

Thermolabile Kohlenwasserstoffe, XXII¹⁾

Thermolyse *symm.* Tetraalkyldiarylethane und Resonanzstabilisierung der α,α -Dialkylbenzylradikale

Günter Kratt, Hans-Dieter Beckhaus und Christoph Rüdhardt *

Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität Freiburg,
Albertstr. 21, D-7800 Freiburg i.Br.

Eingegangen am 25. Juli 1983

Die Produkte und die Aktivierungsparameter der Thermolyse der Kohlenwasserstoffe 1–10 wurden bestimmt. Die sterische Beschleunigung des Zerfalls dieser Verbindungen in die Radikale 11 wurde aus der Korrelation der ΔG^\ddagger -Werte mit der Grundzustandsspannung H_{sp} bzw. der Dissoziationsspannung D_{sp} ¹⁰⁾ quantitativ analysiert. Durch Vergleich dieser Analyse mit der entsprechenden Korrelation der Thermolyse- und Dissoziationsspannungen einfacher C_q-C_q -Alkane⁸⁾ ergibt sich für tert. Benzylradikale eine Resonanzenergie von $8.4 \pm 1.1 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$. Die Ursachen der beachtlichen Schwankung der ΔS^\ddagger -Werte in dieser Reihe und der geringen Präzision der $\Delta H^\ddagger/H_{sp}$ -Korrelationen werden diskutiert.

Thermolabile Hydrocarbons, XXII¹⁾

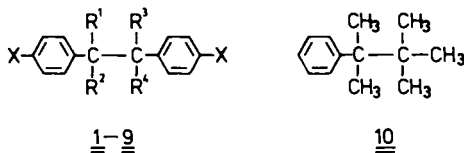
Thermolysis of *symm.* Tetraalkyldiarylethanes and the Resonance Energy of α,α -Dialkylbenzyl Radicals

The products and the activation parameters for the thermolysis reactions of the hydrocarbons 1–10 were determined. From correlations between ΔG^\ddagger and the ground state strain H_{sp} or the change in strain during the dissociation process D_{sp} ¹⁰⁾ the steric acceleration of this reaction was analyzed quantitatively. A comparison of this analysis with a corresponding correlation for simple C_q-C_q alkanes⁸⁾ results in a resonance energy of $8.4 \pm 1.1 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ for α,α -dialkylbenzyl radicals. The origin of the appreciable variation of ΔS^\ddagger in this series and for the poorer precision of $\Delta H^\ddagger/H_{sp}$ correlations is discussed.

Die thermische Stabilität von Kohlenwasserstoffen wird durch ihre Spannungsenthalpie und die Stabilität der beim Zerfall entstehenden Radikale²⁾ bestimmt. Beide Effekte gemeinsam verursachen die auffallend hohe thermische Labilität *symm.* Tetraalkyldiarylethane 1–9^{3,4)}, die bereits bei Temperaturen von 100–200 °C in α,α -Dialkylbenzylradikale 11 zerfallen. Ziegler⁴⁾ belegte durch den Zusammenhang zwischen der Stabilität einiger Tetraalkyldiphenylethane und der Größe ihrer Alkylreste qualitativ die sterische Beschleunigung ihrer homolytischen Dissoziation. Wir versuchen nun für diesen Prozeß den sterischen Effekt gegen den Resonanzeffekt quantitativ abzugrenzen.

Dazu synthetisierten^{3a)} wir eine Serie 1,2-Diaryl-substituierter C_q-C_q -Ethane²⁾, sicherten ihre Struktur durch NMR-spektroskopische Analyse und bei einzelnen Vertre-

tern auch durch Röntgenstrukturanalyse^{3a)} und bestimmten ihre Spannungsenthalpie durch thermochemische Messungen^{3b)} der Bildungsenthalpie und ergänzende Berechnungen nach dem Kraftfeldverfahren⁵⁾. In dieser Arbeit berichten wir nun über kinetische Messungen der Thermolyse der *symm.* 1,2-Diphenylethane **1–9**, teilweise in *p*-Position substituiert (*t*-C₄H₉: **3a**, **5a**, **6a** und **9a**, Cl: **5b** und OCH₃: **5c**), sowie des 2,2,3-Trimethyl-3-phenylbutans (**10**)⁶⁾.



	1	2	3	4	5	6	7	8	9
R ¹	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	<i>n</i> -C ₃ H ₇	<i>n</i> -C ₄ H ₉	CH ₃
R ²	CH ₃	C ₂ H ₅	<i>n</i> -C ₃ H ₇	<i>i</i> -C ₄ H ₉	C ₂ H ₅	<i>n</i> -C ₃ H ₇	<i>n</i> -C ₃ H ₇	<i>n</i> -C ₄ H ₉	<i>i</i> -C ₃ H ₇

a: X = *t*-C₄H₉; **b:** X = Cl; **c:** X = OCH₃ (R³, R⁴ = R¹, R²)

Die Wirkung der Resonanzstabilisierung⁷⁾ in den entstehenden α,α -Dialkylbenzylradikalen soll durch Vergleich mit den Thermolysedaten der aliphatischen C_q-C_q-Reihe⁸⁾ gegen die sterische Beschleunigung der Thermolyse abgegrenzt werden. Dieses Verfahren wurde bereits bei den analogen C_i-C_i-Reihen²⁾, durch Vergleich der *symm.* Dialkyldiphenylethane⁹⁾ mit den Tetraalkylethanen¹⁰⁾ zur Abschätzung der Resonanzenergie sekundärer Benzylradikale genutzt. Die Analyse beruht auf dem empirischen Zusammenhang zwischen der freien Aktivierungsenthalpie ΔG^* (300°C) und der Spannungsenthalpie des Ethans (H_{sp}) in jeder Serie.

Aus analogen linearen Beziehungen zwischen der freien Aktivierungsenthalpie und der Spannungsenthalpie ließ sich die Resonanzstabilisierung in α -Cyan¹¹⁾ und α,α -Dicyanalkylradikalen¹²⁾ ableiten und es wurde der Einfluß einer α -OCH₃-Gruppe¹³⁾ sowie der kombinierte Effekt von α -CN- und α -OCH₃-Resten auf die Stabilität von Benzylradikalen¹⁴⁾ aufgezeigt.

Weil die radikalische Benzylresonanz ein Eckwert in der Chemie freier Radikale ist, besitzt deren Ableitung aus einer ganzen Serie von Meßwerten, wie sie hier vorgenommen wird, besondere Bedeutung. Außerdem unterscheidet sich unser Vorgehen von anderen Verfahren^{7,15,16)} durch die explizite Einbeziehung der Spannungsenthalpie. Dadurch wird eindeutig die sterische Wirkung des Phenylringes ausgeklammert und allein seine stabilisierende Wirkung ermittelt.

Der sterische Effekt des Phenylringes wird hervorgerufen durch den Unterschied des sterischen Druckes an einem dreibindigen Radikalzentrum im Vergleich zum tetraedrischen Zentrum¹⁷⁾. Der sterische Druck des Phenylringes unterscheidet sich aufgrund der Größe und Form von dem einer Methylgruppe und von der sterischen Wirkung eines H-Atoms.

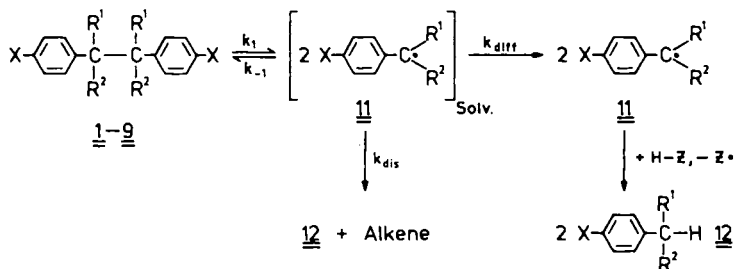
Weil die Bildungsgeschwindigkeit tert. Benzylradikale mit der tert. Alkylradikale verglichen wird, ergibt sich ein Wert für die radikalische Stabilisierung durch den Phenylring, der, wie allgemein üblich⁷⁾, relativ zur Wirkung eines Alkylrestes definiert wird

und sich nicht auf ein H-Atom bezieht. In die kinetische Untersuchung wurden auch *p*-substituierte Diphenylethane einbezogen, um den Einfluß von *p*-ständigen *t*-C₄H₉-, Cl- bzw. CH₃O-Substituenten auf die Benzylresonanz zu ermitteln.

1. Kinetische Messungen

1.1 Zerfallsweg

Bei der Thermolyse der Ethane **1–9** (und entsprechendes gilt für die unsymmetrische Verbindung **10**) in Lösung entsteht im ersten Schritt (k_1) ein Radikalpaar, das disproportioniert (k_{dis}), sich durch Diffusion trennt (k_{diff}) oder wieder dimerisiert (k_{-1}).



Nur die durch Diffusion freigesetzten Radikale **11** können mit geeigneten Reaktionspartnern zu stabilen Produkten abgefangen werden, z. B. mit Thiophenol oder Tetralin zu **12**. Dieses Reaktionsschema wird durch den Nachweis der Thermolyseprodukte belegt.

Ohne Fängerzusatz entstand aus **1** beim Erhitzen α -Methylstyrol und Cumol in einer Ausbeute von jeweils ca. 1 mol/mol^{4b)}. In Gegenwart von Thiophenol entstand bei der Thermolyse von **5** 1.9 mol/mol 3-Phenylpentan (**12**, X = H, R¹, R² = C₂H₅). Das labilste Ethan der Serie (**9**) zerfiel ebenfalls in seine Disproportionierungsprodukte¹⁸⁾ und die gaschromatographische Analyse der Zerfallsprodukte des stabilsten Ethans (**10**) bestätigt diesen Zerfallsweg⁶⁾.

Die Radikale **11** (R¹ = R² = C₂H₅) ließen sich auch ESR-spektroskopisch beim Erhitzen einer gesättigten Lösung von **5** in Hexadecan auf 210–230 °C nachweisen ($g = 2.0025$, Quintett mit 1.7 mT). Diastereomere Ethane (R¹ \neq R²) isomerisieren im inerten Medium, wie früher an *meso*- und DL-**9** beschrieben¹⁸⁾. Analog ließ sich *meso*-**2** in benzolischer Lösung bei 220 °C in eine Gleichgewichtsmischung von *meso*-**2**/DL-**2** = 0.36 überführen (bestimmt durch ¹H-NMR-Spektroskopie).

1.2 Käfigrekombination

Diese Isomerisierungsversuche belegen den hohen Anteil an Rekombination (k_{-1}) gegenüber der Disproportionierung (k_{dis}). Diese im Vergleich zu Alkylnradikalen hohe Dimerisationsneigung von Benzylradikalen¹⁹⁾ erleichterte die Synthese³⁾ der Verbindungen **1–9**, sie erschwert jedoch die kinetische Messung der Zerfallsgeschwindigkeit; denn die zu beobachtende Geschwindigkeit der Thermolyse ist stets um den Anteil der Rückreaktion (k_{-1}) kleiner als k_1 . Die Wirksamkeit des zugesetzten Radikalfängers belegten wir zunächst dadurch, daß k_{beob} unabhängig von der Natur des Fängers war,

z. B. von Thiophenol und Tetralin (Tab. 1) und von dem Überschuß des Fängers. Damit war sichergestellt, daß alle freien Radikale abgefangen werden.

Das Ausmaß der unvermeidlichen Käfigrekombination versuchten wir bei der Thermolyse von **2** aus der Solvensabhängigkeit von k_{beob} in verschiedenen *n*-Alkanen abzuschätzen (bei 220 °C mit 20fachem Überschuß an Thiophenol, Meßwerte s. Tab. 4). Mit zunehmender Viskosität des Solvens nahm die Zerfallsgeschwindigkeit um 7% in *n*-Decan, um 11% in *n*-Tetradecan und um 19% in *n*-Octadecan im Vergleich zu *n*-Octan ab. Nach dem bekannten Zusammenhang²⁰⁾ zwischen der Viskosität und der Käfigrekombination läßt sich daraus abschätzen²¹⁾, daß k_{beob} in *n*-Octan gegenüber k_1 um maximal 20% vermindert ist. Einen ähnlich großen Betrag der Käfigrekombination ermittelten wir bei der Thermolyse der 1,1'-Diphenylbicycloalkyle²¹⁾. Der homolytische Zerfall von Bibenzyl erfolgt in Lösung langsamer als in der Gasphase²²⁾, was ebenfalls der Käfigrekombination zugeschrieben wurde.

Das Ausmaß der störenden Käfigrekombination variiert wahrscheinlich in der Serie der Ethane **1** – **10**; denn bei der Erzeugung der 3-Methyl-2-phenyl-2-butyl-Radikale durch Photolyse der entsprechenden Azoverbindung in Benzol/Thiophenol, entstand weniger als 1% Dimere **9**¹⁸⁾.

1.3 Meßmethoden

Als kinetisches Meßverfahren benutzten wir für alle Diarylethane, die sich unzersetzt gaschromatographieren ließen, die früher beschriebene^{8-13,22)} Ampullenmethode, bei der die Konzentrationsabnahme des Ethans durch GC verfolgt wurde (GC-Methode, s. Tab. 1 und 4).

Die labileren Ethane zersetzten wir in einer thermostatisierten UV-Küvette und verfolgten die Reaktion an der Abnahme des als Fänger zugesetzten Chloranils²³⁾ (UV-Methode, s. Tab. 1 und 5). Bei dem dabei angewandten Unterschuß an Radikalfänger²³⁾ könnten die Meßwerte durch Rekombination in sekundären Stoßpaaren stärker verfälscht werden.

Deshalb führten wir an diesen Ethanen weitere Messungen mit einem Überschuß an Thiophenol unter Anwendung einer DSC-Methode²⁴⁾ (s. Tab. 1 und exp. Teil) durch. Bei dieser nichtisothermen Kinetik wurde die Thermolyseprobe in verschraubten druckdichten Stahlpfännchen im Differential-Leistungs-Scanning-Kalorimeter erhitzt und die Reaktion am Wärmefluß verfolgt. Diese Methode ist sehr elegant, weil aus einer Messung die Zerfallsraten bei vielen Temperaturen erhalten werden. Die Thermolyse von Azoisobutyronitril ließ sich auch mit unserer Apparatur einwandfrei messen. Leider erzeugte die Thermolyse der Kohlenwasserstoffe ein so kleines Meßsignal (s. exp. Teil), daß dessen Auswertung durch ein ungünstiges Signal/Rausch-Verhältnis erschwert wurde. Bei der Thermolyse von **1** war unter den angewandten Bedingungen gar kein Meßsignal zu erhalten. Für **3a**, **5**, **5a**, **6a** und **9a** ließ sich der thermische Zerfall mit der DSC-Methode reproduzierbar kinetisch vermessen.

1.4 Resultate

Die Ergebnisse der Einzelmessungen finden sich in Tab. 4 und 5 und deren Zusammenfassung in Tab. 1. Wichtig ist die gute Übereinstimmung der mit verschiedenen

Tab. 1. Kinetische Messungen der Thermolyse der Tetraalkyldiarylethane ($X-C_6H_4-CR^2R^2-C_6H_4-X$) (**1**–**9** und 2,2,3,3-Trimethyl-3-phenylbutan ($C_6H_5-C(CH_3)_2-C(CH_3)_2$) (**10**) in Lösung

	R ¹	R ²	X	Methode ^{a)}	Solvens/ Fänger ^{b)}	Meßtemp. [°C] <i>n</i> ^{c)}	k_1 [s ⁻¹]/ T [°C]	ΔG^\ddagger (300°C) [kcal · mol ⁻¹]	ΔH^\ddagger ^{d)} [kcal · mol ⁻¹]	ΔS^\ddagger ^{d)} [e.u.]	T ($\tau_{1/2} = 1h$) [°C]
1	CH ₃	CH ₃	H	GC	Octan/ Thiokresol	226–247 3	$7.6 \cdot 10^{-8}/$ 160 ^{B)} $0.905 \cdot 10^{-4}/$ 226	37.9 ^{D)}	46.0 (± 1.6) ^{D)}	14.2 (± 3) ^{D)}	234
2	CH ₃	C ₂ H ₅	H ^{h)}	GC	Tetralin	225–245 2	$0.88 \cdot 10^{-4}/$ 225				
3	CH ₃	1-C ₃ H ₇	H ^{h)}	GC	Octan/ Thiophenol	190–220 4	$6.83 \cdot 10^{-7}/$ 160 ^{B)}	34.3	48.4 ± 1.2	24.3 ± 2.5	207
3a	CH ₃	1-C ₃ H ₇	<i>t</i> -C ₄ H ₉ ⁱ⁾	DSC	Octan/ Thiophenol	171–219 6	$4.11 \cdot 10^{-6}/$ 160 ^{B)}	33.4	45.6 ± 0.5	21.4 ± 1.0	194
4	CH ₃	<i>i</i> -C ₄ H ₉	H ^{h)}	GC	Mesitylen/ Thiophenol	187–241 >30	$4.03 \cdot 10^{-6}/$ 160 ^{B)}	33.8	44.1 ± 0.1	17.9 ± 0.3	—
5	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	H	UV	Octan/ Thiophenol	125–172 5	$3.13 \cdot 10^{-4}/$ 160 ^{B)}	30.1	40.4 ± 0.2	18.0 ± 0.5	155
					1- <i>tert</i> -Butyl- 4-chlorbenzol/ Chloranil	109–131 6	$5.73 \cdot 10^{-3}/$ 160 ^{B)} $0.87 \cdot 10^{-4}/$ 129 ^{B)}	25.4	44.7 ± 1.9	33.7 ± 4.8	134
5a	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	<i>t</i> -C ₄ H ₉	DSC	Tetradecan/ Thiophenol	126–176 >30	$3.76 \cdot 10^{-3}/$ 160 ^{B)}	26.7	41.9 ± 0.2	26.4 ± 0.5	—
					1- <i>tert</i> -Butyl- 4-chlorbenzol/ Chloranil	119–129 3	$0.97 \cdot 10^{-4}/$ 129	—	40.4	23.0	—
					Tetradecan/ Thiophenol	129–176 >30	$3.50 \cdot 10^{-3}/$ 160 ^{B)}	27.5	40.1 ± 0.1	22.1 ± 0.1	—

Tab. 1 (Fortsetzung)

	R ¹	R ²	X	Methode ^{a)}	Solvens/ Fänger ^{b)}	Meßtemp. [°C] <i>n</i> ^{c)}	k_1 [s ⁻¹]/ <i>T</i> [°C]	ΔG^\ddagger (300°C) [kcal · mol ⁻¹]	ΔH^\ddagger ^{d)} [kcal · mol ⁻¹]	ΔS^\ddagger ^{d)} [e.u.]	<i>T</i> ($\tau_{1/2} = 1$ h) [°C] ^{e)}
5b	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	Cl	UV	1- <i>tert</i> -Butyl- 4-chlorbenzol/ Chloranil	119–129 3	$1.02 \cdot 10^{-4}$ / 129	–	36.9	14.6	–
5c	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	OCH ₃	UV	1- <i>tert</i> -Butyl- 4-chlorbenzol/ Chloranil	119–129 3	$0.97 \cdot 10^{-4}$ / 129	–	42.4	27.1	–
6a	C ₂ H ₅	1-C ₃ H ₇	<i>t</i> -C ₄ H ₉ ^{b)}	UV	1- <i>tert</i> -Butyl- 4-chlorbenzol/ Chloranil	91–130 5	$5.55 \cdot 10^{-3}$ / 160 ^{b)}	27.5	38.1 ± 0.4	18.4 ± 0.9	130
7	1-C ₃ H ₇	1-C ₃ H ₇	H	UV	1- <i>tert</i> -Butyl- 4-chlorbenzol/ Chloranil	111–126 3	$1.51 \cdot 10^{-2}$ / 160 ^{b)}	27.5	34.9 ± 1.2	13.0 ± 3.1	119
8	1-C ₄ H ₉	1-C ₄ H ₉	H	UV	1- <i>tert</i> -Butyl- 4-chlorbenzol/ Chloranil	120–173 >30	$9.41 \cdot 10^{-3}$ / 160 ^{b)}	27.7	36.0 ± 0.2	14.6 ± 0.5	–
9	CH ₃	2-C ₃ H ₇	H ^{b)}	UV	1- <i>tert</i> -Butyl- 4-chlorbenzol/ Chloranil	80–100 4 ^{k)}	$2.42 \cdot 10^{-2}$ / 160 ^{b)}	26.8	35.1 ± 0.7	14.4 ± 2.0	115
9a	CH ₃	2-C ₃ H ₇	<i>t</i> -C ₄ H ₉ ^{l)}	DSC	Tetradecan/ Thiophenol	92–148 >30	$1.04 \cdot 10^{-2}$ / 160 ^{b)}	25.3	34.8 ± 0.1	16.6 ± 0.3	–
10	–	–	–	GC	Mesitylen	340–380 4	–	49.2	57.1 ± 0.6	13.8 ± 1.0	356

a) Methode der kinetischen Messung (s. Text); GC = gaschromatographische Verfolgung der Abnahme an Ethan (Ampullentechnik), UV = spektroskopische Messung der Abnahme eines im Unterschuß zugesetzten farbigen Radikalfängers (im UV-Spektrometer), DSC = Messung der Änderung des Wärmeflusses bei konstanter Aufheizrate im DSC-Kalorimeter. – b) Konzentration an 1–10 bei GC-Methode ca. 0.1 M, bei UV-Methode ca. $4 \cdot 10^{-2}$ und bei DSC 0.2–0.4 M. Die Konzentration an Thiolen betrug ca. 10%. – c) Anzahl der Meßwerte k_1 im Eyring-Diagramm. – d) ± Standardabweichung σ . – e) Temperatur, bei der die Halbwertszeit der Thermolyse $\tau_{1/2} = 1$ h beträgt. – f) Aus Meßwerten in Octan/Thiokresol und in Tetralin berechnet. – g) Extrapoliert. – h) *meso*-Konfiguration. – i) Gemisch *meso*/DL $\approx 1:1$. – j) Zwei Meßwerte aus Lit.¹⁸⁾ mit verwendet. – k) DL-Konfiguration.

Meßmethoden erhaltenen Zerfallskonstanten. Selbst die mit hohem Unterschubß an Radikalfänger durchgeführten UV-Messungen (s. Tab. 5) lieferten Aktivierungsdaten (Tab. 1), die mit denen aus DSC-Messungen mit hohem Überschubß an Thiophenol gut übereinstimmen. Danach sollten die teilweise recht hohen Aktivierungsentropien nicht auf Meßfehlern beruhen.

Zum Vergleich der Zerfallsneigung der Ethane 1–9 untereinander wurde die Geschwindigkeitskonstante bei einer mittleren Meßtemperatur angegeben und als anschauliche Größe die Temperatur aufgeführt, bei der das Ethan eine Stunde Halbwertszeit besitzt. Um die kleinen Unterschiede der thermischen Stabilität von 5, 5a, 5b und 5c zu verdeutlichen, wurde für diese der k -Wert zusätzlich für 129°C durch Interpolation ermittelt (Ausschluß von Extrapolationsfehlern).

Der Vergleich der Stabilität der Diphenylethane mit den Hexaalkylethanen⁸⁾ soll bei 300°C erfolgen, einer gemeinsamen mittleren Meßtemperatur²⁾. Dieser Vergleich ist nur dann sinnvoll, wenn sich innerhalb des Extrapolationsbereiches die relative Reaktivität nicht ändert. Der Exner-Test belegte diese Voraussetzung durch die gute Korrelation zwischen den auf 100°C und 300°C extrapolierten Zerfallskonstanten²⁵⁾:

$$\lg k(100^\circ\text{C}) = 1.38(\pm 0.17) \lg k(300^\circ\text{C}) - 9.1(\pm 0.4); \quad r = 0.95.$$

Damit ist der Vergleich von ΔG^* (300°C)-Werten von $C_q - C_q$ -Ethanen untereinander, wie er weiter unten geführt wird, gerechtfertigt.

2. Diskussion

2.1 Spannung und Stabilität

Die Zerfallsneigung der Diphenylethane 1–9 wächst deutlich mit zunehmender Größe der Alkylreste. Dieser sterische Einfluß wird beim Vergleich der Stabilität mit der Spannungsenthalpie³⁾ H_{sp} als quantitative Beziehung erkennbar²⁾. In Tab. 2 wurden zusätzlich die der Diskussion zugrundegelegten kinetischen Daten aus Tab. 1 aufgenommen.

Tab. 2. Spannungsenthalpien (H_{sp}) der Ethane 1–10 sowie der Radikale 11, Dissoziationsspannung (D_{sp})¹⁰⁾ und Aktivierungsenthalpien ΔG^* und ΔH^* der Thermolyse von 1–10 (kcal · mol⁻¹).

	R ¹	R ²	H_{sp} ^{a)}	$H_{sp}(11)$ ^{b)}	D_{sp}	ΔG^* (300°C)	ΔH^*
1	CH ₃	CH ₃	12.0	0.9	10.1	37.9	46.0
2	CH ₃	C ₂ H ₅	15.1	0.7	13.7	34.4	48.4
3	CH ₃	<i>n</i> -C ₃ H ₇	14.2	0.5	13.2	33.4	45.6
4	CH ₃	<i>i</i> -C ₄ H ₉	18.7	0.05	18.6	30.1	40.4
5	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	27.4	0.7	26.1	25.4	44.7
6	C ₂ H ₅	<i>n</i> -C ₃ H ₇	25.9	0.4	25.0	27.5 ^{c)}	38.1
7	<i>n</i> -C ₃ H ₇	<i>n</i> -C ₃ H ₇	24.6	0.2	24.2	27.5	34.9
8	<i>n</i> C ₄ H ₉	<i>n</i> -C ₄ H ₉	22.3	0.2	21.9	25.7	38.2
9	CH ₃	<i>i</i> -C ₃ H ₇	29.4	3.7	21.9	26.8	35.1
10	–	–	9.2	–	7.6	49.2 ^{d)}	57.1 ^{d)}

a) Nach EFF-Berechnung (Lit. 5¹⁾); vgl. Lit. 3^{a)}. – b) Siehe Text. – c) Ethan 6a. – d) Lit. 6¹⁾.

Wie bereits früher erkannt²⁾, vermindert die Spannungsenthalpie des Ethans die freie Aktivierungsenthalpie seines Zerfalls.

Der Zusammenhang zwischen den H_{sp} - und den ΔG^* (300°C)-Werten (s. Abb. 1) läßt sich auch in der Reihe 1–9 wieder durch eine lineare Korrelation darstellen:

$$\Delta G^* (300^\circ\text{C}) = 43.3 (\pm 2.3) - 0.64 (\pm 0.11) H_{sp}; \quad r = -0.92.$$

Der Achsenabschnitt ergibt sich damit zu $43.3 (\pm 1.6) \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ ²⁶⁾.

Die analoge Korrelation für die Hexaalkylethane⁸⁾ wies einen höheren Korrelationskoeffizienten auf:

$$\Delta G^* (300^\circ\text{C}) = 62.2 (\pm 0.7) - 0.62 (\pm 0.03) H_{sp}; \quad r = -0.99 \text{ (13 Wertpaare)}.$$

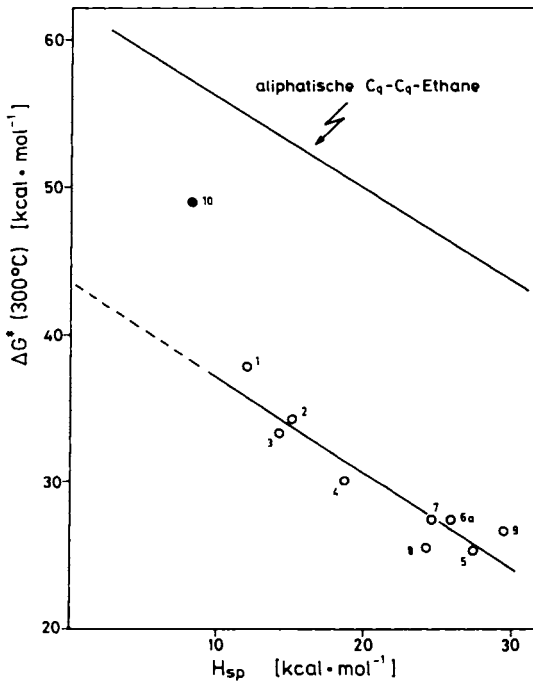


Abb. 1. Zusammenhang zwischen der freien Aktivierungsenthalpie ΔG^* (300°C) des Zerfalls der Ethane 1–10 und ihrer Spannungsenthalpie H_{sp} (MM-2-Werte³⁾) und Vergleichskorrelation der Hexaalkylethane⁸⁾

Wesentlich beim Vergleich der thermischen Stabilität als Funktion der Spannungsenthalpie beider Reihen in Abb. 1 sind die übereinstimmenden Steigungen von ca. 0.63 und die um $18.9 (\pm 1.6) \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ unterschiedlichen Achsenabschnitte. Die sterische Beschleunigung der Thermolyse erfolgt demnach in beiden Reihen gleichartig: die freie Aktivierungsenthalpie vermindert sich um etwa zwei Drittel des Betrages der Spannung H_{sp} im Grundzustand. Die zusätzliche Resonanzstabilisierung der Benzylradikale gibt

sich als additiver Beitrag zu erkennen: sie vermindert die ΔG^* (300°C)-Werte der Diphenylethane gegenüber denen der Hexaalkylethane im Mittel um $19(\pm 1.6)$ kcal \cdot mol⁻¹.

In sehr guter Übereinstimmung damit liegt der Korrelationspunkt von **10** in Abb. 1 etwa in der Mitte zwischen den beiden Korrelationsgeraden; denn **10** dissoziiert in ein Benzyl- und ein Alkylradikal.

Der parallele Verlauf der beiden Korrelationsgeraden legt den Schluß nahe, daß die bei der Thermolyse von **1** – **9** entstehenden Benzylradikale alle die volle Benzylresonanz aufweisen, d. h. nicht verdrillt sind²⁾. Dies war auch nach ESR-Messungen²⁷⁾ zu erwarten und wird durch EFF-Berechnungen bestätigt (s. u. Dissoziationsspannung und Stabilität).

Die Aussagekraft der Korrelationen in Abb. 1 ist jedoch eingeschränkt, weil es sich um den Vergleich eines Enthalpiewertes (H_{sp}) mit einer freien Enthalpie (ΔG^*) handelt. Die Aktivierungsenthalpie ΔH^* ergibt aber einen viel weniger sicheren Zusammenhang mit H_{sp} :

$$\Delta H^* = 52.3(\pm 4.5) - 0.57(\pm 0.21)H_{sp}; \quad r = -0.72.$$

Die ΔH^* -Werte hängen also viel individueller von der Struktur der Diphenylethane ab und werden nicht allein durch deren H_{sp} -Wert bestimmt. Einen analogen Struktur- einfluß kann man an den Aktivierungsentropien erkennen (s. u. Aktivierungsentropie). Beiträge zu ΔS^* und zu ΔH^* , die die gleiche Ursache haben, kompensieren sich bekanntlich weitgehend in ΔG^* ²⁸⁾. Die bedeutend bessere Korrelation von ΔG^* mit H_{sp} schreiben wir diesem Kompensationseffekt zu.

2.2 Aktivierungsentropie

Die starke Variation der ΔS^* -Werte ist in der Reihe der Diphenylethane besonders auffällig. Nur einige Vertreter zerfallen mit einer Aktivierungsenthalpie von 14 bis 18 e. u., einem Wert wie man ihn bei der Dissoziation einer C – C-Bindung erwartet²⁹⁾. Bei den C_q – C_q-Alkanen⁸⁾ wurde auch im Mittel dieser Normalwert erhalten (Mittelwert 16.2 e. u.). Die meisten der Diarylethane zeigen jedoch eine höhere Aktivierungsentropie (Mittelwert 19.9 e. u.), mit besonders hohen Werten für **5** (34 e. u.) und **2** (24 e. u.). Diese zusätzliche Freisetzung von Entropie bei der Dissoziation geschieht wohl durch die Aufhebung der in den Ethanen eingeschränkten Rotation um C – C-Bindungen. Rotationsbehinderung erfahren insbesondere Phenylringe und *n*-Alkyl-Seitenketten. Die errechneten Rotationsprofile der Diphenylethane^{3a)} sind steiler als bei den hexaalkylsubstituierten Ethanen³⁰⁾, und zudem stark unsymmetrisch. Mit einfachen Regeln³¹⁾ läßt sich deshalb die Entropieverminderung der Ethane nur schwer abschätzen. Als Anhaltspunkt mögen daher die Werte dienen, die aus der Höhe der Rotationsbarriere für die C – C-Bindungen am Ethanzentrum unter der vereinfachenden Annahme eines symmetrischen Rotationsprofils errechnet wurden (Tab. 3).

Die eingeschränkte Beweglichkeit der Diphenylethane sollte sich auch in ungewöhnlichen Molwärmern C_p niederschlagen. In der Tab. 3 finden sich die gemessenen C_p -Daten bei 25°C sowie die zwischen 25° und 100°C bestimmte C_p -Temperaturfunktion der kristallinen Ethane und Vergleichswerte für die Gasphase, die aus Inkremen-

Tab. 3. Aktivierungsentropien (ΔS^\ddagger), abgeschätzte Rotationsentropien (ΔS_{rot}), gemessene und aus Inkrementen abgeschätzte Wärmekapazitäten C_p der Ethane 1–9

	R ¹	R ²	ΔS^\ddagger [e. u.]	$-S_{\text{rot}}^{\text{a)}$ [e. u.]	$C_p(\text{exp.})^{\text{b)}$ (25 °C) [cal · K ⁻¹ · mol ⁻¹]	$C_p^{\text{N}^{\text{c)}}$ (25 ° – 100 °C) [cal · K ⁻² · mol ⁻¹]	$\Delta^{\text{d)}$	$C_p/\Delta T^{\text{b)}$ (25 ° – 100 °C) [cal · K ⁻² · mol ⁻¹]	$C_p^{\text{N}^{\text{c)}}$ $C_p^{\text{N}^{\text{c)}}$ $\Delta T^{\text{c)}$	$\Delta^{\text{d)}$
1	CH ₃	CH ₃	14.2	2.8	126.7	115.3	11.4	0.40	0.38	0.02
2	CH ₃	C ₂ H ₅	24.3	11.0	137.9	126.3	11.6	0.49	0.41	0.08
3	CH ₃	<i>n</i> -C ₃ H ₇	21.4	10.9	147.2	137.2	10.0	0.52	0.44	0.08
4	CH ₃	<i>i</i> -C ₄ H ₉	18.0	11.6	163.3	147.6	15.7	0.51	0.47	0.04
5	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	33.7	19.3	151.0	137.2	13.8	0.75	0.44	0.31
6	C ₂ H ₅	<i>n</i> -C ₃ H ₇	18.4 ^{e)}	20.2	147.6	148.1	-0.5	0.58	0.46	0.12
7	<i>n</i> -C ₃ H ₇	<i>n</i> -C ₃ H ₇	13.0	15.6	173.2	159.1	14.1	0.52	0.49	0.03
8	<i>n</i> -C ₄ H ₉	<i>n</i> -C ₄ H ₉	21.9	19.2	182.0	181.0	1.0	0.71	0.55	0.16
9	CH ₃	<i>i</i> -C ₃ H ₇	14.4	9.5	152.6	136.0	15.9	0.51	0.44	0.07

a) Abgeschätzt aus der errechneten Rotationsbarriere (Lit. ^{3a)}) unter Annahme eines symmetrischen Rotationsprofils (Verfahren Lit. ³¹⁾). – b) Kristalle, gemessen mit DSC. – c) Gas, errechnet aus Inkrementen nach Lit. ³²⁾. – d) Große Differenzen zwischen Meß- und Erwartungswert sind unterstrichen. – e) Meßwert für 6a.

ten³²⁾ errechnet wurden. Tatsächlich ergeben sich bemerkenswerte Variationen der Differenzen Δ dieser Werte in Tab. 3 (s. 5, 6 und 8). Der Struktureinfluß erstreckt sich also auch auf die Wärmekapazität, d.h. für einzelne Diphenylethane ist auch in Lösung oder in der Gasphase eine ungewöhnliche Temperaturfunktion der Bildungsenthalpie zu erwarten.

Im Übergangszustand der Thermolyse werden nun aber wahrscheinlich nicht alle Restriktionen der Beweglichkeit aufgehoben. Zum einen behindert natürlich die Benzylresonanz die Rotation der Phenylringe und zusätzlich schränkt die räumliche Nähe der beiden entstehenden Benzylradikale die Rotation längerer Alkylseitenketten ein. Ethylgruppen sollten jedoch im Übergangszustand frei drehen. Damit erklärt dieses Bild semiquantitativ die besonders hohe Aktivierungsentropie der Thermolyse des Diethylethans **2** und des Tetraethylethans **5** und die moderate Erhöhung von ΔS^* bei den anderen Diphenylethananen mit anderen Alkylresten.

Interessanterweise besitzt in der Reihe der aliphatischen $C_q - C_q$ -Ethane das Hexaethylethan mit 27 e. u.⁸⁾ ebenfalls eine besonders hohe Aktivierungsentropie; die Sonderstellung der Ethylreste ist also nicht auf die Reihe der Diphenylethane beschränkt.

2.3 Dissoziationsspannung und Stabilität

Nicht die gesamte Spannungsenthalpie der Ethane wird bei ihrer Thermolyse freigesetzt, weil auch die entstehenden Radikale nicht völlig ungespannt sind. Nur die Differenz, die wir Dissoziationsspannung (D_{sp})¹⁰⁾ genannt haben, kann ΔG^* vermindern.

$$D_{sp} = H_{sp}(R-R) - 2H_{sp}(R^{\cdot})$$

Bei der Thermolyse von Tetraalkylethananen¹⁰⁾ und Tetraalkylbernsteinsäuredinitriren¹¹⁾ errechneten wir die H_{sp} -Werte der dort entstehenden Alkyl- und α -Cyanalkylradikale nach dem EFF-Verfahren³³⁾.

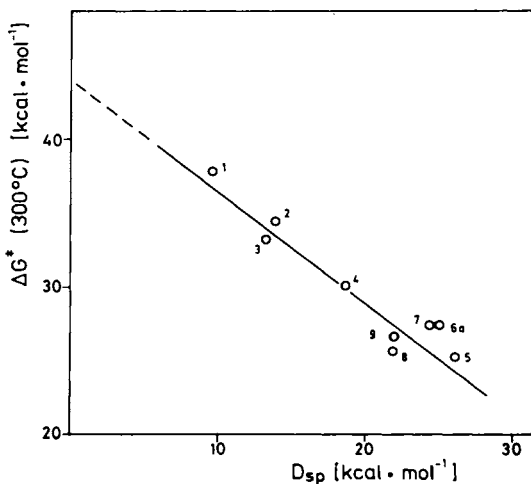


Abb. 2. Vergleich zwischen der freien Aktivierungsenthalpie der Thermolyse ΔG^* (300°C) und der bei der homolytischen Dissoziation von 1–9 freigesetzten Spannungsenthalpie (D_{sp})

Das für die Diphenylethane verwendete Kraftfeld⁵⁾ wurde deshalb für die Berechnung von Benzylradikalen erweitert. Das Torsionspotential um die C(ph)–C-Bindung wurde so gewählt, daß das Maximum bei 90° zahlenmäßig dem Wert der Benzylresonanz entspricht. Die Struktur des Tritylradikals errechnet sich damit in guter Übereinstimmung mit der durch Röntgenstrukturanalyse bestimmten Struktur des Tris(4-nitrophenyl)methylradikals³⁴⁾.

Nach dem gleichen Verfahren errechneten wir die in Tab. 2 aufgeführten Werte. Wie zu erwarten, ergaben sich für Benzylradikale **11** mit zwei *n*-Alkylresten Spannungen unter 1 kcal/mol und das einzige Radikal **11** mit deutlicher Spannung trägt einen sekundären Rest [H_{sp} **11** ($R^1 = \text{CH}_3$, $R^2 = 2\text{-C}_3\text{H}_7$) = 3.7 kcal · mol⁻¹]. In allen Radikalen befindet sich nach diesen Rechnungen der Phenylring in der Ebene des Radikalzentrums; die Benzylresonanz wird also nicht sterisch behindert.

Die Korrelation von D_{sp} und ΔG^* ist in Abb. 2 dargestellt. Die Korrelationsgerade ist etwas steiler, als die der $\Delta G^*/H_{sp}$ -Beziehung in Abb. 1 und der Korrelationskoeffizient ist unwesentlich höher.

$$\Delta G^* = 44.2(\pm 2.1) - 0.77(\pm 0.11)D_{sp}; \quad r = -0.93.$$

Nach dieser Analyse vermindert sich die freie Aktivierungsenthalpie der Dissoziation im Mittel um etwa 80% der bei der Thermolyse freiwerdenden Spannungsenthalpie D_{sp} . Dies könnte bedeuten, daß 20% Restspannung im Übergangszustand erhalten bleiben²⁾. Eine sichere Aussage über eine erhöhte Enthalpie oder freie Enthalpie des aktivierten Komplexes im Vergleich zu den freien Radikalen, die ja bei mikroskopischer Reversibilität eine freie Aktivierungsenthalpie der Dimerisation erzeugen würde, kann jedoch aus der von 1 abweichenden Steigung in Abb. 2 nicht getroffen werden. Zu viele individuelle Struktureinflüsse, wie sie an der Streuung der Punkte um die Korrelation deutlich werden, verhindern eine eingehende Analyse.

Auch die unterschiedlichen Bezugstemperaturen (ΔG^* bei 300°C und D_{sp} bei 25°C) könnten für die Steigung 0.8 verantwortlich sein.

2.4 Resonanzstabilisierung

Aus den Differenzen der Achsenabschnitte der beiden $\Delta G^*/H_{sp}$ -Korrelationen der aliphatischen und aromatischen C_q–C_q-Ethane (Abb. 1) ergibt sich eine Abnahme der freien Aktivierungsenthalpie für die Bildung von zwei Benzylradikalen gegenüber zwei Alkylradikalen von 18.9(±1.6) kcal/mol. Unter der idealisierenden Annahme, daß die Abweichungen vom isentropischen Verhalten durch den Kompensationseffekt in ΔG^* eliminiert werden (s. oben), kann man aus der ΔG^* -Differenz und den Mittelwerten der Aktivierungsentropie ΔS^* auf eine mittlere Differenz der Aktivierungsenthalpie ΔH^* schließen. Diese entspricht der Resonanzenergie H_r von zwei tert. Benzylradikalen.

$$H_r = 1/2(\Delta\Delta G^*(300^\circ\text{C}) + 0.573 \Delta\Delta S^*)$$

$$H_r = 1/2[18.9 + 0.573 \cdot (16.2 - 19.9)] = 8.4(\pm 1.1) \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

Ein α,α -Dialkylbenzylradikal erfährt demnach gegenüber einem tert. Alkylradikal eine Stabilisierung von $H_r = 8.4(\pm 1.1) \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Dieser Wert zeichnet sich durch hohe Verlässlichkeit aus, denn er leitet sich von vielen kinetischen Messungen der Homolyse von C–C-Bindungen ab; individuelle Strukturinflüsse mitteln sich weitgehend aus. Sowohl die Bildung der Benzylradikale, als auch die der Alkylradikale wurde unter weitgehend ähnlichen Bedingungen studiert. In der Reihe der C₁–C₁-Ethane erhielten wir einen Wert von ca. 7.8 kcal · mol⁻¹ ^{9b)}.

Definitionsgemäß ist der erhaltene Wert frei von sterischen Einflüssen. Will man ihn mit anderen Daten vergleichen, zieht man am besten C–H-Bindungsdissoziationsenergien (BDE) heran, weil diese noch am geringsten von sterischen Effekten belastet sind.

Die BDE einer tert. C–H-Bindung in Alkanen ist vielfach bestimmt worden, die Resultate unterscheiden sich je nach Methode bzw. Auswertung⁷⁾; für Isobutan nimmt man 93.2(±0.2) kcal/mol an⁷⁾. Der entsprechende Wert von Cumol beträgt 84.4(±1.5) kcal/mol^{7,15)}; (eine neuere Messung der Bildungsenthalpie des α,α-Dimethylbenzylradikals¹⁶⁾ lieferte eine BDE von 86.1 kcal/mol).

Die sich als Differenz ergebende Benzylresonanz beträgt 8.8(±1.5) kcal/mol (bzw. 7.1 kcal/mol). Unser Wert befindet sich hiermit in sehr guter Übereinstimmung.

Chlor, Methoxy- und *tert*-Butylgruppen als Substituenten in *p*-Position zeigen praktisch keinen Einfluß auf die Benzylresonanz; sie verändern die Stabilisierung des Radikals durch den Phenylring weit weniger, als es der Meßunsicherheit von 1.1 kcal/mol entspricht³⁵⁾.

Der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Fonds der Chemischen Industrie* danken wir für finanzielle Förderung, Herrn *E. Hickl* für einige DSC-Messungen.

Experimenteller Teil

Gaschromatographische Messungen: Fraktometer F20B und F22 (FID), Firma Perkin-Elmer, mit Integratoren, Minigrator der Fa. Spectra Physics und Autolab. – Thermolysen: Ultrathermostat NB-315 (Ölfüllung) der Fa. Lauda mit den elektronischen Reglern R10, R20 und R30. – UV-Spektroskopie: PM Q III, Fa. Zeiss. – Kalorimeter: DSC-2c mit Stahl-Hochdruckpfännchen, Fa. Perkin-Elmer. Die Eichung der Temperaturskala wurde vorgenommen bei den Schmelzpunkten von Indium (156.6 °C) und Blei (327.5 °C).

Messungen nach der GC-Methode: Jeweils 0.15 ml der ca. 0.1 M Stammlösung des Kohlenwasserstoffs wurden mit einer Mikropipette in eine Ampulle gefüllt und entgast. 8–15 Ampullen ließ man unterschiedliche Zeiten *t* in Thermostaten der Meßtemperatur *T*. Die erste Probe, der die Zeit *t* = 0 zugeordnet wird, wurde nach 5 min entnommen. Die Zeiten der anderen Proben wurden gleichmäßig über einen Meßbereich von 2–3 Halbwertszeiten des thermischen Zerfalls verteilt.

Die Abnahme der Konzentration des Kohlenwasserstoffs mit fortschreitender Thermolyse-dauer *t* wurde gaschromatographisch verfolgt. Dazu wurde die Lösung einer Standardsubstanz (i. allg. eine 0.05–0.1 M Lösung eines *n*-Alkans im gleichen Solvens) in genau bemessenen Mengen (0.05–0.3 ml) den Probenlösungen zugesetzt, so daß Kohlenwasserstoff und Standard etwa gleich große Peaks im GC hervorriefen. Die Auswertung erfolgte nach dem Zeitgesetz 1. Ordnung, die statistische Fehlerrechnung mit einem Rechenprogramm³⁶⁾. Die Ergebnisse der Messungen finden sich in Tab. 4.

Tab. 4. Kinetische Messungen der Thermolyse nach der GC-Methode

Ethan	Solvens/ Fänger ^{a)}	GC-Bedingungen ^{b)}	<i>T</i> [°C]	<i>k</i> · 10 ⁴ [s ⁻¹]	σ · 10 ⁴ [s ⁻¹]	
1 ^{c)}	<i>n</i> -Octan/ Thiokresol	180°C/A	225.5	0.905	—	
			240.0	3.12	—	
			247.0	6.76	—	
	Tetralin		244.5	0.88	—	
			244.5	5.09	—	
2 ^{c)}	<i>n</i> -Octan/ Thiophenol	170°C/B	220.0	7.76	—	
			<i>n</i> -Decan/ Thiophenol	220.0	7.22	—
				<i>n</i> -Tetradecan/ Thiophenol	220.0	6.85
			<i>n</i> -Octadecan/ Thiophenol		220.0	6.24
				<i>n</i> -Octan/ Thiophenol	209.7	2.42
			200.0		0.941	—
			190.0		0.287	—
3	<i>n</i> -Octan/ Thiophenol	160°C/C	171.3	0.140	0.009	
			181.4	0.487	0.004	
			191.1	1.45	0.04	
			201.5	4.87	0.13	
			210.7	11.2	0.4	
			219.0	24.4	0.4	
4	<i>n</i> -Octan/ Thiophenol	160°C/C	125.7	0.053	0.001	
			134.7	0.158	0.004	
			148.3	0.84	0.03	
			160.5	3.37	0.09	
			172.3	12.2	0.5	
10	Mesitylen	145°C/D	340.6	0.616	0.014	
			355.1	1.76	0.03	
			380.4 ^{d)}	11.05	0.21	
			380.4 ^{d)}	11.22	0.19	

^{a)} Thiol-Zusatz 1.3–1.6 M. — ^{b)} Angegeben wird die Ofentemperatur und die Säule (gepackte Stahlsäulen) A: SE30 15% 2m, B: SE52 2.5% 2m, C: SE30 1% 1m, D: SE30 15% 4m. —

^{c)} Graphisch ausgewertet. — ^{d)} Gasphasenthermolyse.

Messungen durch Radikalabfang (UV-Methode): Als Lösungsmittel diente frisch destilliertes und mit N₂ gesättigtes 1-*tert*-Butyl-4-chlorbenzol. Die Thermolysen erfolgten im Strahlengang des UV-Spektrometers in einer vakuumfesten Quarzküvette, die mit zwei hintereinander angeordneten Kammern gleicher Schichtdicke ausgestattet war (Tandemküvette der Fa. Hellma). Als Küvettenhalter diente ein elektrisch heizbarer Aluminiumblock mit angeschlossenem Temperaturregler (Konstanz ± 0.1 °C).

Zur Messung wurden gleiche Mengen der Stammlösung der Ethane (10⁻² M) und der Chloranil-lösung (10⁻³ M) getrennt in die Kammern der Tandemküvette gefüllt. Die dabei eingedrungene Luft wurde mit N₂ verdrängt. 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 von Chloranil 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_{beob} des Ethans nach der Formel

$$k_{\text{beob}} = \frac{-\lg \alpha}{\bar{c} \cdot \varepsilon \cdot d}$$

Die mittlere Konzentration an Ethan während der Messung (\bar{c}) entsprach der halben Konzentration der Stammlösung, korrigiert um die Volumenausdehnung beim Aufheizen und die Zersetzung des Ethans 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.

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 aufgezeigt³⁷⁾. Aus dieser Beziehung konnte der Extinktionskoeffizient für jede Meßtemperatur zur Auswertung entnommen werden (Tab. 5).

Tab. 5. Kinetische Messungen der Thermolyse nach der UV-Methode durch Radikalabfang mit Chloranil in 1-*tert*-Butyl-4-chlorbenzol

	Ethan	Chloranil	Meßtemp. [°C]	Steigung $-\text{tg} \alpha \cdot 10^4$ [s ⁻¹]	$\bar{c} \cdot 10^2$ [mol/Liter]	$\varepsilon \cdot d$ [cm]	$k \cdot 10^5$ [s ⁻¹]
5	$13,7 \cdot 10^{-2}$	$8,21 \cdot 10^{-3}$	109.3	1.04	6.19	333 ^{a)}	0.504
			118.5	4.57	6.10	316.5 ^{a)}	2.38
			126.2	11.1	6.03	302 ^{a)}	6.07
	$10,8 \cdot 10^{-2}$	$3,72 \cdot 10^{-3}$	119.0	3.73	4.74	400 ^{b)}	1.93
			126.0	11.6	4.71	386 ^{b)}	6.25
			130.6	22.0	4.69	378 ^{b)}	12.2
5a	$8,50 \cdot 10^{-2}$	$3,72 \cdot 10^{-3}$	119.1	3.99	3.74	400 ^{b)}	2.61
			127.1	10.75	3.72	384 ^{b)}	7.34
			129.0	13.9	3.71	380 ^{b)}	9.70
5b	$9,85 \cdot 10^{-2}$	$3,72 \cdot 10^{-3}$	119.1	5.71	4.38	400 ^{b)}	3.26
			126.1	15.6	4.36	386 ^{b)}	9.26
			129.1	21.8	4.35	380 ^{b)}	10.2
5c	$8,59 \cdot 10^{-2}$	$3,72 \cdot 10^{-3}$	119.5	3.22	3.78	398 ^{b)}	2.14
			126.1	8.36	3.76	386 ^{b)}	5.65
			129.1	14.1	3.75	380 ^{b)}	9.70
6a	$8,78 \cdot 10^{-2}$	$2,88 \cdot 10^{-3}$	90.6	0.304	3.96	665 ^{c)}	0.115 ± 0.001
			96.0	0.566	3.94	652 ^{c)}	0.220 ± 0.001
			101.5	1.25	3.92	640 ^{c)}	0.497 ± 0.0014
			125.8	27.8	3.84	591 ^{c)}	12.2 ± 0.03
			130.0	43.7	3.83	583 ^{c)}	19.5 ± 0.08
8	$6,66 \cdot 10^{-2}$	$4,11 \cdot 10^{-3}$	80.6	0.220	3.03	700 ^{c)}	0.104 ± 0.001
			—	—	—	—	—
	$6,07 \cdot 10^{-2}$	$3,90 \cdot 10^{-3}$	90.6	0.787	2.74	663 ^{c)}	0.433 ± 0.0013
			101.3	3.88	2.71	639 ^{c)}	2.24 ± 0.0015
			111.3	14.6	2.69	618 ^{c)}	8.78 ± 0.015
9	$13,4 \cdot 10^{-2}$	$8,21 \cdot 10^{-3}$	120.3	41.5	2.67	600 ^{c)}	25.9 ± 0.08
			93.7	3.04	6.06	388 ^{b)}	1.29
			94.1	3.46	6.06	387 ^{b)}	1.47

a) 430 nm. — b) 420 nm. — c) 400 nm.

Messungen nach der DSC-Methode: 25 µl einer 0.3–0.4 M Lösung des Ethans in Tetradecan/Thiophenol (8:2) oder Tetralin/Thiophenol (8:2) wurden in ein Hochdruckpfännchen aus Stahl

(Fa. Perkin-Elmer) gegeben, ein Aluminiumpfännchen als Dichtung eingelegt und fest verschraubt³⁸⁾. Das Referenzpfännchen wurde mit der gleichen Menge Lösungsmittelgemisch gefüllt.

Beim Aufheizen mit konstanter Heizrate (1.25 bzw. $2.5 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$) ergab sich ein Signal, dessen Fläche der Reaktionswärme proportional war; bei der Thermolyse von **6a** in Tetradecan/Thiophenol (8:2) 22 mcal/mg **6a** und in Tetralin/Thiophenol (8:2) 10 mcal/mg **6a**. Peakform und Peakmaximum waren unabhängig vom Lösungsmittel. Stets ergab sich ein großer Sprung in der spezifischen Wärme der Probensubstanz bei der Reaktion (Sprung der Grundlinie). Deshalb mußte die Grundlinie unter dem Meßpeak in Abhängigkeit vom Umsatz nach dem üblichen Verfahren³⁹⁾ konstruiert werden. Aus den durch Integration nach der Trapezmethode erhaltenen Teilflächen wurden 40 bis 60 K-Werte errechnet, aus denen die in Tab. 1 angegebenen Aktivierungsdaten erhalten wurden. Der zur Auswertung herangezogene Temperaturbereich (Tab. 1) wurde so gewählt, daß jeweils ca. 10% am Anfang und am Ende des Meßpeaks unberücksichtigt blieben.

- 1) XXI. Mitteil.: S. Hellmann, H.-D. Beckhaus und C. Rüdhardt, Chem. Ber. **116**, 2238 (1983).
- 2) C. Rüdhardt und H.-D. Beckhaus, Angew. Chem. **92**, 417 (1980); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **19**, 429 (1980).
- 3) ^{3a)} G. Kratt, H.-D. Beckhaus, H. J. Lindner und C. Rüdhardt, Chem. Ber. **116**, 3235 (1983). – ^{3b)} G. Kratt, H.-D. Beckhaus, W. Bernlöhr und C. Rüdhardt, Thermochim. Acta **62**, 279 (1983).
- 4) ^{4a)} K. Ziegler, Angew. Chem. **61**, 168 (1949). – ^{4b)} K. Ziegler und W. Deparade, Liebigs Ann. Chem. **576**, 123 (1950).
- 5) H.-D. Beckhaus, Chem. Ber. **116**, 86 (1983).
- 6) S. Hellmann, Dissertation, Univ. Freiburg 1982.
- 7) Übersicht: D. F. McMillen und D. M. Golden, Ann. Rev. Phys. Chem. **33**, 493 (1982).
- 8) R. Winiker, H.-D. Beckhaus und C. Rüdhardt, Chem. Ber. **113**, 3465 (1980).
- 9) ^{9a)} G. Hellmann, H.-D. Beckhaus und C. Rüdhardt, Chem. Ber. **112**, 1808 (1979). – ^{9b)} K.-H. Eichin, H.-D. Beckhaus, S. Hellmann, H. Fritz, E.-M. Peters, K. Peters, H.-G. von Schnering und C. Rüdhardt, Chem. Ber. **116**, 1787 (1983).
- 10) G. Hellmann, S. Hellmann, H.-D. Beckhaus und C. Rüdhardt, Chem. Ber. **115**, 3364 (1982).
- 11) W. Barbe, H.-D. Beckhaus und C. Rüdhardt, Chem. Ber. **116**, 1042 (1983).
- 12) W. Barbe, H.-D. Beckhaus und C. Rüdhardt, Chem. Ber. **116**, 1058 (1983).
- 13) H. Birkhofer, H.-D. Beckhaus und C. Rüdhardt, Tetrahedron Lett. **1983**, 185.
- 14) M. Zamkanei, J. H. Kaiser, H. Birkhofer, H.-D. Beckhaus und C. Rüdhardt, Chem. Ber. **116**, 3216 (1983).
- 15) D. A. Robaugh und S. E. Stein, Int. J. Chem. Kinet. **13**, 445 (1981).
- 16) M. Meot-Ner, J. Am. Chem. Soc. **104**, 5 (1982).
- 17) C. Rüdhardt, Angew. Chem. **82**, 845 (1970); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **9**, 830 (1970).
- 18) P. D. Bartlett und J. M. McBride, Pure Appl. Chem. **15**, 89 (1967).
- 19) M. J. Gibian und R. C. Corley, Chem. Rev. **73**, 441 (1973).
- 20) W. A. Pryor und K. Smith, J. Am. Chem. Soc. **92**, 5403 (1970).
- 21) H.-D. Beckhaus, J. Schoch und C. Rüdhardt, Chem. Ber. **109**, 1369 (1976).
- 22) S. E. Stein, D. A. Robaugh, A. D. Alfieri und R. E. Miller, J. Am. Chem. Soc. **104**, 6567 (1982).
- 23) P. D. Bartlett und C. Rüdhardt, J. Am. Chem. Soc. **82**, 1756 (1960).
- 24) ^{24a)} C. Filliatre, B. Maillard und J. J. Villenave, Thermochim. Acta **43**, 339 (1981), und frühere Mittlg. – ^{24b)} O. Nuyken, J. Gerum und R. Steinhausen, Makromol. Chem. **180**, 1497 (1979). – ^{24c)} D. Braun, W. Brendlein und F. Quella, Monatsh. Chem. **110**, 699 (1979). – ^{24d)} G. Varhegyi und T. Szehely, Thermochim. Acta **57**, 13 (1982).
- 25) O. Exner, Progr. Phys. Org. Chem. **10**, 411 (1973). Der Exner-Test in seiner statistisch strengsten Form läßt sich wegen der großen Meßtemperaturunterschiede nicht durchführen.
- 26) Bei einer Vertrauensgrenze von 95% errechnet sich der in Klammern angegebene Vertrauensbereich ($s \cdot 1.96/\sqrt{n} - 1$ mit s = Standardabweichung, n = Anzahl der korrelierten Wertepaare).
- 27) K. Schreiner und A. Berndt, Angew. Chem. **87**, 285 (1975); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **14**, 366 (1975).

- 28) S. W. Benson, Thermochemical Kinetics, S. 21, J. Wiley, New York 1976.
- 29) Lit. 28), S. 99.
- 30) H.-D. Beckhaus, C. Rüchardt und J. E. Anderson, Tetrahedron **38**, 2299 (1982).
- 31) D. R. Stull, E. F. Westrum und G. C. Sinke, The Chemical Thermodynamics of Organic Compounds, J. Wiley, New York 1961.
- 32) S. W. Benson, F. R. Cruikshank, D. M. Golden, G. R. Haugen, H. E. O'Neal, A. S. Rodgers und R. Walsh, Chem. Rev. **69**, 279 (1969).
- 33) H.-D. Beckhaus, Publikation in Vorbereitung.
- 34) J. Allemand und R. Gerdil, Acta Cryst. **B 34**, 2214 (1978).
- 35) Die geringe Zunahme der Zerfallsneigung in der Reihe der Diphenylethane durch *p*-Substitution korreliert grob mit den σ_a^+ -Werten von J. M. Dust und D. R. Arnold, J. Am. Chem. Soc. **105**, 1221 (1983); die dort angegebenen σ_a^+ -Werte wurden nach einer priv. Mittlg. von D. R. Arnold inzwischen korrigiert. – Wegen der geringen Variation der Geschwindigkeit halten wir eine Diskussion für nicht angebracht.
- 36) ^{36a)} W. Barbe, Dissertation, Univ. Freiburg 1981. – ^{36b)} R. C. Cvetanovic und D. L. Singleton, Int. J. Chem. Kinet. **9**, 481 (1977).
- 37) H.-D. Beckhaus, Dissertation, Univ. Freiburg 1975; G. Kratt, Dissertation, Univ. Freiburg 1981.
- 38) Die von Perkin-Elmer gelieferten Hochdruckpfännchen ließen sich nicht immer dicht verschrauben. Wir fertigten später verbesserte Pfännchen in der eigenen Werkstatt an und verwendeten Dichtungen aus Silberblech.
- 39) W. Hemminger und G. Höhne, Grundlagen der Kalorimetrie, S. 95, Verlag Chemie, Weinheim, New York 1979.

[253/83]