

Thermolabile Kohlenwasserstoffe, II¹⁾

Der Einfluß der Ringgröße auf die Thermolyse von 1,1'-Diphenyl-1,1'-bicycloalkylen²⁾

Hans-Dieter Beckhaus, Johanna Schoch und Christoph Rüdhardt*

Chemisches Laboratorium der Universität Freiburg,
D-7800 Freiburg i. Br., Albertstr. 21

Eingegangen am 21. August 1975

1,1'-Diphenyl-1,1'-bicycloalkyle **1** mit der Ringgröße $n = 3-8$ wurden synthetisiert und die Geschwindigkeiten der Thermolyse bestimmt. Die Ringgröße hat einen ungewöhnlich großen Einfluß auf die Zerfallskonstanten (Faktor 10^{14} zwischen $1\ n = 3$ und $n = 8$ bei 220°C), der nicht allein durch unterschiedlichen I-strain gedeutet werden kann. Mit der Ringgröße zunehmende abstoßende Wechselwirkungen im Bereich der van-der-Waals-Radien nicht miteinander verbundener Gruppen von der Art des Front-strains werden aus Modellbetrachtungen und dem Vergleich mit den Thermolysekonstanten der 1,1'-Diphenyl-azocycloalkane **6** für den Hauptteil der sterischen Beschleunigung verantwortlich gemacht.

Thermolabile Hydrocarbons, II¹⁾

Ring Size Effects on the Rates of Thermolysis of 1,1'-Diphenyl-1,1'-bicycloalkyls²⁾

1,1'-Diphenyl-1,1'-bicycloalkyls **1** with the ring size $n = 3-8$ were prepared and their rates of thermal decomposition were determined. An unprecedented large ring size effect on the rates (factor 10^{14} for $1\ n = 3$ and $n = 8$ at 220°C) was observed. In addition to I-strain effects steric repulsions of non-bonded groups, like F-strain, are made responsible for the main part of the ring size effect according to models and by comparison with the ring size effect on the thermal decomposition of 1,1'-diphenyl-azocycloalkanes **6**.

Die unterschiedliche Bildungstendenz verschieden strukturierter Alkyl-Radikale ist ein für die Radikalchemie wichtiges und daher viel diskutiertes Phänomen³⁻⁶⁾. In jüngerer Zeit erkannte man, daß es dabei nicht eine, allein von der thermodynamischen Stabilität der Alkyl-Radikale abhängige Reaktivitätsreihe gibt, sondern daß Grundzustandseffekte^{3,4,6)} und polare Effekte³⁾ von Reaktion zu Reaktion einen unterschiedlichen Einfluß auf die Radikalbildungsgeschwindigkeit

¹⁾ I. Mitteil.: H.-D. Beckhaus und C. Rüdhardt, *Tetrahedron Lett.* 1973, 1971.

²⁾ Aus der Dissertation H.-D. Beckhaus, Univ. Freiburg 1975.

³⁾ S. z. B. C. Rüdhardt, *Angew. Chem.* 82, 845 (1970); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* 9, 830 (1970).

⁴⁾ C. Rüdhardt, H.-D. Beckhaus, J. Bonnekessel, H. Böck, E. Dempewolf, F. A. Groeger, V. Goltze, G. Hamprecht, K. Herwig, J. Hinz, P. Lorenz, I. Mayer-Ruthardt, J. Müller, A. Oberlinner und E. Schacht, XXIII. International Congress of Pure and Appl. Chemistry, Vol. 4, p. 223, Special Lectures, Butterworths, London 1971.

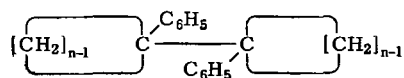
⁵⁾ K. Herwig, P. Lorenz und C. Rüdhardt, *Chem. Ber.* 108, 1421 (1975); B. Giese, *Angew. Chem., im Druck.*

⁶⁾ C. Rüdhardt, Mechanismen radikalischer Reaktionen, Fortschrittsbericht des Landes Nordrhein-Westfalen, Nr. 2471, Westdeutscher Verlag, Opladen 1975.

haben können. Die Bedeutung dieser Effekte in verschiedenen Radikalbildungsreaktionen hängt entscheidend von der Lage des Übergangszustandes auf der Reaktionskoordinate ab^{3,4,6)}

In vorhergehenden Arbeiten zeigten wir, daß das Ausmaß der Umhybridisierung von sp^3 nach sp^2 in Bildungsreaktionen der Alkyl-Radikale aus dem Einfluß der Ringgröße auf die Bildungsgeschwindigkeit von Cycloalkyl-Radikalen abgelesen werden kann³⁻⁹⁾. Der bekannte Ringgrößen-effekt auf die Bildung cyclischer Carbenium-Ionen¹⁰⁾ und Carbanionen¹¹⁾ wurde dabei zum Vergleich herangezogen. Je stärker der Übergangszustand einer Radikalbildungsreaktion in seiner Hybridisierung bzw. Geometrie dem entstehenden Radikal ähnlich ist, umso größer ist im allgemeinen das Maximum der relativen Bildungsgeschwindigkeit des Cyclopentyl-Radikals einerseits und des Cyclooctyl-Radikals andererseits im Vergleich zum Cyclohexyl-Radikal. Hierfür wurde die Wirkung des I-strains^{3,4,12)} verantwortlich gemacht. Dieses Kriterium wurde in jüngster Zeit auf zahlreiche Radikalbildungsreaktionen erfolgreich übertragen¹³⁾.

In der vorliegenden Arbeit berichten wir über den Einfluß der Ringgröße auf die thermische Spaltung der zentralen C—C-Bindung in 1,1'-Diphenyl-1,1'-bicycloalkylen 1.



1 ($n = 3-8$)

Diese Untersuchungen wurden durchgeführt, da der Übergangszustand einer C—C-Bindungsspaltung mit den entstehenden Radikalen fast zusammenfallen sollte³⁾, weil die Rückreaktion, die Dimerisierung von zwei Alkyl-Radikalen, ohne nennenswerte Aktivierungsenergie verläuft¹⁴⁾. Die Kohlenwasserstoffe 1 wurden als Modelle gewählt, da aus den Arbeiten von Ziegler¹⁵⁾ und Bartlett¹⁶⁾ abzuschätzen war, daß deren Thermolyse in einem für kinetische Messungen noch geeigneten Temperaturbereich erfolgt.

Synthese der Kohlenwasserstoffe 1

Es war naheliegend, zur Synthese der 1,1'-Diphenylbicycloalkyle 1 die Dimerisierung von 1-Phenylcycloalkyl-Einheiten heranzuziehen. Von den vielen in der Literatur beschriebenen Verfahren hierzu, von denen zahlreiche vergeblich versucht wurden^{17,18)},

⁷⁾ P. Lorenz, C. Rüdhardt und E. Schacht, *Tetrahedron Lett.* **1969**, 2787; *Chem. Ber.* **104**, 3429 (1971).

⁸⁾ J. Hinz und C. Rüdhardt, *Liebigs Ann. Chem.* **765**, 94 (1972).

⁹⁾ J. Bonnekessel und C. Rüdhardt, *Chem. Ber.* **106**, 2890 (1973).

¹⁰⁾ ^{10a)} H. C. Brown und M. Borkowski, *J. Amer. Chem. Soc.* **74**, 1894 (1952). — ^{10b)} H. Tanida und T. Tsushima, ebenda **92**, 3397 (1970).

¹¹⁾ A. Streitwieser und W. R. Young, *J. Amer. Chem. Soc.* **91**, 529 (1969).

¹²⁾ H. C. Brown und M. Gerstein, *J. Amer. Chem. Soc.* **72**, 2926 (1950).

¹³⁾ ^{13a)} D. A. Whytock, J. D. Clarke und P. Gray, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1* **70**, 411 (1974). — ^{13b)} S. H. Jones und E. Whittle, *Int. J. Chem. Kinet.* **2**, 479 (1970). — ^{13c)} K. C. Ferguson und E. Whittle, *Trans. Faraday Soc.* **67**, 2618 (1971). — ^{13d)} W. C. Danen und K. A. Rose, *J. Org. Chem.* **40**, 619 (1975). — ^{13e)} R. F. Bridger und G. A. Russell, *J. Amer. Chem. Soc.* **85**, 3754 (1963). — ^{13f)} T. R. Lynch, F. N. McLachlan und J. L. Suschitzky, *Can. J. Chem.* **51**, 1378 (1973). — ^{13g)} N. J. Bunce und M. Hadley, *J. Org. Chem.* **39**, 2271 (1974). — ^{13h)} J. R. L. Smith und L. A. V. Mead, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1973**, 206. — ¹³ⁱ⁾ W. S. Trahanovsky und N. S. Fox, *J. Amer. Chem. Soc.* **96**, 7968 (1974).

¹⁴⁾ S. z. B. M. J. Gibian und R. C. Corley, *Chem. Rev.* **73**, 441 (1973).

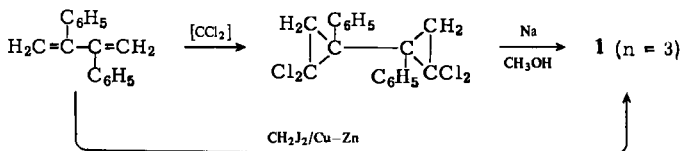
¹⁵⁾ ^{15a)} K. Ziegler, *Angew. Chem.* **61**, 168 (1949). — ^{15b)} K. Ziegler und W. Deparade, *Liebigs Ann. Chem.* **567**, 123 (1950).

¹⁶⁾ P. D. Bartlett und J. M. McBride, *Pure Appl. Chem.* **15**, 89 (1967).

¹⁷⁾ S. Diplomarbeit H.-D. Beckhaus, Univ. Münster 1971.

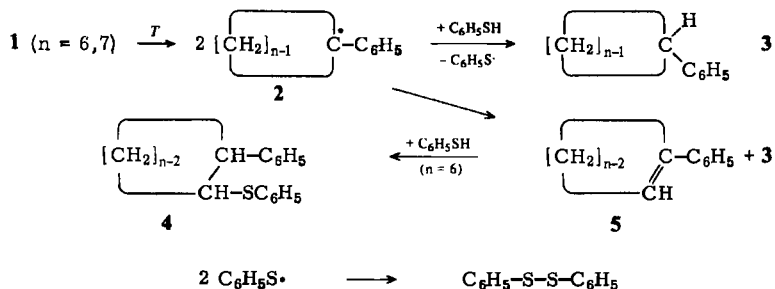
¹⁸⁾ S. Dissertation H.-D. Beckhaus, Univ. Freiburg 1975.

bewährte sich die reduktive Dimerisierung der 1-Phenyl-1-cycloalkane mit Bromwasserstoff und Zink in Eisessig¹⁹⁾ zur Synthese von **1** ($n = 5-8$) am besten. Die Ausbeute lag zwischen 11% ($n = 5$) und 44% ($n = 7$). 1,1'-Diphenyl-1,1'-bicyclohexyl (**1**, $n = 6$) wurde auch aus 1-Phenylcyclohexylchlorid mit Chrom(II)-sulfat in DMF²⁰⁾ mit 30% Ausbeute dargestellt. Die entsprechende Bereitung von **1** ($n = 5$) mißlang. Dieser Kohlenwasserstoff war jedoch auch aus 1-Phenyl-1-cyclopentanol mit TiCl_3 und *n*-Butyllithium in Glyme bei -78°C ²¹⁾ mit 25% Ausbeute zugänglich. Ein Teil der Kohlenwasserstoffe **1** konnte durch Thermolyse ($n = 7$, 50%⁹⁾) oder Photolyse ($n = 4$, in Decan, 45%⁹⁾) der 1,1'-Diphenylazocycloalkane⁹⁾ erhalten werden. 1,1'-Diphenyl-1,1'-bicyclopropyl (**1**, $n = 3$) war in dieser⁹⁾ oder einer der anderen Dimerisierungsreaktionen nicht zugänglich. Es wurde daher ein anderes Syntheseprinzip eingeführt, bei dem 2,3-Diphenyl-1,3-butadien doppelt cyclopropaniert wurde. Die direkte Cyclopropanierung nach *Simmons-Smith*²²⁾ lieferte dabei eine wesentlich schlechtere Ausbeute (3%) als der Umweg über eine phasentransfer-katalysierte Dichlormethylierung²³⁾ (42%) mit anschließender Reduktion durch Natrium in Methanol²⁴⁾ (25%).



Produkte der Thermolyse der Kohlenwasserstoffe **1**

Als erstes wurde geprüft, ob die Kohlenwasserstoffe **1** wie entsprechende nicht cyclische Verbindungen^{15b,16,25)} bei der Thermolyse primär an der zentralen C-C-Bindung eine homolytische Spaltung erleiden. Hierzu wurden zwei Vertreter von **1** in *n*-Octan nach Zusatz von Thiophenol in Ampullen zehn Halbwertszeiten auf 230°C ($n = 6$) oder 170°C ($n = 7$) erhitzt und die Produkte gaschromatographisch analysiert. Als Hauptprodukte



¹⁹⁾ A. Klages, Ber. Deut. Chem. Ges. **35**, 2638 (1902).

²⁰⁾ ^{20a)} C. E. Castro und W. C. Kray, J. Amer. Chem. Soc. **85**, 2768 (1963). — ^{20b)} C. E. Castro, ebenda **83**, 3262 (1961).

²¹⁾ K. B. Sharples, R. P. Hanzlik und E. E. van Tamelen, J. Amer. Chem. Soc. **90**, 209 (1968).

²²⁾ E. Le Goff, J. Org. Chem. **29**, 2048 (1964).

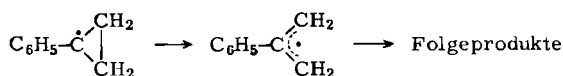
²³⁾ M. Makosza und W. Wawrzyniewicz, Tetrahedron Lett. **1969**, 4659; F. Effenberger und W. Kurtz, Chem. Ber. **106**, 511 (1973).

²⁴⁾ W. von E. Doering und A. K. Hoffmann, J. Amer. Chem. Soc. **76**, 6162 (1954).

²⁵⁾ K. Ziegler und P. Herte, Liebigs Ann. Chem. **551**, 222 (1942).

stellte man dabei die 1-Phenylcycloalkane **3** zu $99 \pm 2\%$ ($n = 6$) und $96 \pm 2\%$ ($n = 7$) neben Diphenyldisulfid fest. Bei der Thermolyse von **1** ($n = 6$) bestimmte man daneben $\leq 1\%$ 1-Phenyl-2-(phenylthio)cyclohexan (**4**), das vermutlich durch radikalische Addition des Thiols an das durch Disproportionierung gebildete 1-Phenyl-1-cyclohexen (**5**) entstanden war.

Bei der Thermolyse von 1,1'-Diphenyl-1,1'-bicyclopropyl (**1**, $n = 3$) in n-Dodecan unter Zusatz von Thiophenol (330°C) oder in Tetralin (400°C) ließen sich neben Zersetzungsprodukten des Solvens nur weniger als 10% mehrerer hochsiedender, nicht rein isolierbarer Produkte gaschromatographisch nachweisen. Dies schließt einen Radikalzerfall in **2** ($n = 3$) nicht aus, denn unter den drastischen Thermolysebedingungen würden 1-Phenylcyclopropyl-Radikale **2** ($n = 3$) wahrscheinlich Ringöffnung zu 1-Phenylallyl-Radikalen erleiden²⁶⁾, woraus komplexe Folgeprodukte durch Dimerisierung, Oligomerisierung und Additionsreaktionen des Thiophenols entstehen könnten.



Als weiteres Kriterium für den Zerfallsweg der Kohlenwasserstoffe **1** wurde daher das Verhalten im Massenspektrometer herangezogen (Tab. 1). Die Massenspektren der 1,1'-Diphenylbicycloalkyle **1** ($n = 4-8$) sind durch einen sehr kleinen Molekülpeak sowie durch hohe Intensität der Peaks bei $M/2 \pm 1$ gekennzeichnet. Dies spricht für eine bevorzugte Spaltung der zentralen C-C-Bindung, so daß diese Verbindungen sich bei der thermischen und der durch Elektronenbeschuß ausgelösten Fragmentierung gleich verhalten. Das Massenspektrum von **1** ($n = 3$) weist auf ein andersartiges Verhalten hin. Der vergleichsweise intensive Peak des Molekül-Ions und die Bildung des Basispeaks $M-28$ durch Abspaltung von Äthylen spricht dafür, daß die Spaltung der zentralen C-C-Bindung auch bei der Thermolyse nicht der bevorzugte Zerfallsweg ist, sondern daß bei 350–400°C die bekannten Isomerisierungs- oder Zerfallsreaktionen der Cyclopropane im Vordergrund stehen²⁷⁾. Wegen starker Winkelspannung besitzt die Bildung von Cyclopropyl-Radikalen bekanntlich^{7,9,13d,26)} geringe Triebkraft.

Tab. 1. Massenspektrometrische Fragmentierung der Kohlenwasserstoffe **1** ($n = 3-8$).
Ionisierungsenergie 70 eV; relative Intensität in %

n	M	(M) > m/e > $\left(\frac{M}{2} + 1\right)$	$\frac{M}{2} + 1$	$\frac{M}{2}$	$\frac{M}{2} - 1$
3	45	(M-28): 100, (M-29): 45, (M-56): 22 und andere	—	47	9
4	17	≤ 3	10	100	60
5	<1	≤ 10	71	76	77
6	<1	≤ 10	91	100	95
7	<1	≤ 5	43	26	100
8	<1	≤ 5	17	74	33

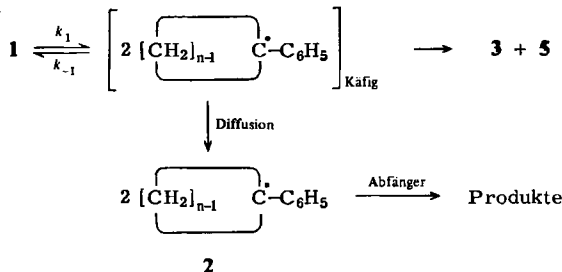
²⁶⁾ S. Sustmann und C. Rüdhardt, Chem. Ber. **108**, 3043 (1975).

²⁷⁾ S. z. B. R. G. Bergman in Free Radicals, Bd. 1, S. 191, J. K. Kochi Herausgeber, John Wiley, New York 1973.

Kinetische Messungen

Die Bestimmung der Geschwindigkeit der thermischen Dissoziation von C–C-Bindungen wird durch die Rekombination der entstehenden Radikale zur Ausgangsverbindung erschwert. Durch Zugabe wirksamer Radikalabfänger läßt sich die Dimerisierung auf die nicht vermeidbare Primärrekombination im Solvenskäfig²⁸⁾ beschränken.

Als Abfänger verwendeten wir bei den Versuchen über 340°C Tetralin und zwischen 150 und 340°C verschiedene Thiole in n-Alkanen als Solvens. Dabei wurde die Abnahme der Konzentration an **1** mit der Ampullentechnik in speziellen Hochtemperatur-Thermostaten gaschromatographisch verfolgt.



Unter 150°C benützten wir Chloranil^{15b)} oder in einem Beispiel zur Kontrolle das Koelsch-Radikal²⁹⁾ als Abfänger. Zur Bestimmung der Reaktionsgeschwindigkeit wurde jeweils die Abnahme der Abfängerkonzentration spektroskopisch verfolgt^{29,30)}. Die Versuche wurden mit einem Überschuß an Radikalgenerator³⁰⁾ durchgeführt, weil diese Messungen bei niedrigerer Reaktionstemperatur möglich sind als bei Verwendung des Radikalabfängers im Überschuß²⁹⁾. Die mit den beiden Abfängern Chloranil und Koelsch-Radikal bestimmten Zerfallskonstanten von **1** ($n = 8$) wichen weniger als 10% voneinander ab. Die gaschromatographisch ermittelten Zerfallskonstanten waren innerhalb der Fehlergrenzen unabhängig von der Konzentration und der Natur des Abfängers. Die entsprechenden Kontrollversuche wurden teilweise mit 2,3-Dimethyl-2,3-diphenylbutan und anderen in Kohlenstoff-Radikale zerfallenden Initiatoren durchgeführt¹⁸⁾. Die mit Chloranil bestimmte Zerfallskonstante des 2,3,4,5-Tetramethyl-3,4-diphenylhexans stimmte mit dem von Bartlett und McBride¹⁶⁾ durch Verfolgen der Gleichgewichtseinstellung zwischen meso- und d,l-Form ermittelten Wert ebenfalls gut überein¹⁸⁾.

Wegen der Möglichkeit zur Käfigrekombination sind die experimentell gemessenen Zerfallskonstanten erster Ordnung k_{exp} von **1** streng genommen nicht mit den Geschwindigkeitskonstanten k_1 gleichzusetzen. Da der Anteil der Käfigrekombination parallel mit der Viskosität des Lösungsmittels ansteigt²⁸⁾, bestimmten wir für **1** ($n = 5$ und 6) die Abhängigkeit der Zerfallskonstanten von der Kettenlänge, also der Viskosität einer Reihe von n-Alkanen als Solvens. Die Ergebnisse in Tab. 2 zeigen, daß k_{exp} mit der Kettenlänge des Solvens sinkt.

Zur Korrelation der Zerfallskonstanten mit der Fluidität des Solvens wurde die Viskosität der verwendeten Lösungsmittel bei 220 und 230°C aus den von Pryor³¹⁾ angegebenen Arrhenius-Parametern berechnet.

$$\eta = A \cdot \exp(E_v/RT)$$

²⁸⁾ T. Koenig und H. Fischer in l.c.²⁷⁾, S. 157.

²⁹⁾ R. C. Lamb, J. G. Pacifici und P. W. Ayers, J. Amer. Chem. Soc. **87**, 3928 (1965).

³⁰⁾ P. D. Bartlett und C. Rüdhardt, J. Amer. Chem. Soc. **82**, 1756 (1960); P. D. Bartlett und T. Funahashi, ebenda **84**, 2596 (1962); R. C. Lamb und J. G. Pacifici, ebenda **86**, 914 (1964).

³¹⁾ W. A. Pryor und K. Smith, J. Amer. Chem. Soc. **92**, 5403 (1970).

Tab. 2. Der Einfluß der Solvensviskosität auf die Zerfallskonstanten k_{exp} der 1,1'-Diphenyl-1,1'-bicycloalkyle 1 ($n = 5, 6$)

n	Solvens	T (°C)	Abfänger	mol/mol 1	$10^4 k_{exp}$ s ⁻¹
6	n-Octan	230	Thiophenol	16	2.42
6	n-Octan	230	Phenylmethanthiol	19	2.42
6	n-Decan	230	Thiophenol	19	2.21
6	n-Tetradecan	230	Thiophenol	20	2.08
6	n-Octadecan	230	Thiophenol	20	1.98
6	n-Octan	220	Thiophenol	19	0.859
6	n-Decan	220	Thiophenol	20	0.764
6	n-Tetradecan	220	Thiophenol	20	0.741
6	n-Octadecan	220	Thiophenol	21	0.694
5	n-Octan	220	Thiophenol	18	4.67
5	n-Octan	220	Thiophenol	27	4.67
5	n-Octan	220	p-Thiokresol	20	4.67
5	n-Decan	220	Thiophenol	20	4.34
5	n-Tetradecan	220	Thiophenol	20	4.06
5	n-Octadecan	220	Thiophenol	22	3.76

Abb. 1 zeigt, daß die Auftragung von $1/k_{exp}$ gegen $(\eta/A_v)^{1/2}$ eine lineare Beziehung ergibt, wie es nach der Analyse von Pryor erwartet wird^{28,31}). Diese Beziehung gestattet die Bestimmung von k_1 durch Extrapolation von k_{exp} auf die Viskosität $\eta = 0$, bei der eine Käfigrekombination nicht mehr denkbar ist²⁸).

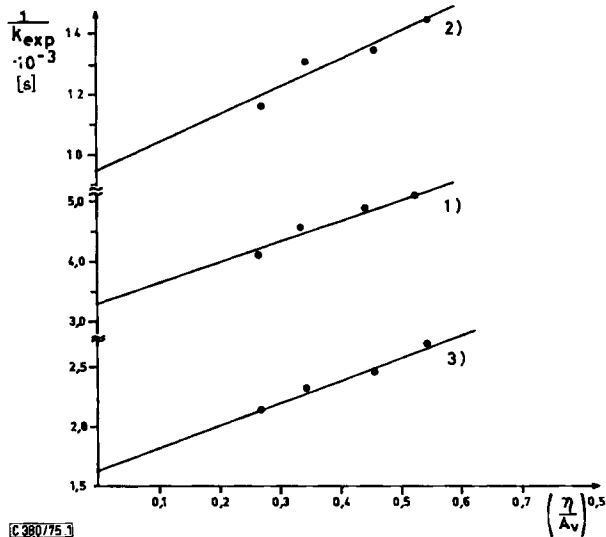


Abb. 1. Der Einfluß der Viskosität auf die Zerfallskonstanten k_{exp} von 1) 1 ($n = 6$) bei 230°C, 2) 1 ($n = 6$) bei 220°C, 3) 1 ($n = 5$) bei 220°C

In Tab. 3 sind die auf diese Weise ermittelten Zerfallskonstanten k_1 und der daraus berechnete Anteil der Käfigrekombination in verschiedenen Lösungsmitteln in Prozent wiedergegeben.

Tab. 3. Dissoziationskonstanten k_1 von 1 ($n = 5, 6$) und % Käfigrekombination in n-Alkanen

n	T(°C)	$10^4 k_1$ [s ⁻¹]	Octan	Decan	Tetradecan	Octadecan
6	230	3.0	20	27	32	35
6	220	1.06	19	28	30	34
5	220	6.0	23	28	33	38

Tab. 4. Zerfallskonstanten der Kohlenwasserstoffe 1 ($n = 3-8$)

n	T(°C) ^{a)}	Solvens	Meß- ver- fahren	$k_{\text{exp}}^{\text{b)}}$ [s ⁻¹]	$\Delta H^{* \text{ a, b)}$ kcal/mol	$\Delta S^{* \text{ a, b)}$ (Clausius)
3	381.2	Tetralin	c)	$1.26 \cdot 10^{-4}$		
3	392.6	Tetralin	c)	$2.10 \cdot 10^{-4}$		
3	400.0	Tetralin	c)	$5.76 \cdot 10^{-4}$	66.7 ± 3.8	24 ± 6
3	220.0	Tetralin	c)	$4 \cdot 10^{-12 \text{ d)}$		
3	325.4	n-Decan	e)	$1.47 \cdot 10^{-4}$		
4	301.2	Octadecan	e)	$0.35 \cdot 10^{-4}$		
4	306.1	Octadecan	e)	$0.59 \cdot 10^{-4}$		
4	312.7	Octadecan	e)	$1.20 \cdot 10^{-4}$	68.2 ± 4.4	38 ± 8
4	220.0	Octadecan	e)	$1.6 \cdot 10^{-9 \text{ d)}$		
5	220.0	Octan	e)	$4.67 \cdot 10^{-4}$		
6	220.0	Octan	e)	$0.86 \cdot 10^{-4}$		
6	230.0	Octan	e)	$2.42 \cdot 10^{-4}$	47.6 ± 1.8	18 ± 4
6	240.0	Octan	e)	$5.93 \cdot 10^{-4}$		
6	230.1	Octan	e)	$2.32 \cdot 10^{-4}$		
7	127.4	f)	g)	$0.137 \cdot 10^{-4}$		
7	132.5	f)	g)	$0.151 \cdot 10^{-4}$	50.3 ± 1.5	44 ± 4
7	137.5	f)	g)	$0.654 \cdot 10^{-4}$		
7	220.0	f)	g)	$1.9^{\text{d)}$		
8	89.8	f)	g)	$0.214 \cdot 10^{-4}$		
8	93.7	f)	g)	$0.433 \cdot 10^{-4}$	44.2 ± 1.4	41 ± 4
8	99.4	f)	g)	$1.07 \cdot 10^{-4}$		
8	89.3	f)	h)	$0.219 \cdot 10^{-4}$		
8	220.0	f)	g)	$3 \cdot 10^{2 \text{ d)}$		

a) < 250°C: $\pm 0.1^\circ\text{C}$; 250–315°C: $\pm 0.2^\circ\text{C}$; > 315°C: $\pm 0.4^\circ\text{C}$.

b) Experimenteller Meßfehler der Einzelmessung in k : $\pm 5\%$ ^{c, e)} und $\pm 3\%$ ^{g)}.

c) GC-Methode mit Tetralin als Abfänger.

d) Extrapolierter Wert.

e) GC-Methode mit Thiophenol als Abfänger.

f) 1-tert-Butyl-4-chlorbenzol.

g) Chloranil als Radikalabfänger.

h) Koelsch-Radikal²⁹⁾.

Der Zerfall von **1** ($n = 5, 6$) verlangsamt sich demnach bei 220°C in *n*-Octan um 19–23% und in *n*-Octadecan um 34–38%. Da sich der Anteil der Käfigrekombination bei der Thermolyse verschiedener Glieder der Verbindungsklasse **1** aber nicht stark ändern dürfte, ist zur Bestimmung des Einflusses der Ringgröße auf die Zerfallskonstanten ein direkter Vergleich von k_{exp} in erster Näherung gestattet.

Die gaschromatographisch bestimmten Zerfallskonstanten unterscheiden sich von den mit Chloranil als Radikalabfänger gemessenen zusätzlich dadurch, daß der Anteil der Disproportionierung im Solvenskäfig von der Chloranilmethode nicht erfaßt wird. Die geringe Ausbeute an Produkten der Disproportionierung zeigt jedoch, daß die hierdurch entstehende Diskrepanz nicht groß sein kann. Die Ergebnisse der kinetischen Messungen enthält Tab. 4.

Die mit Tetralin als Abfänger bestimmten Zerfallskonstanten des 1,1'-Diphenyl-1,1'-bicyclopropyls sollen in der folgenden Diskussion nur als obere Grenzwerte berücksichtigt werden, da die Produktanalyse und die massenspektroskopischen Messungen nahelegen, daß nicht primär homolytische Spaltung der zentralen C–C-Bindung erfolgt. Außerdem zeigten die kinetischen Messungen mit den beiden Abfängern Tetralin und Thiophenol eine starke Diskrepanz auf (s. Tab. 4). Aus dem Befund, daß **1** ($n = 3$) bei Thiophenolzusatz bereits bei etwa 60°C niedrigerer Temperatur zerfällt als in Tetralin, schließen wir, daß das Thiol selbst oder eventuell Thiyl-Radikale **1** ($n = 3$) aktiv unter Zersetzung angreifen.

Da der Temperaturbereich, in dem die Zerfallskonstanten der verschiedenen Verbindungen **1** ($n = 4–8$) gemessen werden konnten, zwischen 90 und 300°C liegt, ist ein Vergleich nur durch Extrapolation möglich. Diese wurde mit Hilfe der in Tab. 4 wiedergegebenen Aktivierungsparameter vorgenommen. Da die Fehler bei der Bestimmung der Aktivierungsparameter generell groß sind³²⁾, die zu ihrer Bestimmung nötigen Messungen der Zerfallskonstanten bei **1** ($n = 7, 8$) nur in einem Temperaturbereich von 10°C vorgenommen werden konnten und eine starke Schwankung der Aufteilung der freien Aktivierungsenergie auf Aktivierungsenthalpie und -entropie feststellbar ist, wurde die Zerfallsgeschwindigkeit der Kohlenwasserstoffe **1** ($n = 6, 7, 8$) bei den drei Meßtemperaturen verglichen (s. Tab. 5).

Tab. 5. Vergleich der Zerfallskonstanten von **1** ($n = 6–8$) bei verschiedenen Temperaturen

n	$\lg k_{rel} (220^\circ\text{C})$	$\lg k_{rel} (137.5^\circ\text{C})$	$\lg k_{rel} (99.4^\circ\text{C})$
6	$\equiv 0$	$\equiv 0^a)$	$\equiv 0^a)$
7	4.34 ^{a)}	4.20	
8	6.55 ^{a)}		7.03

^{a)} Durch Extrapolation bestimmter Wert.

Es zeigt sich dabei, daß die relativen Zerfallskonstanten zwar von der Temperatur abhängen. Die maximale Diskrepanz von k_{rel} bei verschiedenen Temperaturen beträgt jedoch nur den Faktor 3. Die Schlußfolgerungen im Diskussionsteil werden von den durch die Extrapolation verursachten Fehlern der relativen Zerfallskonstanten nicht wesentlich beeinträchtigt.

³²⁾ K. Schwetlick, Kinetische Methoden zur Untersuchung von Reaktionsmechanismen, S. 127, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1971.

Diskussion der Ergebnisse

In Abb. 2 sind die Logarithmen der relativen Zerfallskonstanten von **1** ($n = 3-8$) bei 220°C gegen die Ringgröße n aufgetragen. Zum Vergleich sind auch die relativen Thermolysekonstanten der 1,1'-Diphenyl-azocycloalkane⁹⁾ **6**, ebenfalls auf 220°C extrapoliert, in das Diagramm aufgenommen worden, da in beiden Reaktionen bei der Thermolyse die gleichen Radikale entstehen und die Übergangszustände beider Reaktionen den Radikalen geometrisch naheste^{3,4,6,8,9)} und nicht polarisiert sind³³⁾.

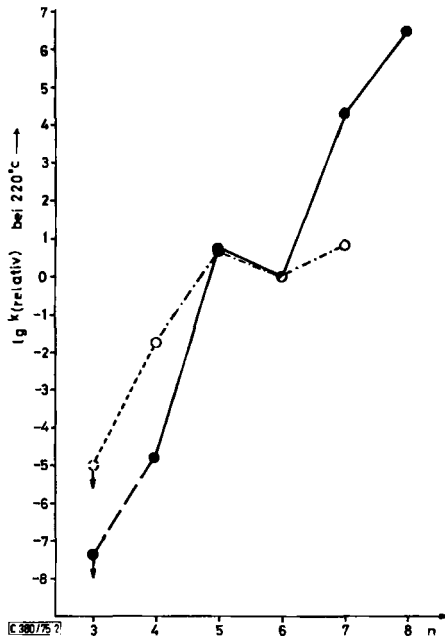
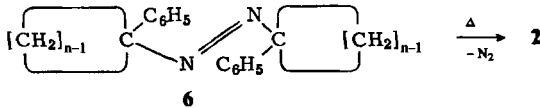


Abb. 2. Der Einfluß der Ringgröße auf die Zerfallsgeschwindigkeit der 1,1'-Diphenylbicycloalkyle (●) bei 220°C und der 1,1'-Diphenyl-azocycloalkane (○) bei 220°C ⁹⁾

Obwohl die beiden Kurven eine ähnliche Charakteristik haben mit einem schwachen Maximum der Zerfallsgeschwindigkeit bei $n = 5$ und starkem Ansteigen der Zerfallsneigung bei Erreichen des Gebietes mittlerer Ringe ($n = 7-8$), wofür die Änderung des I-strains im Zuge der Dissoziation verantwortlich gemacht wurde^{3,4,6,8-13)}, fällt auf, daß der Einfluß der Ringgröße auf die Thermolysekonstanten der Kohlenwasserstoffe **1** unvergleichlich größer ist als auf die der Azoalkane **6**. Die Zerfallskonstanten der Verbindungen mit $n = 8$ und $n = 4$ unterscheiden sich um die Faktoren 10^{11} für **1** und nur 10^3 für **6**.

³³⁾ J. R. Shelton und C. K. Liang, *J. Org. Chem.* **38**, 2301 (1973); P. Kovacic, R. R. Flynn, J. F. Gormisch, A. H. Kappelman und J. R. Shelton, *J. Org. Chem.* **34**, 3312 (1969).

Die Ursache hierfür sehen wir darin, daß die 1-Phenylcycloalkylgruppen in **1** nicht durch zwei Stickstoffatome voneinander getrennt sind wie in den Azocycloalkanen **6**, sondern sich auf eine Bindungslänge nähern. Hierdurch verursachte starke abstoßende Wechselwirkungen im Bereich der van der Waals-Radien, die teilweise auch als Front-strain bezeichnet werden³⁴⁾, sollten die Thermolysekonstanten von **1**, nicht aber die von **6** beeinflussen. Dabei ist zu berücksichtigen, daß starke abstoßende Wechselwirkungen über die zentrale C–C-Bindung hinweg (Front-strain)³⁴⁾ durch Winkeldeformation und durch Einschränkungen der konformativen Beweglichkeit der Gruppen auch zu verstärkten abstoßenden Wechselwirkungen der am gleichen C-Atom der zentralen C–C-Bindung gebundenen Reste führt, die im allgemeinen als Back-strain^{6,35)} bezeichnet werden.

Diese Annahme wird durch den Vergleich der freien Aktivierungsenthalpien der beiden Thermolysereaktionen mit den C–N- und CH₃–C-Bindungsdissoziationsenergien der Amino- und Methylcycloalkane, die ihrerseits in linearer Beziehung mit der Steigung 1 zueinander stehen¹⁸⁾, gestützt (s. Abb. 3).

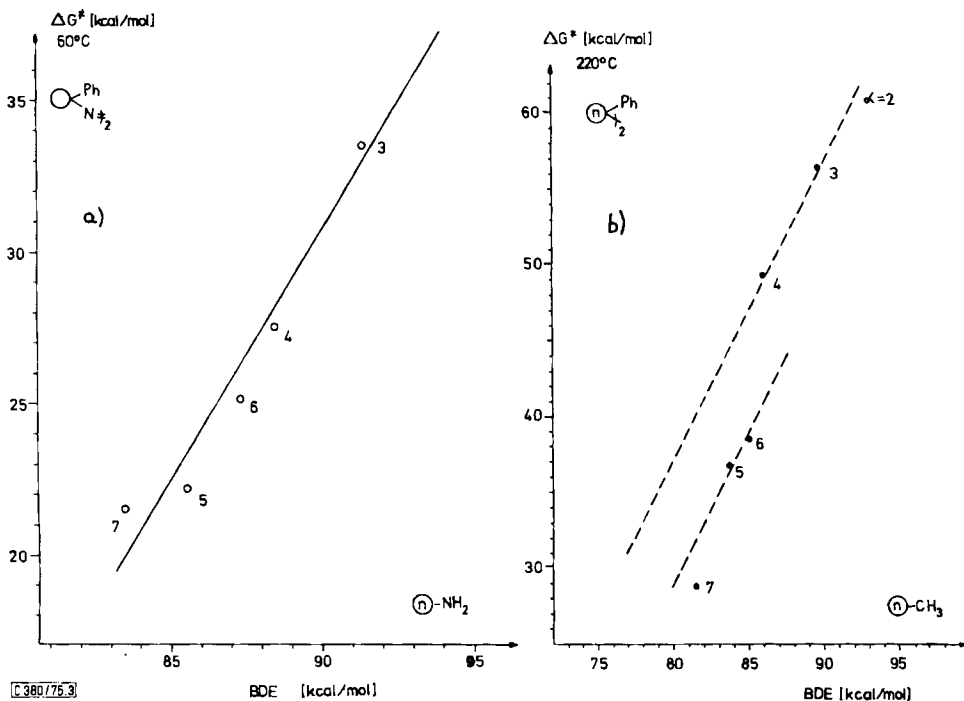


Abb. 3. Vergleich der freien Aktivierungsenthalpie

- a) der Thermolyse der 1,1'-Diphenyl-azocycloalkane **6** mit den C–N-Bindungsdissoziationsenergien der Cycloalkylamine³⁶⁾;
 b) der Thermolyse der 1,1'-Diphenyl-1,1'-bicycloalkyle **1** mit den CH₃–C-Bindungsdissoziationsenergien der Methylcycloalkane³⁶⁾

³⁴⁾ H. C. Brown, M. D. Taylor und H. Bartholomay, J. Amer. Chem. Soc. **66**, 435 (1944); **69**, 1332 (1947); J. Slutsky, R. C. Bingham, P. v. R. Schleyer, W. C. Dickason und H. C. Brown, ebenda **96**, 1969 (1974); M. Charton, ebenda **97**, 1552 (1975).

³⁵⁾ S. z. B. W. Duisman und C. Rüdhardt, Chem. Ber. **106**, 1083 (1973); Tetrahedron Lett. **1974**, 4517.

³⁶⁾ K. W. Egger und A. T. Cocks, Helv. Chim. Acta **56**, 1516 (1973).

Die gute Korrelation in Abb. 3a zeigt, daß beide Größen von der Ringgröße in gleicher Weise, also vornehmlich durch den I-strain beeinflusst werden. Die beobachtete Steigung der Geraden von ≈ 2 belegt erneut^{9,37)} den Synchronzerfall der Azoalkane 6 unter gleichzeitiger Spaltung der beiden C–N-Bindungen, da der I-strain in beiden Alkylresten von 6 wirkt. Man darf daher erwarten, daß auch die Korrelation der freien Aktivierungsenthalpien der Thermolyse der Kohlenwasserstoffe 1 mit den CH₃–C-Bindungsenergien der Methylcycloalkane zu einer Geraden der Steigung 2 führen sollte, wenn der Einfluß der Ringgröße auf die Zerfallskonstanten von 1 ausschließlich durch I-strain-Wirkung verursacht wäre. In Abb. 3b erkennt man, daß die Punkte nicht auf eine Gerade dieser Steigung fallen. Es wurden deshalb zwei Korrelationsgeraden der Steigung 2 eingezeichnet. An Modellen läßt sich zeigen¹⁸⁾, daß die Wechselwirkungen der van der Waals-Radien³⁴⁾ über die zentrale C–C-Bindung beim Übergang von 1 (n = 4) zu 1 (n = 5) und zwischen 1 (n = 6 und n = 7) sprunghaft zunehmen, so daß vermutlich hierdurch die Abweichungen von einer einfachen linearen Beziehung in Abb. 3b verursacht sind. In den Modellen von 1 (n = 5 und 6) erkennt man starke Wechselwirkungen zwischen den α -Methylgruppen der Ringe und den Phenylresten in 1-Stellung. In 1 (n = 7 und 8) zeigen die Modelle zusätzlich starke Abstoßung zwischen den β - und γ -Methylgruppen der Ringe mit dem Phenylrest in 1-Stellung. Um die Wirkung dieser abstoßenden Wechselwirkungen auf die Zerfallskonstanten von 1 semiquantitativ zu erfassen, wurde $\Delta \lg k_{rel}$ entsprechend

$$\Delta \lg k_{rel} = \lg k_{rel(1)} - \lg k_{rel(6)}$$

berechnet und in Abb. 4 gegen die Ringgröße aufgetragen.

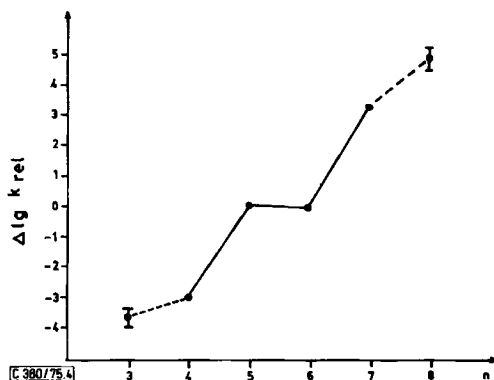


Abb. 4. $\Delta \lg k$ als Maß für die Beschleunigung der Thermolyse der Kohlenwasserstoffe 1 durch Front-strain (s. Text). (Für 1, n = 8, wurde k aus dem Einfluß der Ringgröße auf die Thermolysekonstanten der 1,1'-Dimethyl-azocycloalkane⁸⁾ abgeschätzt)

Hierdurch wird die Wirkung des I-strain auf die Zerfallskonstanten von 1 in erster Näherung eliminiert. Man erkennt in Abb. 4 das aus den Modellbetrachtungen abgeleitete sprunghafte Ansteigen der Spannung und daher der Zerfallskonstanten zwischen n = 4 und 5 und n = 6 und 7. Die Feststellung, daß der Zerfall von 1 (n = 8) allein durch abstoßende sterische Wechselwirkungen von der Art des Front-strain 10⁸mal schneller ist als

³⁷⁾ J. Hinz, A. Oberlinner und C. Rüchardt, Tetrahedron Lett. 1973, 1975.

der von **1** ($n = 4$), zeigt, daß die Thermolysekonstanten der Kohlenwasserstoffe **1** in der Hauptsache hierdurch bestimmt werden. Die positiven Aktivierungsentropien in Tab. 4 legen starkes Nachlassen sterischer Wechselwirkungen im Zuge der Bindungsdissoziation nahe. Dies dürfte generell auch für die Thermolysekonstanten ähnlicher nicht cyclischer Kohlenwasserstoffe^{15,18)} gelten. Es erklärt auch die ungewöhnlich hohe Zerfallsgeschwindigkeit von 2,2,3,3-Tetraäthylhexan im Vergleich zu 2,2,3,3-Tetramethylbutan¹⁾ und die nur um den Faktor 4 höhere Zerfallskonstante des Hexacyclopropyläthans^{1,18,38)}.

Da abstoßende Wechselwirkungen, im Bereich der van der Waals-Radien nicht miteinander verbundener Gruppen verursacht, durch sterische Substituentenkonstanten E_s^c nach Taft und Hancock erfaßt werden³⁴⁾, ist es eine reizvolle Aufgabe zu prüfen, ob eine Korrelation der Thermolysekonstanten von Kohlenwasserstoffen mit sterischen Substituentenkonstanten möglich ist. Über Versuche hierzu werden wir in folgenden Publikationen berichten.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die Förderung dieser Arbeit, Herrn Prof. Dr. H. Achenbach für die Aufnahme der Massenspektren.

Experimenteller Teil

Für die spektroskopischen Messungen wurden benutzt: das UV-Spektrometer Zeiss-PMQ 3, die IR-Spektrometer Beckman IR 5 A und Perkin-Elmer 457, das ¹H-NMR-Spektrometer Varian A 60 D (60 MHz; TMS als innerer Standard) und das MS-Gerät Varian MAT-SM 1.

Die gaschromatographischen Analysen wurden mit Perkin-Elmer Fraktometern F 20 mit Flammenionisations-Detektor durchgeführt und mit einem Autolab-Integrator ausgewertet.

Die Ergebnisse der Massenspektroskopie der Kohlenwasserstoffe **1** sind in Tab. 1 zusammengefaßt; die ¹H-NMR-Spektren entsprechen der Erwartung. Da sie wenig aussagekräftig sind, wurden sie in den meisten Fällen nicht aufgeführt. Über die ¹³C-NMR-Spektren von **1** wird unabhängig berichtet.

1. Darstellung der 1,1'-Diphenyl-1,1'-bicycloalkyle **1**

a) 1,1'-Diphenyl-1,1'-bicyclopropyl (**1**, $n = 3$): 10 g (49 mmol) 2,3-Diphenyl-1,3-butadien³⁹⁾ in 60 ml CHCl₃ wurden mit 0.80 g *N*-Hexadecyl-*N,N,N*-trimethylammoniumbromid und 45 ml 50proz. Natronlauge 22 h bei 40°C kräftig gerührt. Nach Abtrennen der organischen Phase und Nachextraktion mit CHCl₃ wurde die vereinigte CHCl₃-Lösung gewaschen, mit Na₂SO₄ getrocknet und i. Vak. eingeeengt. Durch Chromatographie an 100 g SiO₂ mit Petroläther (40–60°C)/Benzol (6:1) und anschließendes Umlösen aus Petroläther (40–60°C) isolierte man 7.6 g (42%) 2,2,2',2'-Tetrachlor-1,1'-diphenyl-1,1'-bicyclopropyl, Schmp. 127–128°C. — ¹H-NMR (CCl₄): $\tau = 8.23$ und 7.38 (zwei d, $J_{gem} = 15$ Hz, CH₂), 3.1–2.8 (m, C₆H₅).

C₁₈H₁₄Cl₄ (372.1) Ber. C 58.10 H 3.79 Cl 38.11 Gef. C 58.45 H 4.10 Cl 37.79

Zur kräftig gerührten Lösung von 6.6 g (18 mmol) dieser Verbindung in 40 ml Äther wurden unter Eiskühlung innerhalb 2 h portionsweise 15 g (0.66 mol) Natrium in groben Stücken und 88 ml 96proz. Methanol zugefügt. Als das Natrium gelöst war, wurde mit 50 ml Wasser verdünnt, die organische Phase abgetrennt und die wäßr. Lösung dreimal mit Äther extrahiert. Die Ätherlösungen wurden vereinigt, gewaschen, mit Na₂SO₄ getrocknet und eingeeengt. Das Rohprodukt, welches

³⁸⁾ J. C. Martin und J. W. Timberlake, J. Amer. Chem. Soc. **92**, 978 (1970).

³⁹⁾ K. Alder und J. Haydn, Liebigs Ann. Chem. **570**, 201 (1950).

nach DC in Petroläther aus 3 Hauptkomponenten bestand, wurde an 200 g SiO₂ in Petroläther/Benzol (6:1) chromatographiert. Neben 0.58 g Ausgangsverbindung isolierte man 1.02 g (26%) **1** (n = 3) mit Schmp. 57–58°C (aus Äthanol). — ¹H-NMR (CCl₄): τ = 9.23 (mc, CH₂CH₂), 3.10 (s, C₆H₅). C₁₈H₁₈ (234.3) Ber. C 92.26 H 7.74 Gef. C 92.46 H 7.78

b) *1,1'-Diphenyl-1,1'-bicyclobutyl* (**1**, n = 4): 80 mg (0.27 mmol) 1,1'-Diphenyl-azocyclobutan⁹⁾ wurden in 50 ml n-Decan bei 15–20°C mit einer Quecksilber-Niederdrucklampe bestrahlt. Die Reaktion wurde an der N₂-Entwicklung und mit DC (Hexan/Benzol 8:2) verfolgt; sie war nach etwa 2 h beendet. Das Solvens wurde abgedampft, der Rückstand mit Aceton/Hexan umgefällt und aus Äthanol umkristallisiert. Ausb. 32 mg (45%), Schmp. 104–105°C.

C₂₀H₂₂ (262.4) Ber. C 91.55 H 8.45 Gef. C 91.89 H 8.51

c) *1,1'-Diphenyl-1,1'-bicyclopentyl* (**1**, n = 5)

Verfahren A: Unter einer trockenen N₂-Atmosphäre wurden 3.68 g (24 mmol) Titan(III)-chlorid in 30 ml wasserfreiem Glycoldimethyläther suspendiert und unter Kühlung (Aceton und Trockeneis) mit 21 ml (72 mmol) einer 3.4 M Lösung von n-Butyllithium in Hexan versetzt. Nach 5 min tropfte man bei ≤ –74°C 7.8 g (48 mmol) 1-Phenyl-1-cyclopentanol^{10b)} zu. Danach wurde im Laufe von 10 min auf Raumtemp. erwärmt und 15 min unter Rückfluß erhitzt. Nach Zugabe von 200 ml Eiswasser, Absaugen des Niederschlages und Umkristallisieren aus Äthanol Ausb. 1.75 g (25%), Schmp. 141–142°C.

C₂₂H₂₆ (290.4) Ber. C 90.97 H 9.03 Gef. C 91.08 H 9.11

Verfahren B: 20 g (0.12 mol) 1-Phenyl-1-cyclopentanol^{10b)} wurden unter Eiskühlung und Rühren zu 85 ml 40proz. Bromwasserstoff in Eisessig getropft. Nun fügte man unter gleichen Bedingungen innerhalb 1 h 12 g Zinkstaub in anfangs sehr kleinen (ca. 0.1 g) und schließlich größeren Portionen zu und ließ 2 h bei Raumtemp. reagieren. Das Reaktionsprodukt wurde zwischen Wasser und Äther verteilt, die Ätherphase mit verd. Natronlauge und Wasser neutral gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet und das Solvens abgedampft. Die niedrigsiedenden Produkte wurden bei 80–100°C/0.1 Torr abgedampft, den Rückstand kristallisierte man aus Äthanol um. Ausb. 1.9 g (11%) **1** (n = 5).

d) *1,1'-Diphenyl-1,1'-bicyclohexyl* (**1**, n = 6)

Verfahren A: Aus 6.2 g (35 mmol) 1-Phenyl-1-cyclohexanol^{10b)} und HCl-Gas stellte man nach Brown⁴⁰⁾ rohes 1-Phenylcyclohexylchlorid her, das in 100 ml Dimethylformamid gelöst wurde. Bei Zugabe von 100 ml einer etwa 0.6 M frisch bereiteten, leuchtend blauen Chrom(II)-sulfat-Lösung^{20b)} mittels einer Injektionsspritze fiel ein Niederschlag aus, der abgesaugt und mit Wasser gewaschen wurde. Nach Umkristallisieren aus Äthanol Ausb. 1.67 g (30%), Schmp. 182–184°C.

C₂₄H₃₀ (318.5) Ber. C 90.50 H 9.50 Gef. C 91.03 H 9.54

Verfahren B: 35 g (0.20 mol) 1-Phenyl-1-cyclohexanol^{10b)} wurden in 70 ml Äther gelöst und wie vorstehend in 140 ml 40proz. Bromwasserstoff/Eisessig mit 20 g Zinkstaub reduziert. Nach üblicher Aufarbeitung erhielt man 4.2 g (13%) **1** (n = 6).

e) *1,1'-Diphenyl-1,1'-bicycloheptyl* (**1**, n = 7): 10 g (52 mmol) 1-Phenyl-1-cycloheptanol⁴¹⁾ wurden in 36 ml 40proz. Bromwasserstoff/Eisessig mit 5.2 g Zinkstaub reduziert (s. Verfahren B für **1**, n = 5). Ausb. 3.9 g (44%), Schmp. 142.5–143°C (aus Äthanol).

C₂₆H₄₃ (346.5) Ber. C 90.11 H 9.89 Gef. C 89.82 H 9.99

⁴⁰⁾ H. C. Brown und M.-H. Rei, J. Org. Chem. **31**, 1090 (1966).

⁴¹⁾ R. D. Kleene, J. Amer. Chem. Soc. **63**, 1482 (1941).

f) *1,1'-Diphenyl-1,1'-bicyclooctyl* (**1**, $n = 8$): 5.3 g (26 mmol) 1-Phenyl-1-cyclooctanol⁴²⁾ wurden in 20 ml Äther gelöst und, wie für **1** ($n = 5$) beschrieben, in 19 ml 40proz. Bromwasserstoff/Eisessig mit 2.6 g Zinkstaub reduziert. Ausb. 1.0 g (21%), Zers.-P. 143–144°C (aus Äthanol).

$C_{28}H_{38}$ (374.6) Ber. C 89.77 H 10.23 Gef. C 89.53 H 10.37

2. Darstellung der Vergleichsverbindungen

Die 1-Phenyl-1-cycloalkene **5** ($n = 6$)⁴³⁾ und ($n = 7$)⁴⁴⁾ entstanden durch saure Dehydratisierung aus den entsprechenden 1-Phenyl-1-cycloalkanolen.

Durch Hydrierung von **5** mit 5% Pd auf Kohle wurden die Phenylcycloalkane **3** ($n = 6$)⁴⁵⁾ und ($n = 7$)⁴⁴⁾ dargestellt.

1-Phenyl-2-(phenylthio)cyclohexan (**4**, $n = 6$): 3.16 g (20 mmol) 1-Phenyl-1-cyclohexen (**5**, $n = 6$) wurden mit 2.5 g (23 mmol) Thiophenol unter N_2 in einer Ampulle 2 Tage auf 90°C erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde das feste Reaktionsprodukt aus Aceton umgelöst. Ausb. 4.3 g (80%), Schmp. 65–66°C. – 1H -NMR (CCl_4): $\tau = 2.7$ (s, ArH), 2.9 (mc, ArH), 6.4 (mc, CH), 6.8–7.2 (m, CH), 7.7–8.5 (m, CH_2).

$C_{18}H_{29}S$ (268.3) Ber. C 80.56 H 7.51 S 11.93 Gef. C 80.50 H 7.60 S 11.93

3. Kinetische Messungen

Die Geschwindigkeit der Dissoziation der Kohlenwasserstoffe **1** wurde entweder gaschromatographisch an der Abnahme der Konzentration von **1** oder spektroskopisch am Verbrauch eines zugesetzten farbigen Radikalabfängers verfolgt.

a) *Gaschromatographische Messungen*: Für die Thermolyse wurden 0.06–0.1 M Lösungen von **1** in Tetralin (für $n = 3$) oder in einer 1 M Thiollösung in einem n -Alkan (s. Tab. 2) hergestellt. Mit einer Pipette (Genauigkeit 0.001 ml) werden gleiche Volumina der Stammlösung (meist 0.15 ml) auf Ampullen verteilt, die durch mehrfaches Evakuieren bei $-70^\circ C$, Belüften mit nachgereinigtem N_2 und Aufwärmen auf $20^\circ C$ entgast und anschließend unter N_2 abgeschmolzen wurden. Die Ampullen wurden dann eine definierte Zeit in Thermostaten erhitzt und anschließend rasch abgeschreckt. Bis $310^\circ C$ verwendete man einen mit Öl gefüllten Lauda-Thermostaten, Typ NB 315 (Konstanz $\leq \pm 0.2^\circ C$), bei höheren Temperaturen eine thermostatisierte Zinn-Schmelze¹⁸⁾ (Konstanz $\leq \pm 0.4^\circ C$). Anschließend wurde zu jeder Ampulle die Lösung einer Standardverbindung für die Gaschromatographie pipettiert, deren Menge so gewählt wurde, daß eine etwa gleiche Peakgröße für den Standard und den Kohlenwasserstoff **1** erreicht wurde. Als Trennsäule dienten Stahlsäulen mit Kieselgur-Füllung; für **1** ($n = 3$ und 4) eine 2 m lange Säule, belegt mit 15% Silicongummi SE 30, und für **1** ($n = 5$ und 6) eine 1-m-Säule mit 1% SE 30. Für die Auswertung diente der Mittelwert aus drei bis sechs Einspritzungen jeder Probe. In allen Fällen folgte die Konzentrationsabnahme von **1** streng dem Gesetz 1. Ordnung über mehr als drei Halbwertszeiten der Reaktion. Die Ergebnisse finden sich in Tab. 2.

b) *Messungen durch Radikalabfang*^{29,30)}: Als Lösungsmittel diente frisch dest. und mit N_2 gesättigtes 1-*tert*-Butyl-4-chlorbenzol. Das Koelsch-Radikal wurde nach Lit.-Vorschriften dargestellt⁴⁶⁾. Die Thermolysen erfolgten im Strahlengang des UV-Spektrometers in einer vakuumfesten Quarzküvette, die mit zwei hintereinander angeordneten Kammern gleicher Schichtdicke ausgestattet

⁴²⁾ T. Weil und D. Ginsberg, J. Chem. Soc. 1957, 1291.

⁴³⁾ S. Nametkin und N. Iwanoff, Ber. Deut. Chem. Ges. 56, 1805 (1932).

⁴⁴⁾ H. Pines, A. Edeleanu und V. N. Ipatieff, Ber. Deut. Chem. Ges. 67, 2193 (1945).

⁴⁵⁾ B. B. Corson und V. N. Ipatieff, J. Amer. Chem. Soc. 59, 645 (1937).

⁴⁶⁾ F. Koelsch, J. Amer. Chem. Soc. 54, 3384 (1932); R. Kuhn und F. A. Neugebauer, Monatsh. Chem. 95, 3 (1964).

war (Tandemküvette der Fa. Hellma). Als Küvettenhalter diente ein elektrisch beheizbarer Aluminiumblock mit angeschlossenenem Temperaturregler (Konstanz $\pm 0.1^\circ\text{C}$).

Zur Messung wurden gleiche Mengen der Stammlösung von **1** (10^{-2} – 10^{-1} M) und der Lösung des Fängers (10^{-5} – 10^{-3} M) getrennt in die Kammern der Tandemküvette gefüllt. Durch wiederholtes Einfrieren mit Aceton/Trockeneis, Evakuieren und Belüften mit nachgereinigtem N_2 wurde entgast. Nach Erreichen der Temperaturkonstanz im vorgeheizten Küvettenhalter (ca. 5 min) wurde die Stabilität des Fängers unter den Meßbedingungen an der Konstanz seiner Extinktion überprüft. Nach dem Mischen der Lösungen wurde die Extinktion in regelmäßigen Abständen abgelesen und als Funktion der Zeit aufgetragen. Dabei wurde in allen Fällen bis zu 90proz. Umsatz eine Gerade erhalten, mit leichter Abweichung am Anfang, die durch Abkühlung während des Mischens bedingt war.

Aus der Steigung dieser Geraden errechnet sich die Zerfallskonstante k_1 von **1**, bei der Verwendung von Chloranil nach der Formel^{29,30)}

$$k_1 = \frac{-\text{tg } \alpha}{\bar{c}_1 \cdot \varepsilon \cdot d}$$

Bei dem Versuch mit dem Koelsch-Radikal mußte dieses Ergebnis noch durch 2 dividiert werden, um die unterschiedliche Stöchiometrie der Abfangreaktion zu berücksichtigen^{29,30)}.

Die mittlere Konzentration an **1** während der Messung (\bar{c}_1) entsprach der halben Konzentration der Stammlösung, korrigiert um die Volumenausdehnung beim Aufheizen und die Zersetzung von **1** während des Meßvorgangs (ca. 3–5%). Der Volumenausdehnungskoeffizient α_T wurde durch Messung der Dichte als Funktion der Temperatur zu $9.2 \cdot 10^{-4} \text{ grad}^{-1}$ bestimmt.

Der Extinktionskoeffizient ε für das Koelsch-Radikal betrug in 1-tert-Butyl-4-chlorbenzol bei 498 nm $2.57 \cdot 10^4$. Die Extinktion von Chloranil in diesem Lösungsmittel hing beträchtlich von der Temperatur ab ($\varepsilon_{20^\circ\text{C}} = 641$, $\varepsilon_{100^\circ\text{C}} = 402$, bei 430 nm). Es wurde ein linearer Zusammenhang zwischen $\lg \varepsilon$ und dem Kehrwert der absoluten Temperatur aufgezeigt¹⁸⁾. Aus dieser Beziehung konnte der Extinktionskoeffizient für jede Meßtemperatur zur Auswertung entnommen werden.

Tab. 6. Abfangversuche zur Bestimmung von k_1 für **1** ($n = 7-8$)

n	Stammlösungen [mol/Liter]		Meß- temp. [$^\circ\text{C}$]	Steigung $-\text{tg } \alpha \cdot 10^4$ [s^{-1}]	$\bar{c}_1 \cdot 10^2$ [mol/ Liter]	$\varepsilon \cdot d$ [cm]	$k_1 \cdot 10^5$ [s^{-1}]
	1	Fänger					
7	$6.50 \cdot 10^{-2}$	$4.14 \cdot 10^{-3}$	127.4	1.126	2.84	300 ^{a)}	1.37
		Chloranil	132.5	1.976	2.83	292	1.51
			137.5	5.29	2.81	282	6.54
8	$6.28 \cdot 10^{-2}$	$4.00 \cdot 10^{-3}$	89.8	2.28	2.85	374 ^{a)}	2.14
		Chloranil	93.7	4.50	2.84	366	4.33
			99.4	10.57	2.82	354	10.7
8	$2.02 \cdot 10^{-3}$	$8.67 \cdot 10^{-5}$ Koelsch- Radikal	89.3	7.30	0.143	$2.25 \cdot 10^4$ ^{b)}	2.19

^{a)} Bei 430 nm. ^{b)} Bei 498 nm.

4. *Analyse der Zerfallsprodukte:* 0.15–0.20 ml der 0.07–0.11 M Lösungen der Kohlenwasserstoffe **1** ($n = 6-7$) in einer 1.5 M Lösung von Thiophenol in n-Octan wurden in kleinen Ampullen¹⁸⁾ 10 Halbwertszeiten auf 230°C ($n = 6$) oder 170°C ($n = 7$) erhitzt. Die Analyse erfolgte gaschromatographisch mit Temperaturprogramm (30– 250°C) in 2-m-Säulen SE 30, 15%. Die Produkte wurden aufgrund ihrer Retentionszeit identifiziert. Es wurde jeweils eine authentische Probe zugemischt und zusätzlich ein isothermes GC mit einer zweiten Säule (SE 52, 2.5%) aufgenommen. Die Konzentration der Zerfallsprodukte wurde mit Biphenyl (für **1**, $n = 6$) oder Tetradecan (für **1**, $n = 7$) als innere Standards bestimmt.