

Thermolabile Kohlenwasserstoffe, XIII¹⁾

3,4-Dicyclohexyl-3,4-dimethylhexan – Standardbildungsenthalpie, thermische Stabilität und Struktur

Hans-Dieter Beckhaus^a, Günter Kratt^a, Karla Lay^a, Johanna Geiselmann^a,
Christoph Rüchardt^{*a}, Brigitte Kitschke^b und Hans Jörg Lindner^b

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

Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule Darmstadt^b,
Petersenstr. 22, D-6100 Darmstadt

Eingegangen am 10. Januar 1980

Die Bildungsenthalpie der Titelverbindung **2** wurde durch Verbrennungskalorimetrie zu $\Delta H_f^\circ(\text{g}) = -71.6 (\pm 0.7) \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ bestimmt. Die daraus abgeleitete hohe Spannungsenthalpie $H_S = 35.0 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ erklärt die geringe thermische Stabilität von **2** [$\tau_{1/2} = 1 \text{ h}$ bei 250°C ; $\Delta H^\ddagger = 52.1 (\pm 1.5) \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$; $\Delta S^\ddagger = 22 (\pm 3) \text{ Clausius}$]. In der röntgenographisch bestimmten Kristallstruktur von **2** dokumentiert sich die Spannung in langen Bindungen ($C_q - C_q = 162.7 \text{ pm}$) und Winkelaufweitungen bis zu 117.5° in den Ethyl- und Cyclohexylresten. Mit fünf verschiedenen Kraftfeldern berechnete Struktur- und Enthalpiedaten werden mit den experimentellen Werten verglichen. Mit dem Kraftfeld MM2 von *Allinger* wird eine ausgezeichnete Übereinstimmung erzielt.

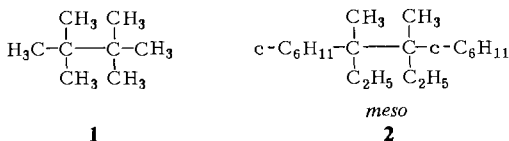
Thermolabile Hydrocarbons, XIII¹⁾

3,4-Dicyclohexyl-3,4-dimethylhexane – Standard Heat of Formation, Thermal Stability, and Structure

The heat of formation of the title compound **2** was determined by combustion calorimetry: $\Delta H_f^\circ(\text{g}) = -71.6 (\pm 0.7) \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$. The high strain enthalpy $H_S = 35.0 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ derived therefrom explains the low thermal stability of **2** [$\tau_{1/2} = 1 \text{ h}$ at 250°C ; $\Delta H^\ddagger = 52.1 (\pm 1.5) \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$; $\Delta S^\ddagger = 22 (\pm 3) \text{ e. u.}$]. In the X-ray structure of **2** the strain is recognized in long bonds ($C_q - C_q = 162.7 \text{ pm}$) and bond angle deformations up to 117.5° within the ethyl- and cyclohexyl groups. The experimental enthalpy- and structural data are compared with those calculated by five different force fields. *Allinger's* MM2 force field proved to be superior to the others and provided excellent agreement between experiment and calculations.

In vorangehenden Mitteilungen¹⁾ wurde gezeigt, daß hochverzweigte Alkane thermisch bemerkenswert labil sind und mit vergleichsweise hoher Reaktionsgeschwindigkeit unter homolytischer Spaltung der schwächsten C – C-Bindung zerfallen. Die Feststellung einer linearen Beziehung zwischen den mit Kraftfeldmethoden berechneten Spannungsenthalpien H_S der Kohlenwasserstoffe und den freien Aktivierungsenthalpien ΔG^\ddagger ihrer Thermolyse^{2–4)} belegt, daß die Spannung im Grundzustand der untersuchten Alkane hauptsächlich die thermische Stabilität bestimmt. Dieser Analyse fügt sich eine große Anzahl symm. tetra- ($C_t - C_t$ -Reihe) und hexasubstituierter Ethane ($C_q - C_q$ -Reihe)^{2–4)} und sogar Tri-*tert*-butylmethan^{1a)}.

Die Spannungsenthalpie H_S ist als Differenz der Standardbildungsenthalpie für den Gaszustand [$\Delta H_f^\circ(\text{g})$] und eines spannungsfreien Referenzwertes ΔH_f^N definiert, welcher sich aus Gruppeninkrementen⁵⁾ ergibt. Bildungsenthalpien von hochverzweigten Alkanen wurden bisher kaum gemessen, abgesehen von einigen orientierenden Messungen an Vertretern der $C_t - C_t$ -Reihe⁶⁾, die mit großer Fehlerbreite behaftet sind. Aus der $C_q - C_q$ -Reihe wurde nur Hexamethylethan (**1**) untersucht [$\Delta H_f^\circ(\text{g}) = -53.8$, $H_S = 7.1 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$]⁷⁾.



Bisher errechneten wir daher ersatzweise die zur Korrelation benötigten Bildungsenthalpien nach dem EFF(empirical force field)-Verfahren⁸⁾. Die Anwendung der EFF-Rechnungen auf hochverzweigte Alkane bedeutet aber eine Extrapolation, weil die Kraftfelder empirisch aus Daten wenig verzweigter Verbindungen entwickelt wurden⁹⁻¹³⁾. Deshalb bedürfen diese Rechenergebnisse für hochgespannte Alkane der experimentellen Prüfung. Der Test an einigen hochgespannten Ethanen der $C_t - C_t$ -Reihe^{1c,6,14,15)} rechtfertigte die Anwendung des EFF-Verfahrens auf diese Substanzklasse: ihre Kristallstrukturen stimmen gut mit den berechneten Strukturdaten überein^{1c,14,15)}, und selbst die vergleichsweise als weniger verlässlich geltenden EFF-Bildungsenthalpien⁸⁾ wichen nicht signifikant von den bereits erwähnten orientierenden Meßdaten ab^{6,14)}.

Um die Berechtigung der Anwendung der EFF-Methode auf hochverzweigte Alkane, insbesondere auf hexasubstituierte Ethane ($C_q - C_q$ -Reihe) zu prüfen, müssen ihre Bildungsenthalpien $\Delta H_f^\circ(\text{g})$ auf $1 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ genau bestimmt werden. Hierzu sind hochpräzise Messungen von Verbrennungsenthalpien ΔH_c° erforderlich. Bei deren großen Zahlenwerten (ca. $3000 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$) bedeutet dies eine geringere Standardabweichung als 0.03% , eine Genauigkeit, die wir mit einem käuflichen adiabatischen Kalorimeter nicht erzielen konnten. Wir bauten deshalb zur Messung von ΔH_c° ein diesen Anforderungen^{16,17)} genügendes isoperiboles Kalorimeter^{18,19)} (s. exp. Teil).

Die darüber hinaus zur Ableitung der Bildungsenthalpie in der Gasphase $\Delta H_f^\circ(\text{g})$ notwendige Sublimations- bzw. Verdampfungsenthalpie bestimmten wir nach der Mitführungsmethode^{20,21)}.

In der vorliegenden Arbeit beschreiben wir die verbrennungskalorimetrischen Messungen sowie die Kristallstrukturanalyse des *meso*-3,4-Dicyclohexyl-3,4-dimethylhexans (**2**). Dieses hexaalkylierte Ethan der $C_q - C_q$ -Reihe sollte wegen seiner großen thermischen Labilität²²⁾ eine hohe Spannungsenthalpie enthalten. Zudem ergänzten wir die früheren kinetischen Messungen des thermischen Zerfalls von **2**²²⁾, um die Aktivierungsenthalpie (ΔH^*) der Thermolyse von **2** verlässlicher zu ermitteln. Schließlich werden in dieser Arbeit die experimentellen Struktur- und Enthalpie-Daten den Rechenergebnissen gegenübergestellt, die mit fünf unterschiedlichen Kraftfeldern erhalten wurden: *Allinger* (71)⁹⁾, *Engler-Schleyer*¹⁰⁾, *Allinger-MM1*¹¹⁾, *White-Bovill*¹²⁾ und *Allinger-MM2*¹³⁾.

1. Synthese und Reinigung von **2**

Wie früher²²⁾ beschrieben, läßt sich **2** durch Druckhydrierung (300 at) von *meso*-3,4-Dimethyl-3,4-diphenylhexan²³⁾ mit einem Gemisch von Rhodium- und Ruthenium-Katalysator bei $170 - 180^\circ\text{C}$ in Cyclohexan darstellen. Die Ausbeute konnte nur durch Verwendung von Al_2O_3 ¹⁴⁾ statt Kohle²²⁾ als Trägermaterial auf 90% gesteigert werden.

Die zur Verbrennungskalorimetrie notwendige hohe Reinheit wurde durch fünfmaliges Umkristallisieren aus reinem Toluol erreicht. Danach enthielt **2** nach GC nur noch $\leq 0.02\%$ der Ausgangsverbindung und keine weitere gaschromatographisch nachweisbare Verunreinigung (Nachweisgrenze 0.005%).

2. Bestimmung der Bildungsenthalpie

0.4 g Ethan **2** wurden als Preßling in einem Platinschälchen unter Zusatz von 0.01–0.03 g Paraffinöl, dessen Verbrennungsenergie zuvor bestimmt wurde, unter 30at O_2 vollständig ohne Rußbildung verbrannt. In Vorversuchen ohne Paraffinöl entstand ein Rußniederschlag in der Verbrennungsbombe. Apparatur, Verfahrensweise, Art der Auswertung und die Ergebnisse der Einzelmessungen werden im exp. Teil beschrieben.

Die Verlässlichkeit des Meßverfahrens und der Auswertung testeten wir durch Bestimmung der Verbrennungsenthalpie von n-Hexadecan. Wir erzielten dabei die bekannten Lit.-Werte⁷⁾. Die angegebene Standardabweichung von ΔH_c^0 (Tab. 1) berücksichtigt²⁴⁾ neben der Streubreite der Messungen (Tab. 7) sowohl die Standardabweichung des Energieäquivalents des Kalorimeters ($\epsilon_{(calor)}$, „Wasserwert“) als auch die der Verbrennungsenergie der zugesetzten Hilfsstoffe.

Aus 6 Versuchen ergaben sich die in Tab. 1 angegebenen Mittelwerte. Die Schmelzenthalpie von **2** wurde durch Differential-Scanning-Kalorimetrie zu $\Delta H_m = 8.46 \pm 0.05$ kcal \cdot mol⁻¹ bestimmt (Schmp. 67 °C). Die Verdampfungsenthalpie $\Delta H_v = 18.5 \pm 0.5$ kcal \cdot mol⁻¹ wurde aus der Abhängigkeit des Dampfdruckes ($\ln p$) von dem Kehrwert der absoluten Temperatur aus 7 Messungen zwischen 70 und 92 °C ermittelt. p von **2** ergab sich aus der Menge an **2**, die durch einen konstant fließenden N_2 -Strom (ca. 2 l \cdot h⁻¹) pro Volumen N_2 übergeführt wurde²⁰⁾ (s. exp. Teil).

Auch dieses Meßverfahren wurde durch Reproduzieren eines Lit.-wertes (ΔH_{sub} von Salicylsäure⁷⁾) überprüft. Weil die Molwärme $c_p^0(g)$ von **2** nicht bekannt ist, wurde wie üblich^{7a)} darauf verzichtet, die Sublimationswärme ΔH_{sub} auf 25 °C zu extrapolieren.

Aus diesen Daten errechnet sich für **2** eine Spannungsenthalpie H_S von 35.0 ± 0.7 kcal \cdot mol⁻¹, also eine starke Zunahme gegenüber **1** (Tab. 1). Sie wird durch Van der Waals-Repulsion der großen Substituenten an den quartären C-Atomen hervorgerufen.

Tab. 1. Thermodynamische Daten der hexasubstituierten Ethane **1** und **2** [kcal \cdot mol⁻¹]^{a)}

	$\Delta H_c^0(c)$	$\Delta H_f^0(c)$	ΔH_{sub}	$\Delta H_f^0(g)$	$H_S^b)$
1 ^{c)}	-1303.04 (± 0.46) ^{d)}	-64.20 (± 0.46)	10.37 (± 0.05)	-53.83 (± 0.5)	7.1 (± 0.5)
2	-3080.11 (± 0.44) ^{e)}	-98.64 (± 0.44)	27.0 (± 0.50)	-71.6 (± 0.7)	35.0 (± 0.7)

a) Standardabweichung (in Klammern) berücksichtigt die Streuung sämtlicher eingehender Messungen²⁴⁾. - b) ΔH_f^N berechnet⁵⁾ aus: $CH_3 = -10.05$, $CH_2 = -5.13$, $CH = -2.16$, $C = -0.30$ kcal⁻¹ (s. Text). - c) Lit.⁷⁾. - d) 0.035%. - e) 0.014%.

3. Röntgenstrukturanalyse von **2**

Die Bestimmung der Struktur erfolgte mit direkten Methoden und ergab nach der Verfeinerung²⁵⁾ (LSQ-Rechnungen und Differenz-Fourier-Synthese) einen R-Faktor

von 0.074. Das Molekül besitzt C_i -Symmetrie. Die äquatorial-substituierten Cyclohexylringe sind *anti*-ständig, ebenso steht der CH_3 -Rest der Ethylgruppe *anti* zum C_q -Kohlenstoff (s. Abb. 1a). C–C-Bindungslängen und -winkel können der Abb. 1b entnommen werden.

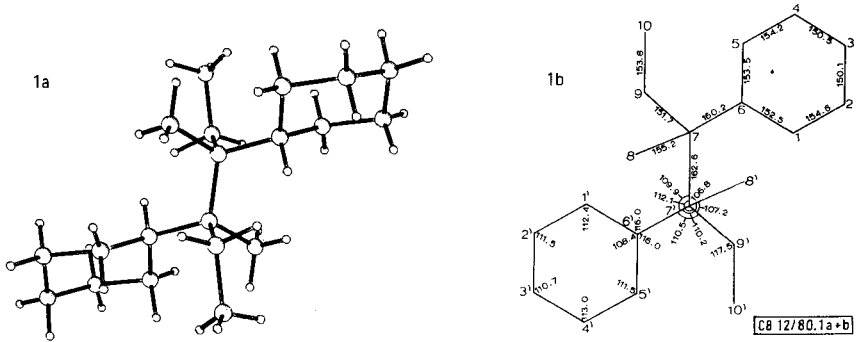


Abb. 1. Röntgenographisch ermittelte Strukturdaten von **2**. 1a: Molekülbild. 1b: Bindungslängen (pm) und Bindungswinkel ($^\circ$); maximale Standardabweichungen $\sigma_c = 0.7$ pm, $\sigma_\alpha = 0.5^\circ$

Auffallend sind die sehr lange zentrale $\text{C}_q - \text{C}_q$ -Bindung (162.6 pm) und die ebenfalls stark gedehnte $\text{C}_q - \text{C}_r$ -Bindung zum Cyclohexylring (160.2 pm). Die zentrale Bindung in **1** ist dagegen nur 158.2 pm²⁶⁾ lang, die $\text{C}_q - \text{C}_q$ -Bindung in 5,6-Dibutyl-5,6-diphenyldecane mit 163.8 pm etwas länger²⁷⁾.

Deutlich kürzer als normal (154 pm) sind die $\text{C}_q - \text{CH}_2$ -Bindungen zur Ethylgruppe (151.7 pm) und zwei $\text{CH}_2 - \text{CH}_2$ -Bindungen im Cyclohexylring (150.5 bzw. 150.1 pm). Die C– C_q –C-Winkel sind nur schwach deformiert (106.8–112.1 $^\circ$), ebenso wie bei **1** (111.0 $^\circ$)²⁶⁾. Am tertiären C-Atom des Cyclohexylringes sind dagegen die $\text{C}_q - \text{C}_r - \text{C}_5$ -Winkel auf 116 $^\circ$ aufgeweitet, und der $\text{C}_q - \text{C}_5 - \text{CH}_3$ -Winkel in der Ethylgruppe beträgt sogar 117.5 $^\circ$.

In der Struktur von **2** manifestiert sich also die hohe Spannungsenthalpie vor allem als Bindungsdehnung an den beiden quartären C-Atomen und als Winkeldeformation an den sekundären und tertiären α -C-Atomen ähnlich wie in dem phenyl-substituierten $\text{C}_q - \text{C}_q$ -Kohlenwasserstoff 5,6-Dibutyl-5,6-diphenyldecane²⁷⁾.

4. Thermische Dissoziation von **2**

Die Thermolyse von **2** wurde, wie beschrieben²²⁾, in n-Octan unter Zusatz von Thiophenol durchgeführt und durch gaschromatographische Analyse an der Abnahme von **2** kinetisch verfolgt. Das gaschromatographisch als Hauptprodukt nachgewiesene 2-Cyclohexylbutan belegt die Spaltung der $\text{C}_q - \text{C}_q$ -Bindung bei der Thermolyse. Die Ergebnisse der Versuche sind in der Tab. 2 zusammengefaßt.

Der höheren Spannung in **2** [$H_S(\mathbf{2}) - H_S(\mathbf{1}) = 27.9 (\pm 0.9) \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$] entspricht eine verminderte Aktivierungsenthalpie der Thermolyse [$\Delta H^\ddagger(\mathbf{2}) - \Delta H^\ddagger(\mathbf{1}) = -16.4 (\pm 1.6) \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$]. Im Übergangszustand der Thermolyse werden also nur etwa zwei Drittel ($59 \pm 7\%$) der zusätzlichen Grundzustandsspannung von **2** gegenüber **1** freige-

setzt. Damit stützen diese experimentellen Daten ausgezeichnet unsere bisherige Interpretation^{3,4)} der Thermolyse hochverzweigter Alkane (s. dazu die folgende Arbeit²⁹⁾).

Tab. 2. Zerfallskonstanten 0.1 M Lösungen von **2** in n-Octan (1.5 M an Thiophenol) und Aktivierungsparameter der Thermolyse von **1** und **2**

	Temp. [°C]	$k^a)$ [s ⁻¹]	$n^b)$	$\Delta H^{\ddagger a)}$ [kcal · mol ⁻¹]	$\Delta S^{\ddagger a)}$ [Clausius]
2 ^{c)}	220.3	7.05 (± 0.09) · 10 ⁻⁶	11	52.1 (± 1.5)	22 (± 3)
	230.4	1.80 (± 0.09) · 10 ⁻⁵	9		
	239.0	4.08 (± 0.68) · 10 ⁻⁵	7		
	250.0	1.51 (± 0.04) · 10 ⁻⁴	5		
	269.3	8.76 (± 0.22) · 10 ⁻⁴	10		
1 ^{d)}	710–870	–	–	68.5	14

a) Standardabweichung in Klammern. – b) Anzahl der Meßwerte. – c) In Lösung, $T \pm 0.1^\circ\text{C}$. – d) In der Gasphase, Lit.²⁸⁾.

5. Kraftfeldrechnungen für **2**

Aus allen EFF-Rechnungen von **2** ergaben sich Strukturen mit Energieminimum in der Konformation, wie sie auch in der kristallinen Form experimentell gefunden wurde (Abb. 1a)³⁰⁾. Die wichtigsten *Strukturparameter* sind in den Tab. 3 und 4 aufgelistet und durch die experimentellen Daten ergänzt.

Zwar lieferten alle verwendeten Kraftfelder brauchbare Strukturdaten, doch die Ergebnisse mit dem neuesten *Allinger*-Kraftfeld (MM2) stimmen insbesondere bezüglich der sehr langen C_q–C_q- und C_t–C_t-Bindungen am besten mit den experimentellen Daten überein. Die nach der Kristallstrukturanalyse bemerkenswert kurzen Bindungen C_q–C_s (7–9) und im Cyclohexyrling (2–3) und (3–4) besitzen nach der EFF-Rechnung normale Längen. Womöglich führen die Temperaturschwingungen der Atome dieser Bindungen zu einer Verkürzung der beobachteten Bindungslängen. Außerdem könnten diese Bindungen durch Packungseffekte gestaucht werden, die selbstverständlich bei der Berechnung für die Gasphase nicht erfaßt werden können. Die Enthalpie-Daten der Kraftfeldrechnungen sind in Tab. 5 enthalten.

Auch die für **2** mit dem MM2-Kraftfeld von *Allinger*¹³⁾ errechneten *Enthalpiedaten* stimmen ausgezeichnet mit den experimentellen Werten überein. Die beiden älteren Kraftfelder *Allinger* (71)⁹⁾ und MM1¹¹⁾ sowie das Kraftfeld von *White-Bovill*¹²⁾ liefern ebenfalls brauchbare ΔH_f^\ddagger -Werte, die nur zu $\leq 10\%$ zu hohen Spannungsenthalpien führen. Allein das *Engler-Schleyer*-Kraftfeld¹⁰⁾ ergibt einen um 23% zu hohen H_g-Wert.

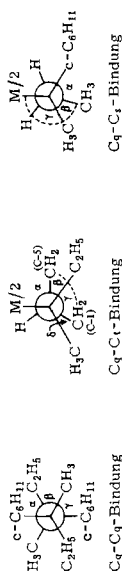
Überraschenderweise erfassen demnach die Potentiale des MM2-Kraftfeldes sogar die Enthalpiezunahme, die mit der starken Dehnung von CC-Bindungen in einer hochgespannten Verbindung wie **2** und anderen Vertretern der C_q–C_q-Reihe²⁷⁾ verbunden ist. In hochgespannten Ethanen der C_t–C_t-Reihe^{1c,6b,14)} manifestiert sich dagegen die Spannung vorwiegend als Aufweitung von Bindungswinkeln. Hier stimmten die berechneten Enthalpiedaten auch beim *Engler-Schleyer*-Kraftfeld zufriedenstellend mit

Tab. 3. Bindungslängen und Bindungswinkel^{a)} von **2** nach Röntgenstrukturanalyse^{b)} und EFF-Rechnungen^{c)}

C-C-Bindungslängen [pm] ^{a)}	Röntgenstruktur ^{b)}	Allinger-(71) ⁹⁾	Engler-Schleyer ¹⁰⁾	Allinger-MM(11) ¹¹⁾	White-Bovill ¹²⁾	Allinger-MM2 ¹³⁾
7-7'	162.6 (7)	159.1 (-3.5)	160.0 (-2.6)	160.2 (-2.4)	158.9 (-3.7)	163.0 (0.4)
7-6	160.2 (6)	157.8 (-2.4)	158.7 (-1.5)	158.0 (-2.2)	157.4 (-2.8)	159.2 (-1.0)
7-9	151.7 (7) ^{d)}	156.3 —	156.8 —	156.5 —	155.9 —	157.1 —
7-8	155.2 (6)	154.3 (-0.9)	154.9 (-0.3)	155.0 (-0.2)	154.3 (-0.9)	155.3 (0.1)
9-10	153.8 (7)	154.5 (0.7)	154.0 (0.2)	154.0 (0.2)	153.2 (-0.6)	154.1 (0.3)
6-1/6-5	152.1/153.5 (7)	154.7/153.6	154.6/154.9	154.4/154.6	154.2/154.4	154.1/154.8
1-2/5-4	154.6/154.2 (7)	153.7/153.6	153.5/153.4	153.8/153.8	153.0/152.9	153.8/153.7
2-3/3-4	150.1/150.5 (7) ^{d)}	152.8/152.8	152.9/152.9	153.0/153.1	152.6/152.6	153.2/153.2
C-C-C-Bindungswinkel [grad]						
7'-7-6	109.9 (5)	115.2 (5.3)	112.9 (3.0)	114.9 (5.0)	112.1 (2.2)	112.3 (2.4)
7'-7-9	112.1 (5)	114.2 (2.1)	112.5 (0.4)	113.6 (1.5)	111.7 (-0.4)	112.0 (-0.1)
7'-7-8	106.8 (5)	106.3 (-0.5)	107.8 (1.0)	106.9 (0.1)	108.1 (1.3)	107.3 (0.5)
7-9-10	117.5 (5)	119.1 (1.6)	119.0 (1.5)	119.9 (2.4)	118.2 (0.7)	117.4 (-0.1)
7-6-1/7-6-5	116.0/116.0 (4)	118.8/120.1	117.3/118.4	119.1/120.0	116.6/116.7	116.5/117.3
6-1-2/6-5-4	112.4/111.5 (5)	114.4/114.2	113.4/113.3	115.0/115.0	112.6/112.5	113.0/112.9
1-2-3/5-4-3	111.5/113.0 (4)	111.3/111.0	111.3/111.1	111.7/111.0	111.3/110.9	111.3/110.7
2-3-4	110.7 (4)	109.0	110.0	109.6	110.4	109.8

a) Numerierung der C-Atome wie in Abb. 1. — b) Standardabweichung in Klammern. — c) In Klammern die Abweichung der Rechenergebnisse (Gaszustand) von der Kristallstruktur. — d) Die ungewöhnlich kurzen C-C-Bindungen resultieren aus Effekten, die in EFF-Rechnungen nicht erfasst werden (s. Text).

Tab. 4. Torsionswinkel von **2** nach Röntgenstrukturanalyse und EFF-Rechnungen [grad]. Newman-Projektionen entlang der angegebenen Bindungen (M/2 = Molekühlhälfte)



	Röntgenstrukturanalyse ^{a)}	Allinger (71) 9), b)	Ergler-Schleyer (10), b)	Allinger-MM11 11), b)	White-Bovill 12), b)	Allinger-MM12 13), b)
C_q-C_q-Bindung:						
α	60 (1)	56.6 (-3)	57.2 (-3)	56.6 (-3)	57.1 (-3)	58.2 (-2)
β	-63 (1)	-65.9 (3)	-64.5 (2)	-65.7 (3)	-64.3 (1)	-64.4 (-1)
γ	57 (1)	57.5 (0)	58.3 (1)	57.7 (1)	58.6 (2)	57.4 (0)
C_q-C_r-Bindung:						
α	102 (1)	97.3 (-5)	98.4 (-4)	97.1 (-5)	94.3 (-8)	98.1 (-4)
β	-22 (1)	-30.2 (8)	-26.7 (5)	-29.9 (8)	-30.0 (8)	-26.4 (4)
γ	107 (1)	105.8 (-1)	106.0 (-1)	106.0 (-1)	100.0 (-7)	104.0 (-3)
δ	-12 (1)	-6.4 (-6)	-8.4 (-4)	-6.3 (-6)	-15.3 (3)	-11.6 (0)
C_q-C_s-Bindung						
α	72 (1)	71.7 (0)	74.1 (2)	71.1 (-1)	68.1 (-4)	71.0 (-1)
β	-48 (1)	-45.4 (-3)	-43.5 (-5)	-45.2 (-3)	-50.0 (2)	-47.7 (0)
γ	-165 (1)	-160.8 (-4)	-160.6 (-4)	-161.2 (-4)	-167.3 (2)	-164.3 (-1)

a) Standardabweichung in Klammern. — b) Abweichung der Rechenergebnisse (Gaszustand) von der Kristallstruktur in Klammern.

den orientierenden Meßdaten^{1c,6b,14)} überein. Zum Test von EFF-Verfahren an hochverzweigten Alkanen muß man demnach alle Typen spannungsbedingter Strukturdeformationen berücksichtigen.

Tab. 5. Bildungsenthalpie ΔH_f° (g) und Spannungsenthalpie H_S von **2** nach Kraftfeldrechnungen und Verbrennungskalorimetrie [kcal · mol⁻¹]

	exp. ^{a)}	Allinger (71) ⁹⁾	Engler- Schleyer ¹⁰⁾	Allinger MM1 ¹¹⁾	White- Bovill ¹²⁾	Allinger MM2 ¹³⁾
ΔH_f° (g)	-71.6 (±0.7)	-69.11	-63.69	-68.12	-69.90	-71.88 ^{c)}
H_S ^{b)}	35.0 (±0.7)	37.57	42.99	38.56	36.78	34.80
Δ (ber. - exp.)	-	2.6 (±0.7)	8.0 (±0.7)	3.6 (±0.7)	1.8 (±0.7)	-0.2 (±0.7)

a) Standardabweichung in Klammern (s. Tab. 1). - b) Siehe Tab. 1, Fußn. b). - c) Ohne Korrekturen für freie Rotationen s. Lit.¹³⁾.

Insgesamt resultiert eine hohe Verlässlichkeit von EFF-Rechnungen erst aus der Kombination „richtiger“ Potentiale für *alle* auftretenden Wechselwirkungen. Unter diesen ist insbesondere der Verlauf der Van der Waals-Wechselwirkung umstritten⁸⁾. Weil bei **2** in der Van der Waals-Repulsion die Hauptursache der Spannung liegt, dürfen die Rechenergebnisse für **2** auch als ein Test für die Güte dieses Potentials angesehen werden. Die ausgezeichnete Übereinstimmung der MM2-Resultate mit den experimentellen Enthalpie- und Strukturdaten läßt deshalb vermuten, daß bei diesem Kraftfeld die nichtbindenden Wechselwirkungen von C- und H-Atomen sehr gut erfaßt werden.

Die Extrapolation des MM2-Kraftfeldes auf hochgespannte Alkane, die miteinander verknüpfte quartäre C-Atome besitzen, halten wir durch die hier vorgelegten Experimente für legitimiert (vgl. Lit.²⁹⁾).

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die Unterstützung dieser Arbeit, dem Rechenzentrum der Universität Freiburg für die Bereitstellung von Rechenzeit. Prof. Hans Fritz, Basel, gilt unser Dank für die Aufnahme der NMR-Spektren, Herrn Fritz Schillinger für präparative Mitarbeit. Bei der Entwicklung der für die Kalorimetrie verwendeten Geräte erfreuten wir uns der Beratung durch die Herren Dr. O. Riedel und H. Vogel (BASF AG, Ludwigshafen), Dr. H. Klinge (Physikalisch-Technische Bundesanstalt, Braunschweig) und Dr. E. Marti (Ciba-Geigy AG, Basel). Ihnen sei an dieser Stelle besonders gedankt.

Experimenteller Teil

NMR-Spektren: Spektrometer Bruker HXR 180 mit Fourier-Transform-Technik. - Gaschromatographie: Fraktometer Perkin-Elmer F20B mit dem Integrator Minigrator der Fa. Spectra-Physics. - Thermolysen und Dampfdruckbestimmungen: Ultrathermostat NB-315 (Ölfüllung) der Fa. Lauda mit den elektronischen Reglern R10, R20 und R30. - Schmelzenthalpie: Differential-Scanning-Kalorimeter DSC-2 der Fa. Perkin-Elmer.

Synthese von 3,4-Dicyclohexyl-3,4-dimethylhexan (**2**)²²⁾: 4.0 g (15 mmol) meso-3,4-Dimethyl-3,4-diphenylhexan²³⁾ wurden mit 0.8 g Rhodium/Al₂O₃ und 0.2 g Ruthenium/Al₂O₃ (je 5proz.)

bei 170–180 °C unter 300 at H₂ 96 h hydriert. Der Katalysator wurde abfiltriert und das Solvens abgedampft. Umkristallisieren aus Toluol ergab 3.60 g (90%) **2** mit Schmp. 67 °C. Viermal wiederholtes Umkristallisieren (zuletzt aus absol. Toluol), Zerreiben im Achatmörser, Trocknen i. Vak. (0.1 Torr, 30 °C) ergab hochreines **2**. GC-Analysen in ca. 30proz. etherischer Lösung (2m-Stahlsäulen, Trägermaterial Chromosorb): a) SE 30 1%, $T = 120-250$ °C, ca. 0.015% *meso*-3,4-Dimethyl-3,4-diphenylhexan, kein weiterer Peak; b) SE 30 15%, $T = 30-250$ °C, kein Toluol nachweisbar (Nachweisgrenze ca. 0.005%).

¹H-NMR (CDCl₃, 300K): $\delta = 0.80$ (s, CH₃), 0.82 (t, CH₂CH₃), 1.05–1.25 (m, CH₂-axial), 1.48 (m, CH), 1.35 und 1.56 (m, CH₂CH₃), 1.65 (m, γ -CH₂-äquatorial), 1.7–1.9 (m, α , α' , β und β' -CH₂-äquatorial). – ¹³C-NMR (CDCl₃, 300K), [[D₈]Toluol, 305K]: $\delta = 10.99$ [11.22] (q, CH₂CH₃), 18.60 [18.83, breit] (q, CH₃), 26.88 [27.31] (t, CH₂CH₃), 27.03 [27.39] (d, d; γ -CH₂), 28.53 [28.89] (2x d, d; β und β' -CH₂), 31.06 [31.48] und 31.90 [32.27] (2x d, d; α - und α' -CH₂), 44.40 [44.88] (d, breit; CH), 45.90 [46.23] (s, C_q). – Beim Abkühlen auf 213 K (CDCl₃) verbreitern sich zusätzlich zu den Signalen bei 44.40 [44.88] und [18.89] auch die meisten anderen Signale (vgl. Lit. ³⁰).

Verbrennungskalorimetrie

a) *Isoperiboles Kalorimeter*: Zur Temperaturmessung benutzten wir das Quartz-Thermometer HP 2804 A (Fa. Hewlett-Packard) mit dem Temperaturaufnehmer HP 1811 A, das bei integraler Messung in 10s-Intervallen eine Auflösung von 10⁻⁴ K liefert.

Mit dem adiabatischen Kalorimeter IKA C 400 (Fa. Janke & Kunkel) erzielten wir in einer langen Serie von Testversuchen (Verbrennung von Benzoesäure und von Alkanen) nicht die für unser Vorhaben erforderliche kleine Streubreite der Meßergebnisse; wir fanden Standardabweichungen von $\geq 0.05\%$. Die Ungenauigkeiten werden wahrscheinlich durch einen zwar kleinen, doch unkontrollierbaren Wärmefluß zwischen Kalorimeter und umgebendem Wassermantel verursacht; adiabatische Bedingungen lassen sich nicht streng einhalten.

Wir konstruierten deshalb ein isoperiboles¹⁸⁾ Kalorimeter mit konstanter Manteltemperatur: 25.0 °C, Drift $\leq 10^{-3}$ K min⁻¹, Konstanz der Drift $\pm 10^{-4}$ K min⁻¹ während eines Versuches (36 min). Dadurch ließ sich der Wärmefluß zwischen Kalorimeter und Außenmantel (Abkühlungskonstante¹⁸⁾ = $4.13 \pm 0.03 \cdot 10^{-5}$ s⁻¹) mit einer der üblichen Auswertemethoden^{31,32)} sehr präzise anhand des zeitlichen Temperaturverlaufes während des Versuchs erfassen und eliminieren.

Die hohe Temperaturkonstanz des Außenmantels wird gewährleistet durch die Menge des Wassers (ca. 50 l) und die Wärmedämmung gegen die umgebende Luft (Raumtemp. 21 ± 1 °C). Der verbleibende Wärmefluß nach außen wird kompensiert durch die Wärmeentwicklung des Rührers und der Umlaufpumpe. Letztere pumpt das temperierte Wasser durch einen doppelwandigen Deckel, wodurch das Kalorimetergefäß allseitig mit der gleichen Temperatur umgeben wird.

Die wichtigsten Bauteile des Kalorimeters: der Deckel mit Teleskophalterung und Rührer, der in das Wasserbad eintauchende Außenmantel, das Kalorimetergefäß und die Verbrennungsbombe stammen aus dem IKA-Gerät.

Zur Aufnahme des Temperaturverlaufes diente ein Tischrechner HP 9815 (Fa. Hewlett-Packard), der über ein HPIB-Interface an das Quartzthermometer angeschlossen war. Nach dem Starten des Versuchs übernahm der Rechner die Kontrolle. Als Zeitbasis diente dabei das Meßintervall (10s) des Thermometers. Die Zündung (gesteuert durch den Rechner) erfolgte durch vollständige Entladung eines Kondensators mit konstanter Ladspannung (28V).

Das Kalorimeter wurde mit Benzoesäure, Probe 39 i des National Bureau of Standards, kalibriert³³⁾.

Wir testeten³⁴⁾ unser Kalorimeter anhand der Verbrennung von n-Hexadecan (> 99.98proz.) und erhielten aus vier Versuchen als Mittelwert $\Delta H_c^\circ(l) = -2556.9 \pm 0.7$ kcal · mol⁻¹ (Lit. ⁷⁾: -2557.15 ± 0.42 kcal · mol⁻¹).

b) *Versuchsablauf:* 0.36–0.39 g **2** wurden in einem evakuierten Preßwerkzeug (\varnothing 12 mm, für IR-Preßlinge) unter einem Druck von 8 t tablettiert, mit einem Haarpinsel entstaubt, in ein Platinschälchen (ca. 12 g) eingewogen ($\pm 10^{-5}$ g), mit einem Tropfen Paraffinöl (Uvasol, Fa. Merck) getränkt und erneut gewogen. Nachdem das Platinschälchen in den Halter der Verbrennungsbombe eingesetzt war, wurde ca. 3 cm darüber zwischen die Kontakte zur Zündeinrichtung ein Platindraht (\varnothing 0.1 mm, ca. 0.01 g) gespannt. An diesen wurde ein gewogener Baumwollfaden (ca. 12 mg \cdot m $^{-1}$) geknüpft, der senkrecht hing und dabei die Tablette berührte. (Alle Manipulationen erfolgten mit Pinzette und Baumwollhandschuhen.)

In das Bombenunterteil wurden 1.00 g dest. Wasser eingewogen. Nach dem Zuschrauben der Bombe wurde diese 5 min lang mit O $_2$ (99.995 Vol-%, Verunreinigungen (in vpm): N $_2$ \leq 20, Kohlenwasserstoffe \leq 0.5, CO $_2$ \leq 0.6 Ar/Kr/Xe \leq 15) gespült, mit einer Strömungsgeschwindigkeit von 0.5–0.6 l \cdot min $^{-1}$, reguliert mit einem Präzisionsnadelventil (Fa. Nupro, Willoughby, Ohio, USA). In Kontrollversuchen wurde festgestellt, daß dabei das Wasser in der Bombe um 0.02 g abnahm. Nach dem Schließen der Bombe wurde das Ventil soweit geöffnet, daß innerhalb von 10 min der erforderliche Enddruck erreicht war. Dieser wurde so bemessen, daß er bei 25.0°C 30.00 \pm 0.01 at bzw. 30.40 bar betrug³¹⁾. Dazu wurde die Temperatur der Bombe mit einem Meßfühler bestimmt, der über einen eng anliegenden Metallring in gutem Wärmekontakt zur Bombe stand.

In den Kalorimeterkessel wurden 1878.00 \pm 0.01 g dest. Wasser von etwa 22.7–22.9°C eingewogen und die Bombe hineingestellt. Nach dem Anschließen der Zündkabel und Schließen des Kalorimeterdeckels übernahm der Rechner die Kontrolle. Er bestimmte zunächst die Temperatur-Drift im Kalorimeter und startete erst dann den Versuch, wenn sich diese stabilisiert hatte ($\pm 2 \cdot 10^{-4}$ K \cdot min $^{-1}$ innerhalb von 3 min). Die Zündenergie war so gering bemessen, daß der Platindraht nicht schmolz ($E_{\text{Zünd}} = 0.52$ cal).

Die Anfangstemperatur wurde so gewählt ($t_i = 22.7\text{--}23.1^\circ\text{C}$), daß nach dem Temperatursprung von 2 K 25.0°C (t_f) erreicht wurde. Die Dauer von Vor-, Haupt- und Nachperiode¹⁸⁾ wurde einheitlich auf je 12 min festgesetzt, weil sich die Temperatur regelmäßig 10–11 min nach der Zündung äquilibriert hatte, d. h. die Temperatur-Drift im Kalorimeter danach konstant war.

Die Bombe enthielt nach dem Versuch keine Rußspuren und das Reaktionswasser kein HNO $_3$ (Titration mit 0.1 N NaOH). Nur in Versuchen ohne Paraffinölzusatz ließ sich Ruß an der Bombenwand nachweisen.

c) *Auswertung:* Zur Berechnung der Auftriebskorrektur der Probenmassen, der Berechnung des isothermen Bombenprozesses ($t_h = 25.0^\circ\text{C}$) und der Berechnung der Verbrennungsenergie für alle Komponenten in ihren Standardzuständen nach den bekannten Verfahren^{31,34)} wurden die in Tab. 6 angegebenen Hilfsgrößen verwendet. Das Volumen der Verbrennungsbombe betrug 0.3004 l. Die spezifischen Standardverbrennungsenergien von Paraffinöl (Uvasol, Merck) und

Tab. 6. Hilfsgrößen für die Auswertung der Verbrennungskalorimetrie

	2	Paraffinöl	Zündfaden
Formel	C $_{20}$ H $_{38}$	CH $_{1.94}$	CH $_{1.77}$ O $_{0.89}$
Dichte [g \cdot ml $^{-1}$]	1.10 ^{a)}	0.88	1.5 ^{b)}
spezif. Wärme [cal \cdot g $^{-1}$ \cdot K $^{-1}$]	0.48 ^{c)}	0.2 ^{b)}	0.4 ^{b)}
($\varnothing V/\varnothing T$) [mm 3 \cdot K $^{-1}$ \cdot g $^{-1}$]	0.1 ^{d)}	0.85 ^{b)}	0.1 ^{b)}
Δu_c^0 [cal \cdot g $^{-1}$]	–	–10961.7 (\pm 3.1)	–4052 (\pm 5)

a) Siehe Röntgenstrukturanalyse. – b) Nach Lit.³¹⁾. – c) Geschätzt nach *Kopp's* Regel (s. Lit.^{7b)}).
– d) Geschätzt.

Tab. 7. Resultate der Verbrennungskalorimetrie von 2^{a)}

	Mittel ($\pm \sigma$)									
$m(2)$ [g]	0.37325	0.36717	0.35956	0.38631	0.43074	0.39587				
$m(\text{Öl})$ [g]	0.02183	0.01230	0.00954	0.01801	0.03230	0.00620				
$m(\text{Faden})$ [g]	0.00071	0.00095	0.00093	0.00121	0.00095	0.00088				
Δt_c [K] ^{b)}	1.96506	1.88771	1.83572	2.01079	2.30163	2.00166				
ε (calor) ($-\Delta t_c$) [cal]	4359.41	4187.81	4072.47	4460.86	5106.07	4440.16				
ε (cont) ($-\Delta t_c$) [cal] ^{c)}	7.28	6.99	6.72	7.45	8.72	7.38				
ΔE (korr. Standard-Bedingungen) [cal] ^{d)}	1.35	1.29	1.25	1.39	1.62	1.38				
$-m\Delta u_c^0(\text{Öl})$ [cal]	239.26	134.99	104.70	197.44	354.06	68.05				
$-m\Delta u_c^0(\text{Faden})$ [cal]	2.88	3.85	3.77	4.90	3.85	3.57				
$\Delta u_c^0(2)$ [cal · g ⁻¹]	-11045.4	-11041.5	-11038.5	-11037.8	-11038.6	-11039.3				-11040.2 ± 1.2 ^{e)}
$\Delta H_c^0(2)$ [kcal · mol ⁻¹]	-3081.82	-3080.74	-3079.89	-3079.71	-3079.94	-3080.13				-3080.37 ± 0.32 ^{e)}
$\Delta H_f^0(2)$ [kcal · mol ⁻¹]	-97.18	-98.27	-99.12	-99.29	-99.07	-98.88				-98.64 ± 0.32

a) Auftriebskorrektur vorgenommen, Bezeichnung der Größen wie in Lit.³¹⁾, — b) $\Delta t_c = t_f - t_i + \Delta t_{\text{korr.}}$; — c) ε (cont) ($-\Delta t_c$) = ε^i (cont) ($t_i - 25^\circ\text{C}$) + ε^f (cont) ($25^\circ\text{C} - t_f + \Delta t_{\text{korr.}}$); — d) Summe der Posten 81–85, 87–90, 93 und 94 in Lit.³¹⁾; — e) = 0.011%.

Baumwollfaden wurden in zuvor durchgeführten Meßreihen bestimmt (jeweils 6 Messungen). Das Wärmeäquivalent des Kalorimeters mit der leeren Bombe ergab sich aus 20 Benzoesäure-Kalibrierungen zu $\epsilon(\text{calor}) = 2218.46 \pm 0.21 \text{ cal} \cdot \text{K}^{-1}$.

Weiterhin wurden folgende Größen verwendet: $1 \text{ cal} = 4.184 \text{ J}$; ΔH_f° von $\text{CO}_2(\text{g})$ und $\text{H}_2\text{O}(\text{l}) = -94.051$ bzw. $-68.3150 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ ³⁵); Atomgewichte (IUPAC 1971) $\text{C} = 12.011$, $\text{H} = 1.0079$. Enthalpieänderungen durch Mischung der Ausgangsmaterialien wurden vernachlässigt. Die Resultate der 6 Versuche sind in Tab. 7 zusammengefaßt.

Bestimmung der Sublimationsenthalpie von 2

a) *Schmelzenthalpie* ΔH_m : Nach dem üblichen Meßverfahren wurden $0.8 - 1 \text{ mg}$ ($\pm 0.001 \text{ mg}$) **2** in einem verschlossenen Aluminiumpfännchen im Differential-Scanning-Kalorimeter DSC-2 (Fa. Perkin-Elmer) aufgeheizt (Rate: 10 K min^{-1}) und das Meßsignal aufgezeichnet. Die Fläche unter dem entstandenen Peak (bei ca. 66°C) wurde mit einem Planimeter integriert. Der Faktor k zur Umrechnung von Flächeneinheiten (F) in Enthalpie-Einheiten wurde in Eichmessungen mit Indium bestimmt: $k = 8.28 \pm 0.02 \text{ kcal} \cdot \text{F}^{-1}$. Aus drei Messungen von ΔH_m (**2**) ergab sich der Mittelwert $\Delta H_m = 8.46 \pm 0.05 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$.

b) *Verdampfungsenthalpie* ΔH_v : Zur Bestimmung des Dampfdruckes von **2** diente die Apparatur^{20a} der Abb. 2, die nach dem Mitführungsprinzip^{20,21} arbeitet.

0.15 g **2** befanden sich in dem thermostatisierten Rohr, gemischt mit ca. 20 g Glaskugeln ($\varnothing 0.2 \text{ mm}$). Der langsam fließende N_2 -Gas-Strom wurde mit zwei Präzisionsnadelventilen (Tandem-Ventile) auf eine konstante Strömungsgeschwindigkeit eingestellt (s. Tab. 8). Das vorgeschaltete doppelte Reduzierventil sorgte für einen konstanten Vordruck (2 bar) und damit für ausreichende Langzeitstabilität. Der mit **2** gesättigte Gasstrom wurde in die luftgekühlte Vorlage geleitet. Die vorzeitige Kondensation wurde durch den beheizten Aluminiumblock (T ca. 95°C) verhindert.

Nach gaschromatographischer Analyse bestand das Kondensat zu $> 99.9\%$ aus **2**. Das N_2 -Volumen wurde an der nachgeschalteten Gasuhr abgelesen. Die Tab. 8 enthält die Ergebnisse der Messungen und den daraus errechneten scheinbaren^{20b} Dampfdruck p' (**2**).

Die Unabhängigkeit des gemessenen Dampfdruckes p' von der Strömungsgeschwindigkeit zwischen 1.5 und $41 \cdot \text{h}^{-1}$ (s. Vers. 8 und 9) belegt die weitgehende Sättigung des Trägergases mit 2^{20b} , d. h. p' entspricht etwa dem Sättigungsdampfdruck p . Die lineare Korrelation von $\ln p'$ ge-

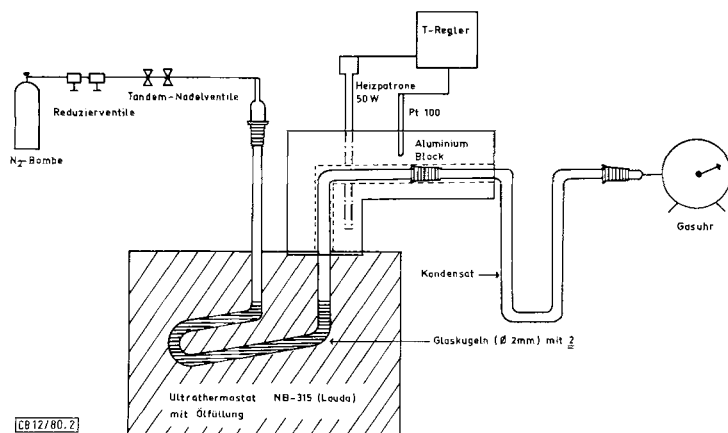


Abb. 2. Apparatur zur Bestimmung der Verdampfungsenthalpie nach der Mitführungsmethode^{20a})

Tab. 8. Dampfdruckmessungen von 2 nach der Mitführungsmethode^{a)} zur Bestimmung der Verdampfungsenthalpie

	$T^b)$ [°C]	N_2 -Flow [l · h ⁻¹]	Volumen $N_2^c)$ [l]	Aus- waage (2) ^{d)} [mg]	$p'(2)^e)$ [Torr]
1	70.1	1.94	248.76	20.93	$5.15 \cdot 10^{-3}$
2	71.2	1.94	110.83	9.99	$5.51 \cdot 10^{-3}$
3	80.0	1.95	44.80	8.29	$1.13 \cdot 10^{-2}$
4	84.5	1.94	43.47	11.80	$1.66 \cdot 10^{-2}$
5	88.1	1.93	13.77	4.51	$2.00 \cdot 10^{-2}$
6	88.7	1.94	48.97	16.71	$2.09 \cdot 10^{-2}$
7	91.9	1.94	20.90	8.42	$2.46 \cdot 10^{-2}$
8	88.3	1.46	17.12	5.67	$2.03 \cdot 10^{-2}$
9	88.3	3.96	42.31	13.89	$2.01 \cdot 10^{-2}$

a) Apparat siehe Abb. 2 (Lit. 20a), – b) Ölthermostat ($\pm 0.1^\circ\text{C}$). – c) Bezogen auf 760 Torr und 25°C . – d) Reinheit gaschromatographisch geprüft: >99.9 Proz. – e) Scheinbarer Dampfdruck^{20b)} von 2.

gen den Kehrwert der absoluten Temperatur sollte allerdings auch bei nicht vollständiger Sättigung als Steigung $-\Delta H_V/R$ ergeben^{20a)}.

Röntgenstrukturanalyse von 2

Kristalldaten: Farblose Nadeln, Schmp. 67°C ; $C_{20}H_{38}$, Molmasse 278.5; Gitterkonstanten: $a = 870.8(5)$, $b = 637(1)$, $c = 1633(1)$ pm, $\beta = 105.50(5)^\circ$; $V_{EZ} = 872.6 \cdot 10^6$ pm³, $Z = 2$; $D_{ber.} = 1.060$ g · cm⁻³, $D_{exp.} = 1.10(5)$ g · cm⁻³, $\mu(Cu-K\alpha) = 3.6$ cm⁻¹; Raumgruppe $P2_1/c$.

Intensitätsmessung: An einem entlang b justierten Kristall (Dimensionen: ca. $0.2 \times 1.0 \times 0.1$ mm) wurden auf einem automatischen Weissenberg-Diffraktometer 1345 Refle-

Tab. 9. Parameter von 2; Standardabweichungen der letzten Stellen sind in Klammern angegeben.

Oben: Lageparameter, unten: Anisotrope Temperaturfaktoren in der Form

$$T = \exp[-2\pi^2(a^*^2 U_{11} h^2 + \dots + 2a^* b^* U_{12} hk)]; \text{ alle Wasserstoffatome: } U = 0.05 \text{ \AA}^2$$

ATOM	X/A	Y/B	Z/C	ATOM	X/A	Y/B	Z/C
C 1	0.1760(6)	0.1654(9)	0.1762(3)	H 32	0.345(16)	-0.125(8)	0.363(3)
C 2	0.1927(7)	0.1153(10)	0.2708(3)	H 41	0.369(7)	-0.035(9)	0.264(3)
C 3	0.3203(6)	-0.0452(9)	0.3042(2)	H 42	0.185(7)	-0.285(8)	0.250(3)
C 4	0.2916(7)	-0.2390(9)	0.2496(3)	H 51	0.253(6)	-0.311(9)	0.126(3)
C 5	0.2732(7)	-0.1914(9)	0.1544(3)	H 52	0.379(6)	-0.089(9)	0.150(3)
C 6	0.1410(5)	-0.0298(8)	0.1203(3)	H 6	0.044(6)	-0.124(10)	0.124(3)
C 7	0.0958(4)	0.0103(7)	0.0199(2)	H 81	0.131(6)	-0.320(10)	-0.022(3)
C 8	0.1738(6)	-0.1593(9)	-0.0242(3)	H 82	0.291(7)	-0.146(9)	0.000(3)
C 9	0.1584(5)	0.2219(6)	0.0007(3)	H 83	0.150(6)	-0.098(9)	-0.079(4)
C10	0.3394(7)	0.2439(13)	0.0141(4)	H 91	0.105(6)	0.230(8)	-0.066(3)
H 1:	0.276(6)	0.280(8)	0.172(3)	H 92	0.131(6)	0.366(9)	0.033(3)
H 12	0.109(7)	0.282(8)	0.163(3)	H101	0.370(6)	0.403(10)	0.013(3)
H 21	0.102(6)	0.022(8)	0.276(3)	H102	0.364(6)	0.170(9)	-0.026(3)
H 22	0.214(6)	0.286(9)	0.298(3)	H103	0.394(6)	0.142(9)	0.065(3)
H 31	0.426(6)	0.032(8)	0.305(3)				

ATOM	U11	U22	U33	U23	U13	U12
C 1	0.051(3)	0.030(4)	0.024(2)	0.005(3)	0.006(2)	0.011(3)
C 2	0.056(4)	0.037(4)	0.024(3)	-0.001(3)	0.003(2)	0.001(3)
C 3	0.047(3)	0.050(4)	0.024(3)	0.007(3)	0.003(2)	-0.007(3)
C 4	0.048(3)	0.026(4)	0.036(3)	0.016(3)	0.005(2)	0.013(3)
C 5	0.056(3)	0.019(4)	0.025(3)	0.000(3)	0.005(2)	0.009(3)
C 6	0.025(2)	0.026(3)	0.020(2)	0.003(2)	0.003(2)	0.000(2)
C 7	0.026(2)	0.016(3)	0.019(2)	0.002(2)	0.002(2)	0.002(2)
C 8	0.043(3)	0.022(4)	0.023(3)	0.001(2)	0.009(2)	0.010(3)
C 9	0.037(2)	0.018(4)	0.028(3)	0.006(2)	0.006(2)	-0.001(2)
C10	0.044(3)	0.046(5)	0.050(3)	0.012(3)	0.006(2)	-0.014(3)

xe ($4^\circ < \Theta < 60^\circ$; $h0l \dots h5l$) mit Cu-K_α -Strahlung vermessen. 708 Reflexe mit $|F| > 2\sigma_F$ konnten beobachtet werden. Es wurden Korrekturen für Untergrund und geometrische Faktoren durchgeführt.

Strukturbestimmung und Verfeinerung: Die Struktur wurde durch direkte Methoden aufgeklärt. Das Molekül liegt auf einem kristallographischen Inversionszentrum. Isotrope Verfeinerung, Bestimmung der Lagen der Wasserstoffatome und anschließende anisotrope Verfeinerung der Parameter der Kohlenstoffatome führten zu einem R -Faktor von 0.074²⁵). Die Parameter sind in Tab. 9 zusammengestellt.

Kraftfeldberechnungen von 2

Die Berechnungen von 2 mit den Kraftfeldern: *Allinger* (71)⁹), *Engler-Schleyer*¹⁰), *White-Bovill*¹²) und *Allinger* MM2¹³) wurden mit dem Programm STRAIN 65^{9b,6b}) durchgeführt. Die Suche des Energieminimums wurde erst dann abgebrochen, wenn die Energieabnahme zwischen zwei Iterationsschritten weniger als 10^{-4} kcal · mol⁻¹ betrug. Die Berechnungen mit dem Kraftfeld MM1 erfolgten mit dem Programm von *Allinger*^{11b}).

Die angegebenen Bildungsenthalpien wurden errechnet unter Verwendung der Basiswerte von *DeTar*^{10b}) für die Kraftfelder *Allinger* (71) und *Engler-Schleyer*. Beim *White*-Kraftfeld beträgt der korrekte Basiswert für das C_q-Fragment -1.12 kcal · mol⁻¹^{12b}) (statt $+1.12$ ^{12a}). Bei der ΔH_f° -Berechnung nach dem Kraftfeld MM2 wurden keine Inkremente (0.36 kcal · mol⁻¹) für freie Rotationen um C–C-Bindungen berücksichtigt¹³).

Literatur

- 1) 1a) X. Mittel.: C. Rüchardt und S. Weiner, *Tetrahedron Lett.* **1979**, 1311. – 1b) XI. Mittel.: S. G. Baxter, H. Fritz, G. Hellmann, B. Kitschke, H. J. Lindner, K. Mislow, C. Rüchardt und S. Weiner, *J. Am. Chem. Soc.* **101**, 4493 (1979). – 1c) XII. Mittel.: H.-D. Beckhaus, K. J. McCullough, H. Fritz, C. Rüchardt, B. Kitschke, H. J. Lindner, D. A. Dougherty und K. Mislow, *Chem. Ber.* **113**, 1867 (1980).
- 2) 2a) C. Rüchardt, *Zh. Vses. Khim. Obshchest.* **XXIV**, 121 (1979) [*Chem. Abstr.* **91**, 4705 k (1979)]. – 2b) C. Rüchardt, *Top. Current Chem.* **88**, 1 (1980).
- 3) C. Rüchardt und H.-D. Beckhaus, *Angew. Chem.* **92**, 417 (1980); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **19**, 429 (1980).
- 4) C. Rüchardt, H.-D. Beckhaus, G. Hellmann, S. Weiner und R. Winiker, *Angew. Chem.* **89**, 913 (1977); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **16**, 875 (1977).
- 5) S. z. B. P. v. R. Schleyer, J. E. Williams und K. R. Blanchard, *J. Am. Chem. Soc.* **92**, 2377 (1970).
- 6) 6a) G. Kratt, Diplomarbeit, Univ. Freiburg 1976. – 6b) H.-D. Beckhaus, G. Hellmann und C. Rüchardt, *Chem. Ber.* **111**, 72 (1978). – 6c) G. Hellmann, H.-D. Beckhaus und C. Rüchardt, *Chem. Ber.* **112**, 1808 (1979).
- 7) J. D. Cox und G. Pilcher, *Thermochemistry of Organic and Organometallic Compounds*, Academic Press, London und New York 1970. – 7a) S. 120. – 7b) S. 136.
- 8) N. L. Allinger, *Adv. Phys. Org. Chem.* **13**, 1 (1976).
- 9) 9a) N. L. Allinger, M. T. Tribble, M. A. Miller und D. H. Wertz, *J. Am. Chem. Soc.* **93**, 1637 (1971). – 9b) J. D. Andose und K. Mislow, ebenda **96**, 2168 (1974).
- 10) 10a) E. M. Engler, J. D. Andose und P. v. R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* **95**, 8005 (1973). – 10b) D. F. DeTar und C. J. Tenpas, ebenda **98**, 4567 (1976).
- 11) 11a) D. H. Wertz und N. L. Allinger, *Tetrahedron* **30**, 1579 (1974). – 11b) Quantum Chemistry Program Exchange, Indiana University, Program No. 318.
- 12) 12a) D. N. J. White und M. J. Bovill, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1977**, 1610. – 12b) D. N. J. White, persönliche Mitteil.
- 13) N. L. Allinger, *J. Am. Chem. Soc.* **99**, 8127 (1977).
- 14) H.-D. Beckhaus, G. Hellmann, C. Rüchardt, B. Kitschke, H. J. Lindner und H. Fritz, *Chem. Ber.* **111**, 3764 (1978).
- 15) H.-D. Beckhaus, G. Hellmann, C. Rüchardt, B. Kitschke und H. J. Lindner, *Chem. Ber.* **111**, 3780 (1978).

- ¹⁶⁾ Experimental Thermochemistry (*F. D. Rossini*), Interscience Publishers, New York 1956.
- ¹⁷⁾ Combustion Calorimetry, Experimental Chemical Thermodynamics and Thermochemistry (*S. Sunner* und *M. Mansson*), Pergamon Press, Oxford, New York, Toronto, Sydney, Paris, Frankfurt 1979.
- ¹⁸⁾ ^{18a)} *S. Sunner*, Basic Principles of Combustion Calorimetry, in Lit.¹⁷⁾, S. 13. – ^{18b)} *L. Bjellerup*, Acta Chem. Scand. **13**, 1511 (1959).
- ¹⁹⁾ ^{19a)} *O. Riedel* und *H. Vogel*, BASF AG, persönliche Mitteil. – ^{19b)} *H. Klinge*, Physikalisch-Technische Bundesanstalt, persönliche Mitteil.
- ²⁰⁾ ^{20a)} *E. Marti*, Ciba Geigy AG, persönliche Mitteil. – ^{20b)} *N. G. Schmahl*, *J. Barthel* und *H. Kaloff*, Z. Phys. Chem., Neue Folge **46**, 160 (1965). – ^{20c)} *E. Marti* und *H. Szlagiewiez* danken wir für Messungen von ΔH_{sub} des 2,3-Dimethyl-2,3-diphenylbutans.
- ²¹⁾ *T. Clark*, *T. Knox*, *H. Mackle*, *M. A. McKervey* und *J. J. Rooney*, J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1 **71**, 2107 (1975).
- ²²⁾ *H.-D. Beckhaus* und *C. Rüchardt*, Chem. Ber. **110**, 878 (1977).
- ²³⁾ *J. H. Raley*, *F. F. Rust* und *W. E. Vaughan*, J. Am. Chem. Soc. **70**, 88 (1948).
- ²⁴⁾ *G. Olofsson*, Assignment of Uncertainties, Lit.¹⁷⁾, S. 137.
- ²⁵⁾ *G. M. Sheldrick*, SHELX-76, Programm zur Kristallstrukturbestimmung, Univ. of Cambridge, England, unveröffentlicht.
- ²⁶⁾ *L. S. Bartell* und *T. L. Boates*, J. Mol. Struct. **32**, 379 (1976).
- ²⁷⁾ *W. Littke* und *U. Drück*, Angew. Chem. **91**, 434 (1979); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **18**, 406 (1979).
- ²⁸⁾ *W. Tsang*, J. Chem. Phys. **44**, 4283 (1966).
- ²⁹⁾ *R. Winiker*, *H.-D. Beckhaus* und *C. Rüchardt*, Chem. Ber. **113**, 3456 (1980), nachstehend.
- ³⁰⁾ Vorläufige EFF-Rechnungen lassen ein weiteres Konformeres mit *gauche*-ständigen Cyclohexylringen ähnlicher Energie vermuten.
- ³¹⁾ *W. N. Hubbard*, *D. W. Scott* und *G. Waddington*, Standard States and Corrections for Combustions in a Bomb at Constant Volume, in Lit.¹⁶⁾, S. 75.
- ³²⁾ *C. Mosselmann* und *K. L. Churney*, Calibration of Combustion Calorimeters, in Lit.¹⁷⁾, S. 35.
- ³³⁾ *J. D. Cox*, Test and Auxiliary Substances in Combustion Calorimetry, in Lit.¹⁷⁾, S. 57.
- ³⁴⁾ *M. Mansson* und *W. N. Hubbard*, Strategies in the Calculation of Standard-State Energies of Combustion from the Experimentally Determined Quantities, in Lit.¹⁷⁾, S. 79.
- ³⁵⁾ CODATA Task Group on Key Values for Thermodynamics, J. Chem. Thermodyn. **3**, 1 (1971).