret}} = 16.5$ min)].

Die Abnahme von **DL-3a** erfolgt nach einem Geschwindigkeitsgesetz 1. Ordnung. Die entsprechende Geschwindigkeitskonstanten k_i wurden mit dem Rechenprogramm „Kinetik 80“^[14] ermittelt. Für die weiteren Geschwindigkeitskonstanten des kinetischen Systems wurden Näherungslösungen bestimmt. Mit diesen Geschwindigkeitskonstanten wurden mit dem Simulationsprogramm „KISS“^[15] die Konzentrationen von **DL-3a**, **EE-RR-5a** und der Summe von **EZ-RS-5a** und **ZZ-RR-5a** berechnet und mit den experimentellen Daten verglichen. Die Geschwindigkeitskonstanten wurden solange variiert, bis die Differenz zwischen experimentellen und berechneten Werten möglichst gering war. Näherungslösungen für die Cope-Umlagerung von **DL-3a** zu **EE-RR-5a** ($k_{\text{C}3}$) bzw. die Cope-Umlagerungen zu **EZ-RS-5a** und **ZZ-RR-5a** ($k_{\text{C}1} + k_{\text{C}2}$) erhielt man durch die graphische Auftragung der Konzentration von **EE-RR-5a** bzw. der Summe von **EZ-RS-5a** und **ZZ-RR-5a** gegen $[1 - \exp(-k_i \cdot t)]$ aus der Steigung der Geraden. Der Zerfall der Cope-Produkte **EE-RR-5a** ($k_{\text{ZC}3}$) und **EZ-RS-5a** ($k_{\text{ZC}2}$) verläuft bei langen Thermolysezeiten (wenn kein **DL-3a** mehr vorhanden ist) nach einem Geschwindigkeitsgesetz 1. Ordnung.

Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten bei der Thermolyse von meso-3a: Bei 5 verschiedenen Temperaturen zwischen 195 und 241 °C wurden je 12 Ampullen, die die oben beschriebene Stammlösung von **meso-3a** enthielten, über einen Zeitraum von ca. 3 Halbwertszeiten thermolysiert. Die Konzentrationen von **meso-3a** und **EZ-RR-5a** wurden gaschromatographisch [Säule SE 30/25 m, „cold on column“-Aufgabe auf die Säule, Temp.-Programm 100_s, 10, 180₁₀, 20, 200₁₀, 20, 250_s; **meso-3a** ($t_{\text{Ret}} = 30.5$ min), **EZ-RR-5a** ($t_{\text{Ret}} = 24.3$ min), $n\text{-C}_{18}\text{H}_{38}$ ($t_{\text{Ret}} = 20.6$ min)] bestimmt. Die Abnahme des Edukts verlief nach einem Geschwindigkeitsgesetz 1. Ordnung. Die Geschwindigkeitskonstanten für die Abnahme von **meso-3a** (k_1) wurden mit dem Rechenprogramm „Kinetik 80“ ermittelt. Die Geschwindigkeitskonstanten für die Cope-Umlagerung von **meso-3a** zu **EZ-RR-5a** (k_c) wurden durch die graphische Auftragung der Konzentrationen von **EZ-RR-5a** gegen $[1 - \exp(-k_c \cdot t)]$ aus der Steigung der Geraden erhalten. Die Geschwindigkeitskonstanten für die Spaltung der zentralen C–C-Bindung (k_z) von **meso-3a** ergeben sich aus der Differenz von k und k_c . Bei 217.6 °C wurden anhand dieser Geschwindigkeitskonstanten mit dem Simulationsprogramm „KISS“ die Konzentrationen von **meso-3a** und **EZ-RR-5a** berechnet.

Berechnung der Aktivierungsparameter: Die Aktivierungsparameter nach Eyring^[16] wurden mit dem Rechenprogramm „Kinetik 80“ anhand der Geschwindigkeitskonstanten bei verschiedenen

Tab. 9. Meßergebnisse der Verbrennung von **meso-3a**

Versuchsnummer	1	2	3	4	5	6	7
$m_{\text{Sub}}^{[a]}$ [mg]	22.441	41.643	33.731	44.835	46.144	28.692	33.104
$m_{\text{O}1}^{[a]}$ [mg]	5.633	10.828	10.017	14.302	5.587	10.764	9.831
$m_{\text{Faden}}^{[a]}$ [mg]	0.586	0.600	0.615	0.718	0.605	0.502	0.726
$\Delta T_c^{[b]}$ [K]	0.91793	1.71045	1.42629	1.92842	1.68327	1.28813	1.40065
$\varepsilon_{\text{calor}} \cdot (-\Delta T_c)^{[c]}$ [cal]	-307.03	-572.11	-477.06	-645.02	-563.02	-430.85	-468.49
$\varepsilon_{\text{cont}} \cdot (-\Delta T_c)^{[c]}$ [cal]	-0.60	-1.13	-0.94	-1.28	-1.11	-0.85	-0.92
$\Delta E_{\text{korr}}^{[d]}$ [cal]	0.10	0.20	0.17	0.23	0.20	0.15	0.16
$m_{\text{O}1} \cdot \Delta u_{\text{c}}^{[e]}$ [cal]	61.91	119.02	110.10	157.20	61.41	118.31	108.05
$m_{\text{Faden}} \cdot \Delta u_{\text{c}}$ [cal]	2.37	2.43	2.49	2.91	2.45	2.03	2.94
Δu_{c} [cal/g]	-10822.6	-10835.5	-10817.3	-10830.5	-10829.3	-10833.7	-10811.0
$\Delta H_c^{[e]}$ [kcal/mol]	-3279.73	-3283.63	-3278.11	-3282.10	-3281.76	-3283.09	-3276.21

^[a] m_{Sub} : eingewogene Masse **meso-3a**; $m_{\text{O}1}$: Masse des zugesetzten Hilfsöls; m_{Faden} : Masse des Zündfadens. – ^[b] $\Delta T_c = T_f - T_i + \Delta T_{\text{korr}}$; $T_h = 25$ °C; $V_{\text{Bombe}} = 0.460$ l; $p_{\text{Gas}} = 30.00$ bar; $m_{\text{Wasser}} = 0.23$ g; $E_{\text{Zünd}} = 0.36$ cal; $T_i = 23.715 - 24.089$ °C; $m_{\text{Platin}} = 2.901$ g. – ^[c] $\varepsilon_{\text{calor}} = 335.119 \pm 0.077$ cal/K (0.0230%) aus Eichmessungen mit Benzoesäure; $\varepsilon_{\text{cont}} \cdot (-\Delta T_c) = \varepsilon_{\text{cont}}^{\text{j}} \cdot (T_i - 25$ °C) + $\varepsilon_{\text{cont}}^{\text{f}} \cdot (25$ °C – $T_f + \Delta T_{\text{korr}}$). – ^[d] ΔE_{korr} : Summe der Posten 81–85, 87–90, 93 und 94 in Lit.^[35]; $m_{\text{O}1} \cdot \Delta u_{\text{c}}$: Wärmetönung bei der Verbrennung des Hilfsöls, Δu_{c} (Öl) = -10991.20 ± 3.965 cal/g (0.0361%); $m_{\text{Faden}} \cdot \Delta u_{\text{c}}$: Wärmetönung bei der Verbrennung des Zündfadens, Δu_{c} (Baumwolle) = -4050 ± 5 cal/g. – ^[e] Mittelwerte: ΔH_c (**meso-3a**) = -3280.661 ± 1.037 kcal/mol; ΔH_f (**meso-3a**) = -86.45 kcal/mol.

Temperaturen unter statistischer Wichtung der einzelnen Meßwerte ermittelt^[14].

Thermochemie: Zur Bestimmung der Verbrennungsenthalpie (genaue Beschreibung der Arbeitsweise s. Lit.^[22]) von *meso*-3a wurden hochreine Proben ($\geq 99.99\%$, nach DSC^[23], s.o.) von ca. 35 mg zu Tabletten gepreßt (5 mm Durchmesser, 8 t) und mit Paraffinöl bekannter Verbrennungsgesnergie (s. Tab. 9) benetzt. Bei 30 bar Sauerstoff verbrannten diese Proben ohne sichtbaren Rußniederschlag, und CO war in den Verbrennungsgasen nicht nachweisbar (<0.1 ppm). Kontrollversuche ohne Zusatz des Hilfsöls verliefen unter unvollständiger Verbrennung. Die zur Auswertung^[24] benötigten Hilfsgrößen, die spezifische Wärme ($C_p = 0.31 \text{ cal g}^{-1} \text{ K}^{-1}$) die Dichte ($d = 1.06 \text{ g ml}^{-1}$) wurden mit DSC bzw. nach der Schwebemethode mit einer Kochsalz-Wasser-Mischung bestimmt. Verlauf und Resultate der sieben zur Auswertung herangezogenen Versuche finden sich in Tab. 9.

Tab. 10. Bestimmung der Sublimationsenthalpie von *meso*-3a

T [°C]	m/V _{Gas} ^[a] [mg/l]	p ^[b] [Torr · 10 ⁻²]
73.9	0.0035	0.0214
90.2	0.0223	0.137
91.6	0.0241	0.148
98.3	0.0499	0.307
111.2	0.2093	1.290
119.6	0.3557	2.19
122.6	0.4530	2.78
125.7	0.7729	4.74
131.1	2.2534	13.8

^[a] Kondensat pro 1 N₂ bezogen auf 20°C; N₂ zuvor gesättigt bei der Temperatur T, gaschromatographisch bestimmt mit internem Standard (n-C₁₈H₃₈). — ^[b] Scheinbarer Dampfdruck; Restdampfdruck bei der Kondensationstemperatur von 20°C berücksichtigt.

Zur Messung der Dampfdrucke nach der früher beschriebenen Überführungsmethode^[24] wurden ca. 0.2 g fein pulverisiertes *meso*-3a auf ca. 5 g Glaskugeln (Durchmesser 0.2 mm) verteilt, in ein Sättigungsrohr (Durchmesser 1 cm) gefüllt und auf die Meßtemperatur T (s. Tab. 10, Konstanz ± 0.2 K) erhitzt. Der durchgeleitete N₂-Strom wurde auf 20°C gekühlt. Das Kondensat (ca. 1–3 mg) wurde mit einer definierten Lösung von n-Octadecan in Toluol versetzt und die Menge an *meso*-3a gaschromatographisch bestimmt. Nach der Clausius-Clapeyron-Gleichung wurde die Sublimationsenthalpie ermittelt, wobei in dem iterativen Rechenverfahren^[24] der Restdampfdruck bei der Kondensationstemperatur berücksichtigt wurde. Die dabei erhaltenen Gleichgewichtsdampfdrucke von *meso*-3a finden sich in Tab. 10, die Sublimationsenthalpie errechnete sich zu $\Delta H_{\text{sub}} = 28.00 \pm 0.58 \text{ kcal/mol}$.

^[1] 31. Mitteilung: A. Peyman, H.-D. Beckhaus, D. Kramer, K. Peters, H. G. von Schnering, C. Rühardt, *Chem. Ber.* **1991**, 124, 1989.

^[2] ^[2a] Aus der Dissertation Clemens Herberg, Univ. Freiburg, 1992. — ^[2b] Neue Adresse: Institute of General and Physical Chemistry, A. József University, Szeged, Hungary.

^[3] C. Rühardt, H.-D. Beckhaus, *Top. Curr. Chem.* **1985**, 130, 1.

^[4] J. Pakusch, H.-D. Beckhaus, C. Rühardt, *Chem. Ber.* **1991**, 124 und vorausgehende Publikation.

^[5] Bei gem.-Substitution eines an der Bindungsspaltung beteiligten C-Atoms ist noch die Änderung des anomeren Effektes im Zuge der Reaktion zu berücksichtigen; s. S. Verevkin, B. Dogan, H.-D. Beckhaus, C. Rühardt, *Angew. Chem.* **1990**, 102, 693; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, 29, 674; H.-D. Beckhaus, B. Dogan, J. Pakusch, S. Verevkin, C. Rühardt, *Chem. Ber.* **1990**, 123, 2153; K. Fritzsche, B. Dogan, H.-D. Beckhaus, C. Rühardt,

Thermochim. Acta **1990**, 160, 147; H. Birkhofer, J. Hädrich, J. Pakusch, H.-D. Beckhaus, C. Rühardt, K. Peters, H.-G. von Schnering, *NATO-ASI-Serie* (Ed.: F. Minisci) **1989**, C 260, 27.

^[6] ^[6a] W. R. Roth, F. Bauer, A. Beitat, T. Ebbrecht, M. Wüstefeld, *Chem. Ber.* **1991**, 124, 1453. ^[6b] W. von E. Doering, W. R. Roth, F. Bauer, M. Boenke, R. Breuckmann, J. Ruhkamp, O. Wortmann, *Chem. Ber.* **1991**, 124, 1461.

^[7] H.-D. Beckhaus, G. Hellmann, C. Rühardt, B. Kitschke, H. J. Lindner, *Chem. Ber.* **1978**, 111, 3780.

^[8] S. Hellmann, Dissertation, Univ. Freiburg, 1982.

^[9] T. Körtvelyesi, H.-D. Beckhaus, C. Rühardt, unpublizierte Ergebnisse.

^[10] ^[10a] G. Hellmann, H.-D. Beckhaus, C. Rühardt, *Chem. Ber.* **1979**, 112, 1808. — ^[10b] H.-D. Beckhaus, K. J. McCullough, H. Fritz, C. Rühardt, B. Kitschke, H. J. Lindner, D. A. Dougherty, K. Mislow, *Chem. Ber.* **1980**, 113, 1867.

^[11] W. von E. Doering, W. R. Roth, *Tetrahedron* **1962**, 18, 67. Die Struktur des unerwarteten Produktes ZZ-5a konnte leider nicht unabhängig belegt werden.

^[12] H.-D. Beckhaus, J. Schoch, C. Rühardt, *Chem. Ber.* **1976**, 109, 1369.

^[13] C. Capellos, B. H. J. Bielski, *Kinetic Systems*, J. Wiley, New York, 1972, S. 69.

^[14] W. Barbe, H.-D. Beckhaus, C. Rühardt, *Chem. Ber.* **1983**, 116, 1042. W. Barbe, Dissertation, Universität Freiburg, 1981.

^[15] B. A. Gottwald, *Simulation* **1981**, 37, 169.

^[16] H. Eyring, *Chem. Rev.* **1935**, 17, 65.

^[17] W. von E. Doering, V. G. Toscano, G. H. Beasley, *Tetrahedron* **1971**, 27, 5299.

^[18] H. M. Frey, R. K. Solly, *Trans. Faraday Soc.* **1968**, 64, 1858.

^[19] H. M. Frey, R. Walsh, *Chem. Rev.* **1969**, 69, 103.

^[20] H. M. Frey, R. K. Solly, *Trans. Faraday Soc.* **1969**, 65, 1372.

^[21] W. von E. Doering, *Zh. Vsesoyuz. Khim. Obshchestva im D. I. Medeleeva* **1962**, 7, 308.

^[22] H.-D. Beckhaus, C. Rühardt, M. Smisek, *Thermochim. Acta* **1984**, 79, 149.

^[23] Reinheitsbestimmung durch registrierende Differential-Kalorimetrie, *Analysentechnische Berichte* Nr. 45, Bodenseewerk Perkin-Elmer & Co GmbH, Überlingen, 1976.

^[24] M. A. Flamm-ter Meer, H.-D. Beckhaus, C. Rühardt, *Thermochim. Acta* **1984**, 79, 81.

^[25] Die Gruppeninkremente wurden errechnet aus den $\Delta H^0(g)$ -Werten aus J. D. Cox, G. Pilcher, *Thermochemochemistry of Organic and Organometallic Compounds*, Academic Press, London, 1970, von einfachen Alkenen: trans-2-Buten, 2-Methylpropan, 2,3-Dimethyl-2-butene und 3,3-Dimethyl-1-butene.

^[26] P. v. R. Schleyer, J. E. Williams, K. R. Blanchard, *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, 90, 2377.

^[27] N. L. Allinger, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, 99, 8127.

^[28] W. R. Roth, O. Adamczak, R. Breuckmann, H.-W. Lennartz, R. Boese, *Chem. Ber.* **1991**, 124, 2499.

^[29] N. L. Allinger, Y. H. Yuh, J. H. Lii, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 8581.

^[30] ^[30a] W. Barbe, H.-D. Beckhaus, C. Rühardt, *Chem. Ber.* **1983**, 116, 1058. — ^[30b] S. Hellmann, H.-D. Beckhaus, C. Rühardt, *Chem. Ber.* **1983**, 116, 2238. — ^[30c] K. H. Eichin, H.-D. Beckhaus, H. Fritz, E. M. Peters, H.-G. von Schnering, C. Rühardt, *Chem. Ber.* **1983**, 116, 1787. — ^[30d] M. Zamkanei, J. H. Kaiser, H. Birkhofer, H.-D. Beckhaus, *Chem. Ber.* **1983**, 116, 3216. — ^[30e] G. Kratt, H.-D. Beckhaus, C. Rühardt, *Chem. Ber.* **1984**, 117, 1748.

^[31] G. Hellmann, S. Hellmann, H.-D. Beckhaus, C. Rühardt, *Chem. Ber.* **1982**, 115, 3364.

^[32] Die Veränderungen zu Lit.^[31] sind durch die Eliminierung der Verbindung mit der Formel Nr. 6 als Ausreißer (wegen der stark negativen ΔS^+) bedingt. — A. Peyman, H.-D. Beckhaus, *J. Comp. Chem.* **1992**, 13, 541.

^[33] R. A. Benkeser, M. L. Burrons, J. J. Hazdra, E. M. Kaiser, *J. Org. Chem.* **1963**, 28, 1095.

^[34] W. N. Hubbard, D. W. Scott, G. Waddington in *Experimental Thermochemistry* (Ed.: F. D. Rossini), Interscience Publishers, New York, 1956, S. 79.

[222/92]

CAS-Registry-Nummern

meso-3a: 62678-54-0 / DL-3a: 69045-73-4 / 4a: 143238-05-5 / EE-RR-5a: 143238-04-4 / ZZ-RR-5a: 143238-03-3 / EZ-RS-5a: 143238-02-2 / *meso*-6: 62678-51-7 / DL-6: 68525-39-3 / 7a: 39546-80-0 / 8a: 143238-01-1 / cis-9a: 132911-29-6 / trans-9a: 132911-28-5