

## Das Energieprofil des *o*-Chinodimethan-Benzocyclobuten-Gleichgewichtes

Wolfgang R. Roth\* und Manfred Biermann

Abteilung für Chemie der Universität Bochum,  
Postfach 102148, D-4630 Bochum 1,

Harm Dekker, Ria Jochems und Cornelius Mosselman

Vakgroep Fysische Chemie, Subfaculteit Scheikunde,  
Vrije Universiteit, De Boelelaan 1083, Amsterdam-1011, und

Horst Hermann

Institut für Strahlenchemie im Max-Planck-Institut für Kohlenforschung,  
Stiftstr. 34–36, D-4330 Mülheim a. d. Ruhr

Eingegangen am 25. Januar 1978

---

Durch Verbrennungskalorimetrie wird die Bildungsenthalpie des Benzocyclobutens (**2**) zu  $\Delta H_f^0(\text{g}) = 199.4 \text{ kJ mol}^{-1}$  ( $47.7 \text{ kcal mol}^{-1}$ ) bestimmt. Aus der Kinetik der Reaktion von **2** mit Maleinsäureanhydrid (MSA) ergeben sich für die *o*-Chinodimethanbildung **2**  $\rightarrow$  **1** Aktivierungsparameter  $E_a = 166.9 \text{ kJ mol}^{-1}$  ( $39.9 \text{ kcal mol}^{-1}$ ),  $A = 2.8 \times 10^{14} \text{ s}^{-1}$ . Die entsprechenden Werte der Rückreaktion **1**  $\rightarrow$  **2** werden aus der Dimerisierungsgeschwindigkeit des Benzocyclobutens sowie der durch Blitzlichtphotolyse von 5,6-Dimethylenbicyclo[2.2.1]hept-2-en-7-on (**5**) ermittelten Geschwindigkeitskonstanten der *o*-Chinodimethandimerisierung zu  $E_a = 122.7 \text{ kJ mol}^{-1}$  ( $29.3 \text{ kcal mol}^{-1}$ ),  $A = 2.2 \times 10^{13} \text{ s}^{-1}$ , bestimmt.

### Energy Profile of the *o*-Quinodimethane-Benzocyclobutene Equilibrium

The enthalpy of formation of benzocyclobutene (**2**) is measured by combustion calorimetry to be  $\Delta H_f^0(\text{g}) = 199.4 \text{ kJ mol}^{-1}$  ( $47.7 \text{ kcal mol}^{-1}$ ). From the kinetics of the reaction of **2** with maleic anhydride the activation parameters for the *o*-quinodimethane formation **2**  $\rightarrow$  **1** are obtained:  $E_a = 166.9 \text{ kJ mol}^{-1}$  ( $39.9 \text{ kcal mol}^{-1}$ ),  $A = 2.8 \times 10^{14} \text{ s}^{-1}$ . The corresponding values for the back reaction **1**  $\rightarrow$  **2** are derived from the dimerisation rate of *o*-quinodimethane, obtained by flash photolysis of 5,6-dimethylenbicyclo[2.2.1]hept-2-en-7-one (**5**), and from the dimerisation of benzocyclobutene yielding  $E_a = 122.7 \text{ kJ mol}^{-1}$  ( $29.3 \text{ kcal mol}^{-1}$ ),  $A = 2.2 \times 10^{13} \text{ s}^{-1}$ .

---

*o*-Chinodimethan (**1**) kann, wie seine Resonanzstruktur **1b** anzeigt, als hoch stabilisiertes Diradikal aufgefaßt werden. Im Hinblick auf die Diskussion über die Lage von Diradikalen auf der Reaktionskoordinate<sup>1)</sup> ist es von Interesse, das Energieprofil der Cyclisierung des *o*-Chinodimethans (**1**) zu Benzocyclobuten (**2**) zu ermitteln. Dieses wird durch

<sup>1)</sup> L. Salem und C. Rowland, *Angew. Chem.* **84**, 86 (1972); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **11**, 92 (1972).

die Bildungsenthalpien der Gleichgewichtspartner **1** und **2** sowie den sie verbindenden Übergangszustand  $T_{1\rightleftharpoons 2}$  beschrieben (s. Abb. 1).

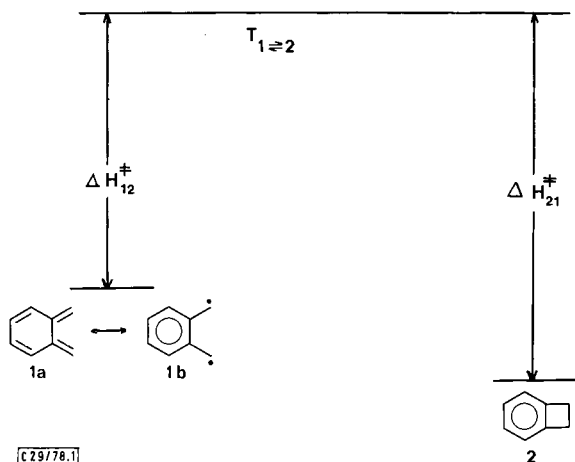


Abb. 1. Energieprofil des Gleichgewichtssystems  $1 \rightleftharpoons 2$

Wir haben versucht, diese Werte durch Bestimmung der Aktivierungsenthalpien  $\Delta H_{12}^\ddagger$  und  $\Delta H_{21}^\ddagger$  einerseits und der Bildungsenthalpie des Benzocyclobutens andererseits zu ermitteln.

## 1. Bildungsenthalpie des Benzocyclobutens (2)

Die Bildungsenthalpie des Benzocyclobutens wurde durch Verbrennungskalorimetrie bestimmt. Die Apparatur, die Verfahrensweise, die Ergebnisse der Einzelmessungen und die Art der Auswertung werden im exp. Teil beschrieben. Die für das flüssige Benzocyclobuten ermittelte Bildungsenthalpie von  $\Delta H_f^0(l) = (155.7 \pm 0.9) \text{ kJ mol}^{-1}$  ( $(37.2 \pm 0.2) \text{ kcal mol}^{-1}$ ) ist über die Verdampfungsenthalpie mit der Bildungsenthalpie in der Gasphase verbunden. Die Verdampfungsenthalpie des Benzocyclobutens wurde von Arntz<sup>2)</sup> mit dem Verdampfungskalorimeter (LKB 8721-3) bei 298.15 K zu  $\Delta H_v^0 = (43.7 \pm 0.1) \text{ kJ mol}^{-1}$  bestimmt. Damit ergibt sich für die Bildungsenthalpie von **2** in der Gasphase  $\Delta H_f^0(g) = (199.4 \pm 0.9) \text{ kJ mol}^{-1}$  ( $(47.7 \pm 0.2) \text{ kcal mol}^{-1}$ ).

Wie Tab. 1 zeigt, liegt dieser Wert um einige  $\text{kcal mol}^{-1}$  höher als der aus der Hydrierwärme des Benzocyclobutens ( $\Delta H(\text{AcOH}, 298.15 \text{ K}) = -50.3 \text{ kcal mol}^{-1}$ )<sup>3)</sup>, dessen Verdampfungsenthalpie<sup>2)</sup> und der Bildungsenthalpie des bei der Hydrierung resultierenden Bicyclo[4.2.0]octans ( $\Delta H_f^0(l) = -16.3 \text{ kcal mol}^{-1}$ )<sup>4)</sup> abgeleitete Wert. Diese Differenz dürfte einmal in der Unsicherheit der Hydrierwärmemessung liegen, vor allem aber durch die nicht vorgenommene Korrektur der sicherlich unterschiedlichen Lösungswärmen von Edukt und Produkt bei der Hydrierung in Eisessig bedingt sein.

<sup>2)</sup> H. Arntz, Dipl.-Arbeit, Univ. Bochum 1976.

<sup>3)</sup> R. B. Turner, P. Goebel, B. J. Mallon, W. v. E. Doering, J. F. Coburn jr. und M. Pomerantz, J. Am. Chem. Soc. **90**, 4315 (1968).

<sup>4)</sup> S. Chang, D. McNally, S. Shary-Tehrany, S. M. J. Hickey und R. H. Boyd, J. Am. Chem. Soc. **92**, 3109 (1970).

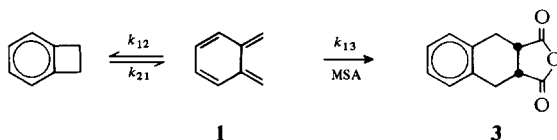
Während mit Hilfe von Gruppeninkrementen<sup>5)</sup> die Bildungsenthalpie von **2** mit einer chemisch interessanten Genauigkeit abgeschätzt werden kann, ist das, wie Tab. 1 zeigt, mit semiempirischen MO-Rechnungen<sup>6)</sup> nicht der Fall, womit erneut die gebotene kritische Beurteilung solcher Rechnungen deutlich wird<sup>7)</sup>.

Tab. 1. Bildungsenthalpie des Benzocyclobutens (**2**)

$\Delta H_f^0$ (g) [kcal mol <sup>-1</sup> ]	Bestimmungsmethode	Lit.
47.7 ± 0.2	Verbrennungskalorimetrie	diese Arbeit
44	Hydrierwärme	17, 18, 19)
44	Gruppeninkremente	20)
59	MINDO/3	21)

## 2. Bildungsenthalpie des Übergangszustandes $T_1 \rightleftharpoons 2$

Für die Bestimmung der Bildungsenthalpie des **1** und **2** verbindenden Übergangszustandes  $T_{1 \rightleftharpoons 2}$  haben wir die Beobachtung von Coleman<sup>8)</sup> genutzt, der berichtet, daß Benzocyclobuten mit Maleinsäureanhydrid (MSA) zu 1,2,3,4-Tetrahydro-2,3-naphthalindicarbonsäure-anhydrid (**3**) reagiert. In Analogie zu den substituierten Derivaten<sup>9)</sup> sollte es sich hierbei um eine Diels-Alder-Reaktion des intermediär gebildeten *o*-Chinodimethans (**1**) mit MSA handeln, und die Geschwindigkeit der Reaktion sollte bei hinreichend hoher MSA-Konzentration pseudo-erster Ordnung werden und der Ringöffnung  $2 \rightarrow 1$  zuzuordnen sein.



Als bimolekulare Reaktion konnte die Geschwindigkeit der Bildung von **3** dilatometrisch verfolgt werden. Das Dilatometer war nach Angaben von Goering<sup>10)</sup> gebaut. Als Temperaturbad diente ein Durchsichtsthermostat mit einer Temperaturkonstanz von  $\pm 0.003^\circ\text{C}$  (bei  $200^\circ\text{C}$  Badtemperatur), was einer Meniskussschwankung von  $\pm 0.4$  mm in der Kapillaren des Dilatometers entsprach. Der Meniskusstand wurde im Gegenlicht mit einem Kathetometer (Spindler und Hoyer) abgelesen, das die Erfassung von Meniskusdifferenzen von 0.2 mm erlaubte. Die Temperaturmessung erfolgte mit einem Widerstandsmeßgerät (Mettler, TM 104 + TM 15).

Die in Diphenylether ermittelten Geschwindigkeitskonstanten folgten bei einem zehnfachen Überschuß von MSA ( $300 \text{ mmol Liter}^{-1}$ ) über Benzocyclobuten ( $30 \text{ mmol Liter}^{-1}$ )

<sup>5)</sup> S. W. Benson, Thermochemical Kinetics, 2nd. Ed., John Wiley & Sons, New York 1976.

<sup>6)</sup> R. C. Bingham, M. J. S. Dewar und D. H. Lo, J. Am. Chem. Soc. **97**, 1294 (1975).

<sup>7)</sup> J. A. Pople, J. Am. Chem. Soc. **97**, 5306 (1975); W. J. Hehre, ebenda **97**, 5308 (1975).

<sup>8)</sup> F. R. Jensen, W. E. Coleman und A. J. Berlin, Tetrahedron Lett. **1962**, 15.

<sup>9)</sup> R. Huisgen und H. Seidl, Tetrahedron Lett. **1964**, 3381.

<sup>10)</sup> H. L. Goering und R. R. Jacobson, J. Am. Chem. Soc. **80**, 3277 (1958).

während drei Halbwertszeiten einem Geschwindigkeitsgesetz erster Ordnung und nahmen auch bei Verdopplung des MSA-Überschusses nicht zu. Die Standardabweichung der aus 15 bzw. 30 Miniskusablesungen abgeleiteten Geschwindigkeitskonstanten betrug 1.5%. Die zwischen 177 und 228 °C ermittelten Geschwindigkeitskonstanten (s. Tab. 2) zeigen eine Temperaturabhängigkeit, die sich befriedigend durch die Arrhenius-Gleichung

$$k_{21} = 2.8 \times 10^{14} \exp[-(166.9 \pm 1.3) \text{ kJ}/RT] \text{ s}^{-1} \quad (1)$$

$$(k_{21} = 2.8 \times 10^{14} \exp[-(39.9 \pm 0.3) \text{ kcal}/RT] \text{ s}^{-1})$$

beschreiben läßt. Die für die Aktivierungsenergien jeweils angegebenen Fehler sind die Standardfehler, die sich bei der Auswertung nach der „kleinsten Fehlerquadratmethode“ ergeben<sup>11)</sup>. Damit erhält man für  $\Delta H_{21}^\ddagger$  (200 °C) = 163.0 kJ mol<sup>-1</sup> (38.9 kcal mol<sup>-1</sup>) und  $\Delta S_{21}^\ddagger$  (200 °C) = 4.66 cal K<sup>-1</sup> mol<sup>-1</sup>.

Setzt man diese in Lösung ermittelte Aktivierungsenthalpie gleich der für die Gasphase<sup>12)</sup>, dann ergibt sich für die Bildungsenthalpie des Übergangszustandes  $T_{1 \rightleftharpoons 2} \Delta H_f = 362.4 \text{ kJ mol}^{-1}$  (86.6 kcal mol<sup>-1</sup>).

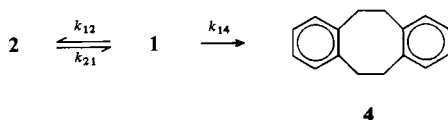
Tab. 2. Geschwindigkeitskonstanten der Isomerisierung  $2 \rightleftharpoons 1$

$k_{21} [\text{s}^{-1}] \times 10^4$	0.126	0.303	0.902	2.11	5.02	11.9
Temp. [°C]	177.15	186.98	198.10	207.80	218.10	228.60

### 3. Bildungsenthalpie des *o*-Chinodimethans (1)

Coleman<sup>8)</sup> hatte beobachtet, daß Benzocyclobuten bei 200 °C langsam zu 1,2:5,6-Dibenzocycloocta-1,5-dien (4) dimerisiert, das nach unseren Beobachtungen unter den Reaktionsbedingungen stabil ist.

Da die Dimerenbildung eine Reaktion des intermediär gebildeten *o*-Chinodimethans (1) ist, sollte sich aus der dilatometrisch bestimmbaren Geschwindigkeit der Dimerisierung  $2 \rightarrow 4$  und der bereits bekannten Geschwindigkeit der Ringöffnung  $k_{21}$  die Geschwindigkeit der Recyclisierung  $k_{12}$  berechnen lassen, wenn die bimolekulare Geschwindigkeitskonstante  $k_{14}$  auf unabhängigem Weg ermittelt werden kann. Wie unten gezeigt wird, ist das in der Tat möglich.



Die Abnahme der Benzocyclobuten-Konzentration folgt nicht mehr einem Geschwindigkeitsgesetz erster Ordnung, und für die dilatometrische Verfolgung dieser Reaktion ist es notwendig, zum Zeitpunkt  $t = 0$  der Messung die genaue Konzentration von **2** zu kennen,

<sup>11)</sup> E. S. Swinbourne, Auswertung und Analyse kinetischer Messungen, Verlag Chemie, Weinheim 1975.

<sup>12)</sup> Der hierbei gemachte Fehler dürfte bei 1 kcal mol<sup>-1</sup> liegen, vgl. Lit.<sup>13)</sup>

<sup>13)</sup> E. N. Cain und R. K. Solly, J. Am. Chem. Soc. **94**, 3830 (1972).

da diese (bedingt durch die Aufheizzeit des Dilatometers) nicht der der Einwaage entspricht. Da sich auch der Endpunkt der Messung, bei dem die Konzentration von **2** Null wird, nur sehr langsam einstellt und damit schwer zu erkennen ist, wurden mit dem Dilatometer zwei Referenzproben in den Thermostaten eingebracht, die ebenso wie das Dilatometer eine Lösung von **2** in Diphenylether ( $30 \text{ mmol Liter}^{-1}$ ) enthielten. Zu den Zeitpunkten  $t = 0$  und  $t = X$  (ca. nach einer Halbwertszeit) wurden diese Proben nach Abschrecken auf ihre Benzocyclobuten-Konzentration analysiert. Die Analyse erfolgte gaschromatographisch (3 m, OV-275-Säule,  $130^\circ\text{C}$ ,  $1/8''$ ,  $30 \text{ ml He min}^{-1}$ ) mit Anisol als Standard. Aus der Konzentrationsänderung der Probe und der Differenz der zugehörigen Meniskusstände ergab sich eine Kalibrierung des Dilatometers, die es erlaubte, den gesamten Konzentrationszeitverlauf der Reaktion **2**  $\rightarrow$  **4** zu verfolgen.

In einer Simulationsrechnung wurde dann mit den durch die Arrheniusgleichungen (1) und (3) gegebenen Geschwindigkeitskonstanten  $k_{2,1}$  und  $k_{1,4}$  und geschätzten Werten für  $k_{1,2}$  der Konzentrationszeitverlauf von **2** so lange variiert, bis eine optimale Anpassung an die gemessene Kurve erreicht war. Der resultierende rms-Wert war in allen Fällen  $\leq 0.00016 \text{ mol Liter}^{-1}$  und lag damit im Bereich der Analysengenauigkeit. Die für  $218.10^\circ\text{C}$  resultierende Kurve ist in Abb. 2 wiedergegeben.

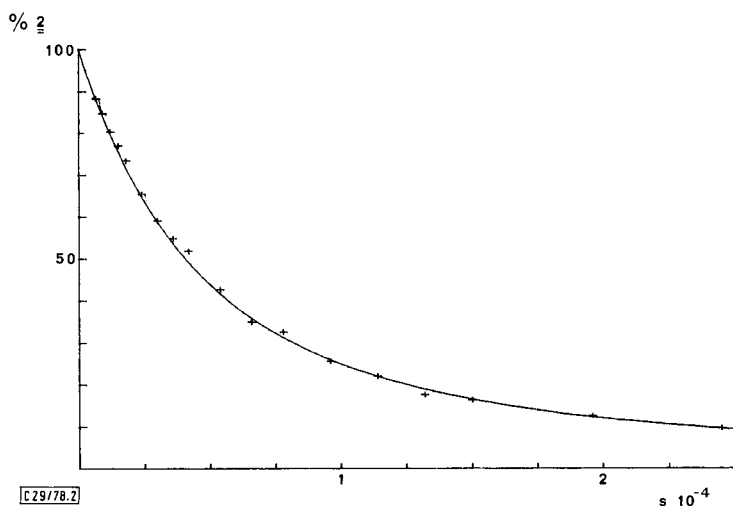


Abb. 2. Beste Anpassung des errechneten Konzentrations-Zeitverlaufes von **2** an die experimentell bestimmten Meßpunkte (+) für  $T = 218.10^\circ\text{C}$

In Tab. 3 sind die für fünf Temperaturen zwischen  $187$  und  $228^\circ\text{C}$  ermittelten Geschwindigkeitskonstanten  $k_{1,2}$  mit den zugehörigen Geschwindigkeitskonstanten  $k_{1,4}$  und  $k_{2,1}$  aufgelistet. Die Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstante  $k_{1,2}$  läßt sich durch die Arrheniusgleichung (2)

$$\begin{aligned}
 k_{1,2} &= 2.2 \times 10^{13} \exp[-(122.7 \pm 1.4) \text{ kJ}/RT] \text{ s}^{-1} \\
 (k_{1,2} &= 2.2 \times 10^{13} \exp[-(29.3 \pm 0.3) \text{ kcal}/RT] \text{ s}^{-1})
 \end{aligned}
 \tag{2}$$

beschreiben. Damit ergeben sich für die Cyclisierung  $\Delta H_{1,2}^\ddagger (200^\circ\text{C}) = 118.7 \text{ kJ mol}^{-1}$  ( $28.4 \text{ kcal mol}^{-1}$ ) und  $\Delta S_{1,2}^\ddagger (200^\circ\text{C}) = 0.39 \text{ cal K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ .

Tab. 3. Geschwindigkeitskonstanten  $k_{12}$ ,  $k_{14}$  und  $k_{21}$ 

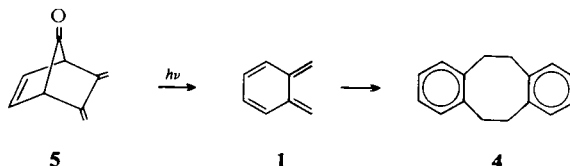
Temp. [°C]	$k_{12} [\text{s}^{-1}] \times 10^5$	$k_{14} [\text{Liter mol}^{-1} \text{s}^{-1}] \times 10^{-5}$	$k_{21} [\text{s}^{-1}]$
228.10	98.8	5.94	3.70
218.10	43.6	5.27	1.34
208.25	18.8	4.65	1.08
198.60	8.01	4.10	0.564
187.25	2.80	3.51	0.270

Ausgehend von dem Übergangszustand  $T_{1=2}$  errechnet sich damit für die Bildungsenthalpie des *o*-Chinodimethans  $\Delta H_f^0(\text{g}) = 243.7 \text{ kJ mol}^{-1}$  ( $58.2 \text{ kcal mol}^{-1}$ ). Hierbei wird die Verdampfungsenthalpie des *o*-Chinodimethans der des Benzocyclobutens gleichgesetzt, eine Annahme, die bei isomeren Verbindungen keine größeren Fehler bedingt<sup>14)</sup>. Da sowohl  $k_{12}$  als auch  $k_{21}$  in flüssiger Phase bestimmt wurden, dürften sich die durch das Lösungsmittel bedingten Fehler kompensieren.

Die Bildungsenthalpie des *o*-Chinodimethans liegt mit  $58 \text{ kcal mol}^{-1}$  zwischen den nach der Inkrementmethode<sup>5)</sup> für die Resonanzstrukturen **1a** und **1b** berechneten Werten von 49 bzw.  $70 \text{ kcal mol}^{-1}$ . Der gegenüber **1a** um  $9 \text{ kcal mol}^{-1}$  höhere Wert könnte auf die von *Gleicher*<sup>15)</sup> für **1** vermutete negative Resonanzenergie deuten. Die von *Dewar*<sup>6)</sup> mit Hilfe der MINDO/3-Methode berechnete Bildungsenthalpie des *o*-Chinodimethans liegt mit  $74.5 \text{ kcal mol}^{-1}$  wesentlich zu hoch.

#### 4. Dimerisierungsgeschwindigkeit des *o*-Chinodimethans

Für die Bestimmung der Bildungsenthalpie des *o*-Chinodimethans war es notwendig, seine Dimerisierungsgeschwindigkeit über einen großen Temperaturbereich zu kennen. Da man abschätzen konnte, daß es sich hier um eine sehr schnell verlaufende Reaktion handelt, bot sich die Blitzlichtphotolyse als Methode der Wahl an. Ein für die photochemische Generierung des *o*-Chinodimethans geeignetes Substrat ist 5,6-Dimethylenbicyclo[2.2.1]hept-2-en-7-on (**5**), das bei der Bestrahlung als alleiniges Produkt das Dibenzocyclooctadien **4** liefert<sup>16)</sup>.



Wurden  $10^{-3} \text{ M}$  Lösungen von **5** in Benzol, die durch Argonspülung sorgfältig von Sauerstoff befreit waren, der Blitzlichtphotolyse<sup>17)</sup> unterworfen, dann konnte durch

<sup>14)</sup> J. D. Cox und G. Pilcher, *Thermochemistry of Organic and Organometallic Compounds*, Academic Press, New York 1970.

<sup>15)</sup> G. J. Gleicher, D. D. Newkirk und J. C. Arnold, *J. Am. Chem. Soc.* **95**, 2526 (1973).

<sup>16)</sup> M. Biermann, Dissertation, Univ. Bochum 1977.

<sup>17)</sup> H. Hermann, G. Koltzenburg und D. Schulte-Frohlinde, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **77**, 677 (1973).

Punkt-für-Punkt Messung zwischen 340 und 410 nm das bekannte Absorptionsspektrum des *o*-Chinodimethans<sup>18)</sup> aufgenommen werden<sup>19)</sup>. Damit wird nahegelegt, daß die bei der Bestrahlung des Ketons **5** beobachtete Bildung von Dibenzocyclooctadien (**4**) durch Dimerisierung von intermediär gebildetem *o*-Chinodimethan erfolgt.

Um die zeitliche Konzentrationsänderung des durch den Lichtblitz aus **5** freigesetzten *o*-Chinodimethans zu bestimmen, wurde die Änderung der Extinktion bei der Wellenlänge 369 nm verfolgt. Durch ein 369-nm-Interferenzfilter wurde die Probe hierbei vor einer Zersetzung durch das Meßlicht weitgehend geschützt. Aus den auf dem Oszillographen festgehaltenen Abklingkurven (Abb. 3) wurde mit Hilfe des von *Michl*<sup>18)</sup> für *o*-Chinodimethan angegebenen Extinktionskoeffizienten ( $\epsilon = 3000$  bei  $\lambda_{\max} = 373$  nm) und der Küvettenlänge (13 cm) die reziproken *o*-Chinodimethan-Konzentrationen errechnet, deren Auftragung gegen die Zeit eine Gerade mit der reziproken Startkonzentration des *o*-Chinodimethans als Ordinatenabschnitt ergab.

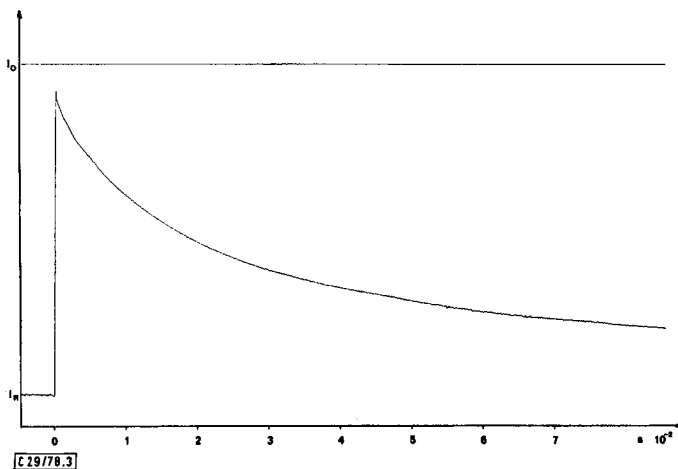


Abb. 3. Abklingkurve des durch Blitzlichtphotolyse generierten *o*-Chinodimethans (**1**) bei 369 nm und 22.3°C

Ein solcher Konzentrationszeitverlauf läßt sich im Sinne einer Dimerisierung als Ausdruck eines Geschwindigkeitsgesetzes zweiter Ordnung interpretieren, bei dem die Geschwindigkeitskonstante gegeben ist durch<sup>20)</sup>:

$$k_{14} = \frac{1}{t} \left[ \frac{1}{c_1(t)} - \frac{1}{c_1(0)} \right]$$

Wengleich die aus den einzelnen Oszillogrammen für jeweils 10–22 Zeiten abgeleiteten Geschwindigkeitskonstanten mit einem Fehler von nur 1.1 Prozent behaftet waren, war die Reproduzierbarkeit weniger gut. Es wurden daher für jede Temperatur fünfmal die Abklingkurven aufgenommen, die zu einer Standardabweichung von 6.5% für die

<sup>18)</sup> C. R. Flynn und J. Michl, J. Am. Chem. Soc. **96**, 3280 (1974).

<sup>19)</sup> Das durch Blitzlichtphotolyse ermittelte Spektrum war gegenüber dem Matrix-Spektrum<sup>18)</sup> um 4 nm hypsochrom verschoben.

<sup>20)</sup> S. W. Benson, The Foundations of Chemical Kinetics, McGraw Hill, New York 1960.

Geschwindigkeitskonstanten führte. Die für 7 Temperaturen zwischen 0 und 60°C ermittelten Geschwindigkeitskonstanten sind in Tab. 4 zusammengestellt. Ihre Temperaturabhängigkeit genügt der Arrheniusgleichung:

$$k_{14} = 2.2 \times 10^8 \exp[-((24.6 \pm 0.7) \text{ kJ})/RT] \text{ Liter mol}^{-1} \text{ s}^{-1} \quad (3)$$

$$(k_{14} = 2.2 \times 10^8 \exp[-((5.9 \pm 0.2) \text{ kcal})/RT] \text{ Liter mol}^{-1} \text{ s}^{-1})$$

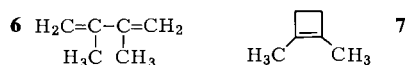
und führt zu den Aktivierungsparametern:  $\Delta H^\ddagger (30^\circ\text{C}) = 22.0 \text{ kJ mol}^{-1} (5.3 \text{ kcal mol}^{-1})$ ;  $\Delta S^\ddagger (30^\circ\text{C}) = -24.3 \text{ cal K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ .

Tab. 4. Geschwindigkeitskonstanten der Dimerisierung von **1**

Temp. [°C]	0.3	11.3	22.3	31.8	41.6	52.5	59.1
$k_{14} [\text{Liter mol}^{-1} \text{ s}^{-1}] \times 10^3$	4.58	7.47	9.85	12.8	17.3	25.7	34.4

## 5. Energieprofil des Systems **1** $\rightleftharpoons$ **2**

Wie die Aktivierungsenthalpie  $\Delta H_{12}^\ddagger$  zeigt, befindet sich *o*-Chinodimethan (**1**) in einer beachtlichen Energiemulde. Diese Mulde ist jedoch wesentlich kleiner als bei dem als Referenzsystem dienenden 2,3-Dimethyl-1,3-butadien (**6**), für dessen Cyclisierung zu 1,2-Dimethyl-1-cyclobuten (**7**) eine Aktivierungsenthalpie von  $42.4 \text{ kcal mol}^{-1}$  abgeleitet werden kann. Dieser Wert ergibt sich aus der Differenz der Bildungsenthalpien von **6**<sup>14)</sup> und **7**<sup>3)</sup> von  $\Delta\Delta H_f^0 = 9.0 \text{ kcal mol}^{-1}$  und der Aktivierungsenthalpie der Ringöffnung



**7**  $\rightarrow$  **6** von  $\Delta H^\ddagger (175^\circ\text{C}) = 33.4 \text{ kcal mol}^{-1}$ <sup>21)</sup>. Man sollte erwarten, daß mit dem Übergang zu höher anellierten *o*-Chinodimethanen wegen des hier zunehmend größer werdenden Diradikalcharakters<sup>15)</sup> die Aktivierungsschwelle der Cyclisierung sukzessive kleiner wird.

Dem *Fonds der Chemischen Industrie* danken W. R. R. und M. B. für die Unterstützung durch Sachmittel.

## Experimenteller Teil

### Bildungsenthalpie des Benzocyclobutens (**2**)

*Apparatur:* Die Temperatur des isoperibolen Verbrennungs-Bomben-Kalorimeters<sup>22–25)</sup> wurde mit einem modifizierten Platin-Widerstands-Thermometer (Leeds und Northrup, Type 8167-26-C-S) in Verbindung mit einer modifizierten<sup>25, 26)</sup> Smith Brücke Nr. 3 (Type 4162 B,

<sup>21)</sup> H. M. Frey, D. C. Montague und I. D. R. Stevens, *Trans. Faraday Soc.* **63**, 372 (1967).

<sup>22)</sup> J. Coops, K. van Nes, A. Kentie und J. W. Dienske, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas* **66**, 113 (1947).

<sup>23)</sup> J. Coops und K. van Nes, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas* **66**, 131 (1947).

<sup>24)</sup> J. Coops und K. van Nes, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas* **66**, 161 (1947).

<sup>25)</sup> C. Mosselman und H. Dekker, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas* **88**, 161 (1969).

<sup>26)</sup> H. Dekker und C. Mosselman, *Rev. Sci. Instrum.* **37**, 1297 (1966).



Messrs. H. Tinsley u. Co. Ltd., London) gemessen. Zur Anpassung an die modifizierte Brücke wurde ein Thermometer mit einem Widerstand von 16 Ohm bei 0°C gewählt.

Das Kalorimeter war mit Benzoesäure, Probe 39 i des National Bureau of Standards, kalibriert<sup>27)</sup>. Diese Probe hat eine zertifizierte innere Verbrennungsenergie von 26434 J g<sup>-1</sup> unter den sogenannten „Zertifikationsbedingungen“<sup>27)</sup>.

Die Verbrennung des Benzocyclobutens erfolgte nach der „bedeckten Tiegel“ Technik<sup>28, 29)</sup>. Nachdem in Vorversuchen jedoch partiell verbranntes Material außerhalb des Tiegels beobachtet worden war, wurde folgende Modifikation vorgenommen. Ausgehend von der Annahme, daß der Fehler durch einen Druckerstiege im Tiegel bei der Zündung hervorgerufen wurde, möglicherweise durch einen zu dichten Vaselineverschluß, wurde der Tiegeldeckel so gebogen, daß er bei geschlossenem Gefäß an einer Stelle – und zwar diametral gegenüber dem Gegengewichtsarm – einen Spalt von 1 mm Höhe und 10 mm Länge offen ließ. Dieser Spalt wurde ebenso wie die Auflagefläche des Deckels mit Vaseline abgedichtet. Der Zündfaden wurde an dem oben erwähnten Spalt angebracht, womit sichergestellt war, daß hier die Verbrennung einsetzte. Mit dieser Modifikation wurde kein unverbranntes Material mehr außerhalb des Tiegels gefunden. Wichtig war weiterhin, daß ein Temperatenausgleich zwischen Tiegel und Deckel während der Handhabung gewährleistet war, da bei geringfügiger Temperaturerhöhung im Tiegel Flüssigkeit in die Druckausgleichskapillare<sup>29)</sup> kondensierte, mit dem Ergebnis einer unvollständigen Verbrennung.

Die Einwaagetechnik und die genaue Widerstandsmessung erfolgten entsprechend Lit.<sup>25)</sup>. Um in einer Serie von Verbrennungen die Konstanz der Wassermenge des Kalorimeters sicherzustellen, wurde eine Waage benutzt, die bei einer Belastung von 5 kg Gewichtsbestimmungen mit einer Reproduzierbarkeit von 20 mg gestattete.

**Substanzen:** In der Verbrennungsbombe wurde Sauerstoff „Air Liquide A 40“ mit folgenden Spezifikationen verwendet: H<sub>2</sub>O 5, N<sub>2</sub> 10, Ar 1000 (Volumenteile in ppm). Der Sauerstoff wurde routinemäßig von oxidierbaren Verunreinigungen befreit<sup>30)</sup>.

Es wurde Vaseline der Sorten I und II benutzt, deren Daten im Abschnitt „Einheiten und Hilfsgrößen“ angegeben sind.

Benzocyclobuten wurde nach *Oliver* und *Ongley*<sup>31)</sup> hergestellt und durch zweimalige präparative Gaschromatographie (5 m Apiezon-L Säule, 155°C, 3/8", 150 ml He/min) gereinigt und durch anschließende Vakuumdestillation in einer staub- und fettfreien Apparatur vom Phasenmaterial befreit. Nach gaschromatographischer Analyse (2 m Apiezon-L Säule, 120°C, 1/8", 30 ml He/min, Retentionszeit von 2 = 3.5 min) erwies sich das Produkt als > 99.99% einheitlich. Von den verbleibenden Verunreinigungen wurden identifiziert: Aceton  $0.3 \times 10^{-3}$ , Chloroform  $3.1 \times 10^{-3}$ , Toluol  $1.2 \times 10^{-3}$ , Xylol  $1.7 \times 10^{-3}$  (Gew.-%).

**Verfahrensweise:** Diese entsprach im wesentlichen Lit.<sup>25)</sup>. Die Verbrennung wurde gezündet, wenn das Kalorimeter eine Temperatur von 25°C erreicht hatte. Die Probemenge wurde so gewählt, daß eine Endtemperatur von 27°C erreicht wurde. Die Manteltemperatur betrug 26.5°C. Die Meßwerte wurden am Anfang während 4 min und am Ende während 8 min registriert. Die Auswertung erfolgte unter Zugrundelegung eines linearen Verlaufes<sup>27)</sup> nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate.

Die Hauptperiode wurde auf 18.5 min begrenzt, um die Versuchsdauer zu verkürzen. In dieser Zeit kommt es nicht zu einer vollständigen thermischen Äquilibrierung, die eine Korrektur in der Größe einiger tausendstel Prozent notwendig macht<sup>25)</sup>.

<sup>27)</sup> C. Mosselman und K. L. Churney in *Combustion Calorimetry*, Vol. 1, Kap. 3, in der Serie *Experimental Chemical Thermodynamics*, Editors S. Sunner und M. Mansson, Pergamon Press, London 1978 (im Druck).

<sup>28)</sup> C. Mosselman und H. Dekker, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas* **88**, 257 (1969).

<sup>29)</sup> H. Dekker und C. Mosselman, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas* **89**, 1276 (1970).

<sup>30)</sup> N. Adriaanse, Ph. D. Thesis, Free University, Amsterdam 1960.

<sup>31)</sup> J. A. Oliver und P. A. Ongley, *Chem. Ind. (London)* **1965**, 1024.

*Einheiten und Hilfsgrößen:* In dieser Arbeit werden benutzt: 1 bar =  $10^5 \text{ Nm}^{-2}$  und 1 cal = 4.184 J. In der Bombe wurde 1 ml Wasser vorgelegt, von dem nach Spülen mit Sauerstoff zur Entfernung der Luft<sup>32)</sup> ( $0.950 \pm 0.020$ ) ml verblieben. Die Bombe wurde mit Sauerstoff bis zu einem Druck von 30.9 bar bei 25.00°C gefüllt. Dem Substrat, dem Sauerstoff und dem Wasser stand ein Volumen von 0.3360 Liter zur Verfügung.

Für die verbrennbaren Hilfssubstanzen wurden folgende für 25°C geltenden Werte bestimmt und benutzt: Vaseline, Sorte I,  $\Delta u_c^0 = (45990.3 \pm 4.3) \text{ J g}^{-1}$ ; Sorte II,  $\Delta u_c^0 = (45998.6 \pm 3.8) \text{ J g}^{-1}$ ; Baumwollfäden für Zündung,  $\Delta u_c^0 = 16470 \text{ J g}^{-1}$ .  $\Delta u_c^0$  ist die Änderung der inneren Energie bei der Verbrennung mit allen Partnern in Standardzuständen. Die Fehlerangaben beziehen sich auf eine Vertrauensgrenze von 95%. Die elementare Zusammensetzung der Vaseline war  $\text{C}_1\text{H}_{1.888}$ , ihre Dichte  $0.854 \text{ g ml}^{-1}$ .

Die in der Probe gelöste Luft wurde durch eine Korrektur der Einwaage um 0.01% berücksichtigt. Diese Korrektur beruht auf der Löslichkeit von Gasen in ähnlichen Substanzen und der Tatsache, daß strukturell ähnliche Verbindungen vergleichbare Löslichkeiten von Gasen aufweisen<sup>33)</sup>.

Für eine genaue Bestimmung der Probenmasse war es notwendig, die Zusammensetzung der Gasphase im Tiegel zu kennen. Mit Hilfe der Verdampfungsenthalpie und Dampfdruckdaten bei höheren Temperaturen<sup>34)</sup> wurde der Dampfdruck des Benzocyclobutens bei Raumtemperatur nach dem Gesetz von Clausius-Clapeyron zu 4 mbar berechnet.

Bei der Berechnung der Auftriebskorrektur und der Reduktion auf den Standardzustand wurde für 2 eine Dichte von  $0.957 \text{ g ml}^{-1}$ <sup>34)</sup> angenommen. Für die Berechnung des Standardzustandes<sup>35)</sup> der Probe wurde  $(1/m)(\partial V/\partial T)_p$  zu  $1.1 \mu\text{g}^{-1} \text{ K}^{-1}$  abgeschätzt ( $m$  Masse,  $V$  Volumen der Probe).

Der Beitrag zur inneren Energie, bedingt durch das Lösen von Sauerstoff in der Probe bei 31 bar, wurde aufgrund von Löslichkeitsdaten bei anderen Verbindungen<sup>33)</sup> als unbedeutend abgeschätzt.

Die Bildungsenthalpien von  $\text{CO}_2(\text{g})$  und  $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$  wurden zu  $-393.51$  bzw.  $-285.830 \text{ kJ mol}^{-1}$  angesetzt<sup>36)</sup>. Als Atomgewichte wurden entsprechend der IUPAC-Empfehlung von 1971 verwendet: C = 12.011, H = 1.0079.

*Ergebnisse:* Die Ergebnisse von fünf Verbrennungen sind in Tab. 5 zusammengestellt. Bei drei weiteren Experimenten wurden die Resultate wegen zu starker Rußbildung verworfen. Wie aus Tab. 5 ersichtlich, zeigen auch die hier aufgeführten Verbrennungen eine gewisse Rußbildung, deren Ausmaß jedoch an der Grenze der Signifikanz liegt<sup>32)</sup>. Die Ergebnisse wurden hier korrigiert, wobei zugrundegelegt wurde, daß 1  $\mu\text{g}$  Ruß bei der Verbrennung einen Beitrag von 33 mJ liefert<sup>32)</sup>.

Aufgrund von 13 Benzoesäure-Kalibrierungen wurde für das leere Kalorimeter ein Energieäquivalent von  $\varepsilon(\text{calor})^{27)} = 132259.3 \text{ J } \Omega^{-1}$  angesetzt.

Für eine Temperatursteigerung von 2°C wurden ca. 0.66 g Benzoesäure benötigt. Bezüglich der übrigen zur Kalibrierung benötigten Hilfsgrößen s. Lit.<sup>25)</sup>. Für unsere Bombenbedingungen wurde die Verbrennungsenergie zu  $26433.2 \text{ J g}^{-1}$  berechnet<sup>35)</sup>.

Die Umrechnung der bei der Verbrennung gewonnenen Daten auf Werte, bei der alle Produkte sich in ihrem Standardzustand befinden, erfolgte gemäß Lit.<sup>35)</sup> (vgl. Tab. 5, Spalte „RSS“). Eine Korrektur für eine Kondensationswärme des im geschlossenen Tiegel vorhandenen Dampfes wurde als vernachlässigbar berechnet.

<sup>32)</sup> A. J. Head, W. D. Good und C. Mosselman, Kap. 8, Lit. 27).

<sup>33)</sup> R. Battino und H. L. Clever, Chem. Rev. 66, 395 (1966).

<sup>34)</sup> M. P. Cava und D. R. Napier, J. Am. Chem. Soc. 80, 2255 (1958).

<sup>35)</sup> W. N. Hubbard, D. W. Scott und G. Waddington in Experimental Thermochemistry, Ed. F. D. Rossini, Kap. 5, Interscience, New York 1956.

<sup>36)</sup> CODATA Task Group on key values for thermodynamics, J. Chem. Thermodyn. 3, 1 (1971).

Tab. 5. Daten der Benzocyclobuten-Verbrennung

Exp. Nr.	$z^a)$ [g]	Vaseline <sup>b)</sup> [g]	Ruß [ $\mu\text{g}$ ]	$\Delta R^c)$ [ $\Omega$ ]	$\epsilon_k(\text{cont.})^d)$ [ $\text{J } \Omega^{-1}$ ]	$\Sigma - \Delta u(i)^e)$ [J]	RSS <sup>f)</sup> [J]	$w_{\text{ign}}^g)$ [J]	$-\Delta H_c^0$ [ $\text{J g}^{-1}$ ]
1	0.331838	0.082549	82	0.1354850	273.9	11.42	7.60	2.82	42648.3
2	0.311849	0.090366	89	0.1317686	273.6	9.61	7.28	2.92	42655.9
5	0.326285	0.101995	60	0.1404324	275.1	10.48	7.79	2.79	42644.9
6	0.331730	0.084370	63	0.1360724	274.1	10.38	7.63	2.81	42645.9
8	0.256759	0.095997	31	0.1160283	271.7	11.30	6.16	3.22	42655.8
Mittelwert									42650.2
Standardabweichung									2.4

<sup>a)</sup> Benzocyclobutenmasse, korrigiert bezüglich gelöster Luft und Auftriebskräfte.

<sup>b)</sup> Exp. 1–6: Vaseline Sorte I, 8: Vaseline Sorte II.

<sup>c)</sup> Widerstandsänderung des Thermometers, korrigiert bezüglich des Wärmeaustauschs zwischen Kalorimeter und Umgebung.

<sup>d)</sup> Energieäquivalent des Bombeninhaltes in ihren am Ende vorliegenden Zuständen;  $m(\text{Pt}) = 16.5 \text{ g}$ ; zwischen 25 und 27°C war der mittlere Temperaturkoeffizient des Widerstandes des Thermometers  $dR/dT = 0.064863 \Omega \text{ K}^{-1}$ .

<sup>e)</sup> Summe aus der Verbrennungsenergie des Zündfadens und der Energieänderung durch Bildung von Salpetersäure.

<sup>f)</sup> Umrechnung auf Standardzustände<sup>35)</sup>.

<sup>g)</sup> Elektrische Zündenergie.

Die Änderung der molaren inneren Energie der Reaktion  $C_8H_8(l) + 10 O_2(g) = 8 CO_2(g) + 4 H_2O(l)$  bei 298.15 K mit allen Komponenten in ihren Standardzuständen wurde berechnet zu  $\Delta U_c^0(l) = (-4442.1 \pm 0.9) \text{ kJ mol}^{-1}$  ( $(-1061.7 \pm 0.2) \text{ kcal mol}^{-1}$ ). Hieraus ergibt sich die entsprechende Enthalpie-Änderung gemäß

$$\Delta H_c^0(l) = \Delta U_c^0(l) + RT\Delta n(g)$$

mit  $R = 8.3143 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$  und  $\Delta n(g) = -2 \text{ mol}$  zu  $\Delta H_c^0(l) = (-4447.0 \pm 0.9) \text{ kJ mol}^{-1}$  ( $(-1062.9 \pm 0.2) \text{ kcal mol}^{-1}$ ).

Mit den oben genannten Bildungsenthalpien für  $CO_2$  und  $H_2O$  resultiert für das flüssige Benzocyclobuten eine Bildungsenthalpie von  $\Delta H_f^0(l) = (155.7 \pm 0.9) \text{ kJ mol}^{-1}$  ( $(37.2 \pm 0.2) \text{ kcal mol}^{-1}$ ). Der für  $\Delta U_c^0$  und  $\Delta H_c^0$  angegebene Fehler dürfte eine Vertrauensgrenze von 95% besitzen, wenngleich einige zu seiner Berechnung dienende Größen auf Schätzungen beruhen und damit streng genommen einer statistischen Behandlung nicht zugänglich sind.

Die Fehlergrenze von  $\Delta U_c^0$  wurde als die Wurzel der Summe der Fehlerquadrate folgender nicht voneinander abhängender Größen angesetzt (in ppm):

- a) geschätzter Einwaagefehler, bedingt durch die systematische Benutzung bestimmter Gewichte ... 20
- b) geschätzter Fehler in der abgeschätzten Löslichkeit von Luft in der Probe ... 50
- c) Fehler des Energieäquivalents des Kalorimeters, der mit dem 2.2fachen der Standardabweichung in einer Serie von Benzoesäure-Kalibrierungen angesetzt wurde, um eine Vertrauensgrenze von 95% zu erreichen ... 60
- d) Fehler des Zertifikationswertes der Benzoesäure ... 110
- e) 1/4 des Fehlers, mit dem die Verbrennungsenergie der Vaseline behaftet ist, entsprechend dem Verhältnis der bei der Verbrennung resultierenden Energien ... 30
- f) Fehler der in Tab. 5 angegebenen Reihe von Verbrennungen, der mit dem 2.8fachen der Standardabweichung angesetzt wurde, um eine Vertrauensgrenze von 95% zu erreichen ... 160

Der Fehler, mit dem die Bildungsenthalpien von  $CO_2$  und  $H_2O$  behaftet sind, wurde nicht in den Fehler der Bildungsenthalpie des Benzocyclobutens einbezogen, da eine Unklarheit bezüglich des bei der Bestimmung des  $CO_2$ -Wertes benutzten Graphits besteht<sup>16)</sup>. Für  $\Delta H_f^0$  und  $\Delta H_c^0$  der Probe wurde deswegen der gleiche Fehler angesetzt.

[29/78]