

Thermolabile Kohlenwasserstoffe, XXV<sup>1)</sup>

## Zusammenhänge zwischen thermischer Stabilität, Spannung und Struktur von 1,1'-Diphenyl-1,1'-bicycloalkylen

Werner Bernlöhr<sup>a</sup>, Hans-Dieter Beckhaus<sup>a</sup>, Hans-Jörg Lindner<sup>b</sup> und Christoph Rüchardt<sup>\*a</sup>

Chemisches Laboratorium der Universität Freiburg<sup>a</sup>,  
Albertstr. 21, D-7800 Freiburg i. Br., und  
Institut für Organische und Biochemie der Technischen Hochschule Darmstadt<sup>b</sup>,  
Petersenstr. 22, D-6100 Darmstadt

Eingegangen am 2. Dezember 1983

Die Produkte und Aktivierungsparameter der Thermolyse der Kohlenwasserstoffe **1a** ( $n = 4-8$ ) und **1b** ( $n = 12$ ) wurden bestimmt. Die Spannungsenthalpien und Strukturdaten der Verbindungen **1a** und der beim thermischen Zerfall entstehenden Radikale **2a** wurden durch Kraftfeldrechnungen ermittelt. Für **1a** ( $n = 8$ ) wurde eine Kristallstrukturanalyse durchgeführt. – Die Beziehungen zwischen  $\Delta G^\ddagger$  der Thermolyse und den um die Ringspannung korrigierten Spannungsenthalpien gestatten eine quantitative Analyse der i-strain-Wirkung. Außerdem wird eine lineare Korrelation zwischen  $\Delta G^\ddagger$  und der Änderung an Spannungsenthalpie im Dissoziationsprozess nach Kraftfeldrechnungen aufgezeigt. Stark unterschiedliche Aktivierungsentropien werden durch die Änderung der inneren Beweglichkeit im Zuge des Dissoziationsprozesses, die aus Kraftfeldrechnungen abschätzbar ist, verständlich.

### Thermolabile Hydrocarbons, XXV<sup>1)</sup>

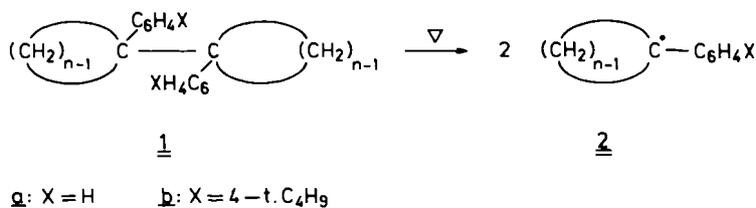
#### Relationships between Thermal Stability, Strain, and Structure of 1,1'-Diphenyl-1,1'-bicycloalkyls

The products and activation parameters of the thermolysis reaction of the title hydrocarbons **1a** ( $n = 4-8$ ) and **1b** ( $n = 12$ ) were determined. Strain enthalpies and structural data of the compounds **1a** and of the radicals **2a**, which are generated on thermolysis, were obtained from force field calculations. For **1a** ( $n = 8$ ) a crystal structure analysis was carried out. – The importance of i-strain action is estimated from the relationship between  $\Delta G^\ddagger$  of the thermolysis reaction and the strain enthalpy of **1** from which the ring strain of the corresponding cycloalkane was subtracted as a correction factor. In addition, a linear correlation between  $\Delta G^\ddagger$  and the change in strain enthalpy (MM2 results) in the course of the dissociation process was found. The large variation in  $\Delta S^\ddagger$  can be rationalized by consideration of the change in internal mobility (MM2 results) during the dissociation process.

In der II. Mitteilung dieser Reihe von Publikationen haben wir über den Einfluß der Ringgröße auf den homolytischen Zerfall der 1,1'-Diphenyl-1,1'-bicycloalkyle **1a** in 1-Phenylcycloalkyl-Radikale **2a** berichtet<sup>2)</sup>.

Dabei war neben dem üblichen, auch bei anderen Bildungsreaktionen cyclischer Radikale oder Carbenium-Ionen festgestellten, von der Ringgröße abhängigen i-strain-Effekt<sup>3)</sup> auf die Reak-

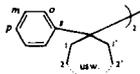
tionsgeschwindigkeit bei den Ringgrößen  $n = 7, 8$  eine zusätzliche starke sterische Beschleunigung der Thermolyse aufgefallen, die dem *f*-strain<sup>2)</sup> zugeschrieben wurde. Dieser Befund war der Ausgangspunkt unserer in der Folge durchgeführten Arbeiten über „Thermolabile Kohlenwasserstoffe“, d. h. über die Zusammenhänge zwischen Stabilität, Spannung und Struktur aliphatischer Kohlenstoffgerüste<sup>1,4)</sup>. Weil unsere kinetischen Methoden seit 1976<sup>2)</sup> stark verbessert wurden und uns experimentell<sup>5)</sup> oder durch Kraftfeldrechnungen<sup>6)</sup> bestimmte thermodynamische Größen und Strukturdaten zugänglich geworden sind, haben wir uns erneut der Verbindungsklasse **1** zugewandt, um eine vertiefte Analyse durchzuführen. Insbesondere sollte versucht werden, *i*-strain- und *f*-strain-Effekte quantitativ zu erfassen und evtl. zu trennen.



Tab. 1. <sup>13</sup>C-NMR-Daten der Ethane **1a** ( $n = 4-8$ ) und **1b** ( $n = 12$ ), chemische Verschiebungen, bezogen auf TMS ( $\delta = 0$ )<sup>a)</sup>

1		n = 4	n = 5	n = 6	n = 7	n = 8	n = 12
Aromat.	C <sub>s</sub>	146.38	143.94	140.94	144.85	142.77	142.72
C-Atome <sup>b)</sup>	C <sub>o</sub>	126.70	126.75	126.58	126.35	126.02	122.69
	C <sub>m</sub>	127.80	128.39	130.54	130.25	131.10	128.88
	C <sub>p</sub>	125.18	125.33	125.09	125.06	125.04	147.33 <sup>c, d)</sup>
	C <sub>q</sub> <sup>d)</sup>	53.27	57.87	49.25	52.56	53.54	51.63
Zentrales	C <sub>q</sub> <sup>d)</sup>	53.27	57.87	49.25	52.56	53.54	51.63
Alkyl-CH <sub>2</sub> - Gruppen <sup>e)</sup>	C-1	30.06	33.73	30.20	34.25	29.44	32.34
	C-2	15.29	22.34	22.54	23.61	23.44	21.83
	C-3			26.62 <sup>g)</sup>	29.31	28.03	24.04 <sup>f)</sup>
	C-4					23.20 <sup>g)</sup>	25.05 <sup>f)</sup>
	C-5						28.79 <sup>f)</sup>
	C-6						26.93 <sup>g)</sup>
Unsubst. Cycloalkan		23.1 <sup>8a)</sup>	26.3 <sup>8a)</sup>	27.6 <sup>8a)</sup>	28.2 <sup>8b)</sup>	26.6 <sup>8b)</sup>	23.8 <sup>8b)</sup>

a) In CDCl<sub>3</sub>/CCl<sub>4</sub> (1:1 Vol.-Teile); 25.16 MHz; Konzentration ca. 180 mg/ml; Bezeichnung der C-Atome:



b) Zuordnung der Signale für C<sub>o</sub> und C<sub>m</sub> durch Vergleich mit den chem. Verschiebungen in *tert*-Butylbenzol<sup>8a)</sup>, für C<sub>p</sub> über die geringere Intensität. – c) C<sub>p</sub> trägt *t*-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>-Gruppe [ $\delta = 33.97$  (C), 31.38 (CH<sub>3</sub>)]. – d) Keine Aufspaltung im off-resonance-Spektrum. – e) Jeweils identische Verschiebung für C-1 und C-1', C-2 und C-2' usw.; Zuordnung durch Vergleich mit den Daten für *n*-Dodecyldocosan<sup>8b)</sup>. – f) Keine eindeutige Zuordnung möglich. – g) Zuordnung aufgrund der geringeren Intensität.

Die Verbindungen **1a** ( $n = 5-8$ ) wurden wie früher beschrieben<sup>2)</sup> dargestellt. **1a** ( $n = 4$ ) erhielten wir durch ein verbessertes Verfahren, die Kolbe-Elektrolyse von

1-Phenylcyclobutancarbonsäure, mit 5.8% Ausbeute. **1b** ( $n = 12$ ) wurde erstmals aus 1-(4-*tert*-Butylphenyl)cyclododecanol mit HBr/Zn in Eisessig nach Klages<sup>7)</sup> gewonnen. Von sämtlichen Verbindungen wurden erstmals die <sup>13</sup>C-NMR-Spektren aufgenommen, in denen die relativ niedrigen chemischen Verschiebungen der zur Verknüpfungsstelle der Ringe  $\beta$ -ständigen C-Atome auffallen (Tab. 1).

### Kinetik und Thermochemie der Thermolyse von **1**

Um sicherzustellen, daß der thermische Zerfall von **1** nahezu quantitativ unter Spaltung der zentralen C–C-Bindung und Bildung von 1-Arylcycloalkyl-Radikalen **2** erfolgt, wurden die früher für **1a** ( $n = 6, 7$ )<sup>2)</sup> durchgeführten Produktanalysen ergänzt. Die Ergebnisse in Tab. 2 zeigen, daß in den meisten Fällen als Folgeprodukte von **2** fast quantitativ Phenylcycloalkan und 1-Phenylcycloalkan entstehen. Die Analysen wurden durch GC unter Verwendung von Vergleichsproben und durch GC-MS-Kopplungsexperimente durchgeführt. Die hohe Alkenausbeute aus **1b** ( $n = 12$ ) dürfte der Abwesenheit des H-Donors Thiophenol zuzuschreiben sein, die zu einem höheren Anteil der Disproportionierung der Radikale **2** führt.

Tab. 2. Produkte des thermischen Zerfalls von 1,1'-Diphenyl-1,1'-bicycloalkylen **1a** (Angaben in mol/mol **1**)

n	Solvens/H-Donor	Phenylcycloalkan	1-Phenylcycloalkan
5	Tetralin	1.88	0.05
5	Decan/Thiophenol	1.81	0.05
6 <sup>2)</sup>	Octan/Thiophenol	1.98	–
7 <sup>2)</sup>	Octan/Thiophenol	1.92	–
8	Tetradecan/Thiophenol	1.72	0.16
12 <sup>a)</sup>	Mesitylen	1.11	0.45 <sup>b)</sup>

<sup>a)</sup> **1b** ( $n = 12$ ). – <sup>b)</sup> Zwei vermutlich *cis/trans*-Isomere im Verhältnis 1 : 3.8. Daneben entstanden 0.38 mol/mol **1** 1-(4-*tert*-Butylphenyl)-1-(3,5-dimethylbenzyl)cyclododecan.

Die kinetischen Messungen der Thermolysereaktionen von **1** sind – im Vergleich zu reinen Alkankohlenwasserstoffen<sup>9,10)</sup> – durch einen größeren Anteil der Käfigrekombination<sup>2,11)</sup> der Radikalpaare **2** erschwert. Das Verhältnis von Dimerisierung zu Disproportionierung ist bei  $\alpha$ -phenylsubstituierten Radikalen bekanntlich wesentlich größer als bei reinen Alkyradikalen<sup>12,13)</sup>. Früher wurde bereits gezeigt, daß sich der Anteil der Käfigrekombination mit der Ringgröße  $n$  kaum ändert und daß zugesetzte H-Donatoren sekundäre Radikalrekombinationen unterdrücken<sup>2)</sup>.

Die kinetischen Messungen wurden mit der bereits bekannten Ampullentechnik und GC-Analyse von **1** durchgeführt, wobei allerdings ein besserer Hochtemperaturthermostat und bessere GC-Analytik verfügbar waren als früher. In allen Beispielen wurden Messungen über einen Temperaturbereich von 40–50°C vorgenommen im Gegensatz zu nur 10–20°C früher<sup>2)</sup>. Daher sind die in dieser Arbeit bestimmten, mit sorgfältiger statistischer Analyse berechneten Aktivierungsparameter verlässlicher. Bei den besonders thermolabilen Vertretern **1a** ( $n = 7, 8$ ) und **1b** ( $n = 12$ ), die nicht einer GC-Analyse zugänglich waren, bedienen wir uns einer kinetischen Messung mit zeitlinearer

Temperaturführung<sup>14)</sup> im Differential-Scanning-Kalorimeter (DSC). Aus dem mit der Zerfallsreaktion einhergehenden Wärmefluß bestimmten wir die Reaktionsordnung, Zerfallsraten und Aktivierungsparameter<sup>1,12,14)</sup>. Die Ergebnisse finden sich in Tab. 3. Die kleinen statistischen Fehler der durch DSC bestimmten Aktivierungsparameter rühren daher, daß zu ihrer Berechnung sehr viele Geschwindigkeitskonstanten aus jeder Einzelmessung verfügbar waren. Die  $\Delta G^*$ -Werte sind für 300 °C angegeben, um sie mit den entsprechenden Werten anderer früher beschriebener Kohlenwasserstoffe<sup>4a,9,10,12)</sup> vergleichen zu können. Die Temperatur, bei der die Halbwertszeit  $\tau_{1/2} = 1$  h beträgt, vermittelt einen direkten Eindruck der stark unterschiedlichen Beständigkeit der Verbindungen dieser Reihe.

Tab. 3. Geschwindigkeitskonstanten und Aktivierungsparameter der Thermolyse und Spannungsenthalpien  $H_{sp}$  der 1,1'-Diaryl-1,1'-bicycloalkyle **1a**

<b>1a</b> n	Solvens/ H-Donor	Meßbe- reich (°C) Methodik	T(°C) ( $\tau_{1/2}$ = 1 h)	$\Delta G^*$ (300°C) (kcal·mol <sup>-1</sup> )	$\Delta H^* \pm \sigma^a)$ (kcal·mol <sup>-1</sup> )	$\Delta S^* \pm \sigma^a)$ (Clausius)	$H_{sp}$ (1) <sup>b)</sup>	$H_{sp}$ (2) <sup>b)</sup>	$D_{sp}$ <sup>c)</sup>
							(kcal·mol <sup>-1</sup> )	(kcal·mol <sup>-1</sup> )	
4	Tetralin	315 – 355 GC	329	46.5	51.5 ± 1.8	8.6 ± 3.0	57.6	25.4	6.8
5	Decan/ Thiophenol	180 – 224 GC	210	35.6	44.1 ± 0.6	14.7 ± 1.3	25.0	3.7	17.6
6	Decan/ Thiophenol	192 – 242 GC	227	36.8	48.4 ± 0.6	20.2 ± 1.1	16.7	0.7	15.3
7	Tetradecan/ Thiophenol	153 – 178 <sup>d)</sup> DSC	151	28.2	44.1 ± 0.1	27.8 ± 0.3	34.9	5.3	24.3
8	Tetradecan/ Thiophenol	107 – 132 <sup>d)</sup> DSC	109	22.1	42.9 ± 0.1	36.2 ± 0.2	41.7	7.6	26.3
12 <sup>e)</sup>	Tetradecan/ Thiophenol/ Mesitylen	145 – 165 <sup>d)</sup> DSC	150	28.6	42.5 ± 0.1	24.3 ± 0.1	–	–	–

a) Standardabweichungen  $\sigma$ . – b) Spannungsenthalpie der energieärmsten Konformation nach Berechnung mit dem Kraftfeld MM2 von Allinger<sup>6)</sup> mit Erweiterung für Alkylbenzole<sup>16)</sup> bzw. Radikale<sup>18)</sup>. – c) Dissoziationsspannung  $D_{sp} = H_{sp}$  (1) – 2  $H_{sp}$  (2). – d) Auswertbarer Temperaturbereich der Messung. – e) **1b** (n = 12).

Um den Zusammenhang zwischen der thermischen Stabilität und der Grundzustandsspannung  $H_{sp}$ <sup>4a)</sup> von **1** bzw. der im Zuge der Dissoziation von **1** in **2** abgebauten sog. Dissoziationsspannung  $D_{sp}$ <sup>15)</sup> zu prüfen, mußten die Bildungsenthalpien von **1** und von **2** ermittelt werden.

Die Verbrennungsenthalpien und Bildungsenthalpien von **1a** (n = 5, 6, 8) wurden bereits publiziert<sup>5)</sup>. Die Übereinstimmung mit Ergebnissen der Kraftfeldrechnungen mit dem zur Berechnung von Alkylbenzolen erweiterten MM2-Kraftfeld ist ausgezeichnet<sup>16)</sup>. Weil für die anderen Vertreter **1a** nur Kraftfeldergebnisse verfügbar sind, werden diese für alle Vertreter zur Struktur-Reaktivitätsdiskussion verwendet. Zur Bestimmung der Spannungsenthalpien beziehen wir die Werte auf die mit den Inkrementen „single conformation“ von v. R. Schleyer berechneten Normalbildungsenthalpien  $\Delta H_f^{N17)}$ . Die Ergebnisse finden sich in Tabelle 3.

Die Prüfung des Zusammenhangs zwischen Kinetik und Thermochemie der Thermolysereaktion wird in Abb. 1 wieder anhand des  $\Delta G^*/H_{sp}$ -Diagramms vorgenommen, obwohl dabei ein freier Enthalpiewert ( $\Delta G^*$ ) und ein Enthalpiewert ( $H_{sp}$ ) einer Reaktionsserie verglichen werden, die sich durch stark schwankende Aktivierungsentropien ( $\Delta S^*$ ) auszeichnet (s. Tab. 3). In früheren Publikationen<sup>12,15,19)</sup> haben wir ausführlich diskutiert, daß  $\Delta G^*/H_{sp}$ -Korrelationen wegen des Kompensationseffektes<sup>20)</sup> präziser sind als  $\Delta H^*/H_{sp}$ -Korrelationen. Diese unterliegen wegen der verschiedenen Meßtemperaturen und der verschiedenen Bezugstemperaturen von  $\Delta H^*$  (Meßtemperatur) und  $H_{sp}$  (25 °C) starken Schwankungen. Differenzen von  $\Delta G^*$  sind wegen der gegenläufigen Wirkung des Temperatureffektes auf  $\Delta H^*$  und den  $T\Delta S^*$ -Term weniger temperaturabhängig<sup>20)</sup>.

Durch einen modifizierten Exner-Test<sup>21,22a)</sup> war sichergestellt worden, daß die Reaktivitätsfolge der Thermolyse der Verbindungen **1** von der Temperatur unabhängig ist.

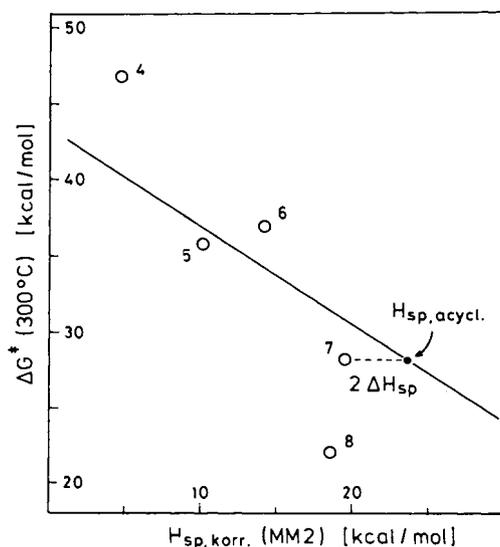
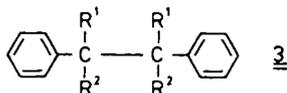


Abb. 1. Zusammenhang zwischen der freien Aktivierungsenthalpie  $\Delta G^*(300^\circ\text{C})$  der Thermolyse der Diphenylbicycloalkyle **1a**,  $n = 4-8$ , und deren berechneter, um die Ringspannung korrigierter Spannungsenthalpie  $H_{sp,korr.}$ . Die eingezeichnete Korrelationsgerade ist die der Verbindungen **3**<sup>12)</sup>

Die Spannungsenthalpien  $H_{sp}$  der Verbindungen **1** eignen sich allerdings nicht für eine Korrelation mit den  $\Delta G^*$ -Werten der Thermolysereaktion, weil die cyclischen Gruppen im Zuge der Dissoziation in die Radikale **2** nur einen Teil ihrer Ringspannung freisetzen. In einer vereinfachenden Analyse, die früher an Beispielen<sup>1,19,23)</sup> erprobt wurde, in denen allerdings keine Cycloalkyl-Radikale entstanden, haben wir daher eine um die Ringspannung reduzierte Spannungsenthalpie  $H_{sp,korr.}$  verwendet (vgl. dagegen die Dissoziationsspannung weiter unten). Man erhält  $H_{sp,korr.}$ , indem man von  $H_{sp}$  der Verbindungen **1** aus Tab. 3 den zweifachen Wert der Ringspannung des Cycloalkans gleicher Ringgröße (MM2-Werte) abzieht<sup>24)</sup>. Man erkennt, daß die **1** entsprechenden

Punkte in Abb. 1 um die Korrelationsgerade, die für die offenkettigen Analogverbindungen **3** früher abgeleitet wurde<sup>12)</sup>, streuen.



Diese Korrelation gestattet eine semiquantitative Abschätzung des i-strain-Effektes<sup>2,3)</sup>. Denn die Abweichungen der Punkte von der eingezeichneten Korrelationsgeraden der nicht cyclischen Verbindungen **3** zeigen, daß die Zerfallsneigung der Diphenylbicycloalkyle **1** nicht ausschließlich durch die korrigierte Grundzustandsspannung  $H_{sp, \text{korr.}}$  bestimmt wird. Im Vergleich dazu erhöhte oder reduzierte Zerfallsneigung einer Verbindung **1** ist dem i-strain-Effekt, d. h. der *Änderung* der Ringspannung im Zuge der Radikalbildung, zuzuschreiben. Man kann sogar eine energetische Abschätzung des i-strain-Effektes versuchen, der in der Literatur im allgemeinen lediglich durch relative Geschwindigkeitskonstanten ausgedrückt wird (vgl. Lit.<sup>3a)</sup>). Aus der in Abb. 1 eingezeichneten Korrelationsgeraden der acyclischen Verbindungen **3** kann man ablesen, welche Spannung  $H_{sp, \text{acycl.}}$  demnach ohne i-strain-Wirkung dem gefundenen  $\Delta G^\ddagger$ -Wert einer Verbindung **1** entspräche. Die Differenz der tatsächlichen Spannung  $H_{sp, \text{korr.}}$  (**1**) und der so extrapolierten Spannung  $H_{sp, \text{acycl.}}$  entspricht dem i-strain-Effekt für die Bildung von *zwei* Radikalen **2**.

$$\Delta H_{sp} = \text{i-strain-Effekt} = 1/2 [H_{sp, \text{korr.}} (\mathbf{1}) - H_{sp, \text{acycl.}}]$$

Dieses Auswerteverfahren ist für **1** ( $n = 7$ ) in Abb. 1 graphisch angedeutet. Das Ergebnis dieser Analyse findet sich in Tab. 4.

Tab. 4. Um die Ringspannung<sup>22)</sup> bereinigte Spannungsenthalpien  $H_{sp, \text{korr.}}$  von **1**,  $H_{sp, \text{acycl.}}$ <sup>a)</sup> und i-strain-Effekte  $\Delta H_{sp}$  (kcal/mol)

n	4	5	6	7	8
$H_{sp, \text{korr.}}$	4.7	10.2	14.2	19.5	18.6
$H_{sp, \text{acycl.}}$ <sup>a)</sup>	-5.2	11.9	10.0	23.4	33.0
$\Delta H_{sp}$ <sup>b)</sup>	4.9	-0.8	2.1	-2.0	-7.2

a) Die Spannungsenthalpie des acyclischen Tetraalkyldiphenylethans gleicher thermischer Stabilität, siehe Text. - b) Spannungsänderung im Übergangszustand (pro Ring).

Entsprechend der qualitativen Erwartung nimmt die Ringspannung bei der Bildung der Radikale im 4- und 6-Ring zu (um 4.9 bzw. 2.1 kcal/mol) dagegen im 5-, 7- und 8-Ring ab (-0.8, -0.2 bzw. -7.2 kcal/mol). Diese Analyse des i-strain-Effekts ist als halbquantitatives Ergebnis wegen der festgestellten energetischen Größenordnung beachtenswert. Die Analyse geht allerdings von der Voraussetzung aus, daß der Resonanzeffekt<sup>2,12,25)</sup> einer  $\alpha$ -Phenylgruppe in allen Radikalen, die aus **1** oder **3** durch Thermolyse gebildet werden, gleich groß ist. Für acyclische *tert*-Benzylradikale ist es bekannt, daß sterische Hinderung der Resonanz erst bei den höchst gespannten Vertre-

tern bemerkbar wird<sup>12)</sup>. Wie die Situation bei den 1-Phenylcycloalkyl-Radikalen **2** einzuschätzen ist, läßt sich erst nach Kenntnis ihrer Strukturdaten beurteilen (s. u.).

Schon früher hatten wir festgestellt, daß  $\Delta G^*/H_{sp}$ -Korrelationen zu verbessern sind, wenn man zu  $\Delta G^*/D_{sp}$ -Korrelationen übergeht<sup>10,12,15)</sup>, in denen die in den radikalischen Bruchstücken verbleibende Restspannung mit berücksichtigt wird.

$$D_{sp}(1) = H_{sp}(1) - 2 H_{sp}(2)$$

Für die Verbindungsklasse **1** erwartet man eine lineare  $\Delta G^*/D_{sp}$ -Korrelation, weil der *i*-strain-Effekt bei dieser Behandlung eingeschlossen ist. Daß dies so ist, zeigt Abb. 2. Zur Bestimmung von  $D_{sp}$  wurden die Spannungsenthalpien der Radikale **2** mit dem für Benzylradikale<sup>12)</sup> erweiterten Kraftfeld MM2<sup>18)</sup> berechnet<sup>26)</sup>.

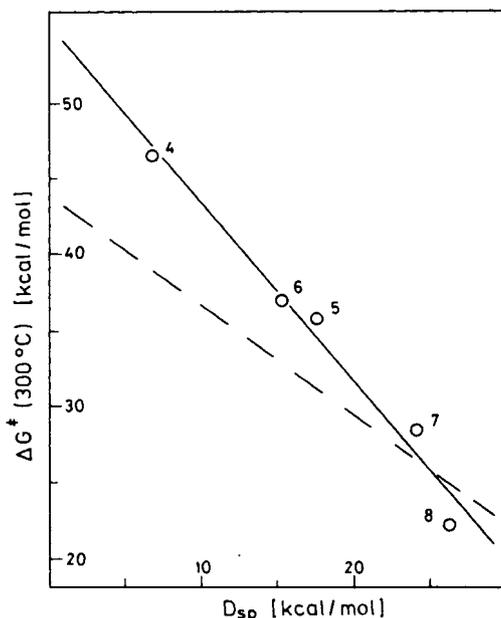


Abb. 2. Zusammenhang zwischen  $\Delta G^*(300^\circ\text{C})$  der Thermolyse der Kohlenwasserstoffe **1a** und der Abnahme der Spannungsenthalpie  $D_{sp}$  im Zuge der Dissoziation in Radikale **2a** (○). Die Zahlen im Diagramm kennzeichnen die Ringgröße von **1a** bzw. **2a**. Die unterbrochene Kurve (---) zeigt die entsprechende Korrelation der acyclischen Kohlenwasserstoffe **3**

Die sehr gute Korrelation in Abb. 2  $\Delta G^*(300^\circ\text{C}) = 55.0 (\pm 2.2) - 1.17 (\pm 0.1) D_{sp}$  kcal · mol<sup>-1</sup>;  $r = 0.987$ , spricht für die Qualität dieses Kraftfeldes<sup>12,18)</sup>. Auffallend ist allerdings, daß sich sowohl in der Steigung – die sogar den maximalen Erwartungswert  $-1$  etwas überschreitet<sup>4a)</sup> – als auch im Achsenabschnitt eine deutliche Abweichung von der entsprechenden Korrelation der Kohlenwasserstoffe **3** ergibt.

Man muß dabei allerdings berücksichtigen, daß Spannungsenthalpien immer von der Wahl des ungespannten Bezugssystems abhängen. Bei rein aliphatischen Kohlenwasserstoffen verwenden wir die Definition „single conformation“ von *v. R. Schleyer*<sup>17)</sup>, die

durch zusätzliche Inkremente mit gewissen Vereinfachungen auf Alkylbenzole erweitert wurde<sup>16)</sup>. Dieses Verfahren ist natürlich wie jede Definition eines spannungsfreien Referenzsystems nicht frei von gewisser Willkür. Dies trifft vor allem für die Übertragung der Definition auf Radikale<sup>18)</sup> zu. So enthält die mit dem Kraftfeld formal ermittelte Spannungsenthalpie eines  $\alpha$ -Phenylalkyl-Radikals bereits eine der sterischen Hinderung der Resonanz entsprechende Komponente<sup>18)</sup>. Dies ist wohl einer der Gründe, warum sich zur Analyse von Resonanzenergien bisher die  $\Delta G^*/H_{sp}$ -Korrelationen offenbar besser eignen als  $\Delta G^*/D_{sp}$ -Beziehungen. Eine zweite Schwierigkeit bei der zahlenmäßigen Analyse von Abb. 2 liegt sicher in den Grenzen der Wirksamkeit des Kompensationseffektes<sup>20)</sup>. Tab. 3 zeigt, daß die Schwankungen der Aktivierungsentropien der Thermolyse bei den Verbindungen **1** mit den Extremwerten  $\Delta S^* = 9$  bzw.  $36$  e. u. äußerst groß sind. Bei der Thermolyse der rein aliphatischen Kohlenwasserstoffe<sup>9,10)</sup> war die Streubreite wesentlich geringer. Aber auch für die Thermolyse der phenylsubstituierten Verbindungen **3** wurden relativ große  $\Delta S^*$ -Schwankungen festgestellt<sup>12,25)</sup>. Obwohl man erwarten darf, daß die  $\Delta S^*$ -bestimmende Änderung der Zahl und der Art der Bewegungsfreiheitsgrade bei der homolytischen Dissoziation der Verbindungen **1a** und **3** ähnlich ist, muß man auch mit deutlichen Unterschieden rechnen. Schon früher war festgestellt worden, daß Alkyl-Seitenketten (speziell Ethylgruppen<sup>12)</sup>) einen großen Entropiebeitrag liefern. Die starke Rotationsrestriktion dieser Gruppen läßt im Übergangszustand weitgehend nach. Dieser Effekt kann jedoch bei den cyclischen 1,1-Diphenylbicycloalkylen **1a** nicht wirksam sein. Zur vertieften Analyse der Entropiesituation ist die Kenntnis der Strukturen und der Rotationsbarrieren in den Verbindungen **1a** und den daraus gebildeten Radikalen **2a** Voraussetzung. Zu ihrer Ermittlung bedienen wir uns wieder der Kraftfeldmethode und ihrer Kontrolle durch eine Kristallstrukturanalyse.

## Strukturen und Rotationsbarrieren von **1**

Die Kristallstrukturanalyse von 1,1'-Diphenyl-1,1'-bicyclooctyl (**1a**,  $n = 8$ ) (s. exp. Teil) ergab eine symmetrische Konformation ( $C_i$ ) mit zueinander *anti*-ständigen Phenylringen in quasi-axialer Stellung am Ring (s. Abb. 3). Die Cyclooctylringe sind über die quasi-äquatoriale Position miteinander verknüpft und besitzen eine Boot-Sessel-Konformation. Die hohe Spannungsenthalpie  $H_{sp, \text{korr.}} = 18.6 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$  (Tab. 4) aufgrund nicht bindender Wechselwirkungen in diesem sechsfach substituierten Ethan gibt sich vor allem an einer stark gedehnten zentralen Bindung ( $162.2 \text{ pm}$ ) zu erkennen. Der früher<sup>4a,7b,9)</sup> aufgezeigte empirische Zusammenhang zwischen  $H_{sp}$  und der Länge der  $C_q - C_q$ -Bindung bestätigt sich erneut. Daneben fallen die verkleinerten innercyclischen  $C - C - C$ -Bindungswinkel an den C-Atomen mit exocyclischen  $C - C$ -Bindungen auf. Sie betragen in den Phenylringen  $116.7^\circ$  und in den Cyclooctylringen  $107.6^\circ$ . Dieses Ausweichen vor der hohen Vorderseitenspannung durch Pressung des Cycloalkylringes erhöht die transannulare Wechselwirkung gegenüber dem unsubstituierten Cyclooctan.

Die EFF-Berechnungen mit dem MM2-Kraftfeld<sup>6)</sup> für Alkylbenzole<sup>16)</sup> liefern Strukturdaten für **1a** ( $n = 8$ ), die ausgezeichnet mit den experimentell erhaltenen Daten übereinstimmen (s. Abb. 4e). Selbst die stark gedehnte  $C_q - C_q$ -Bindung (in der Kri-



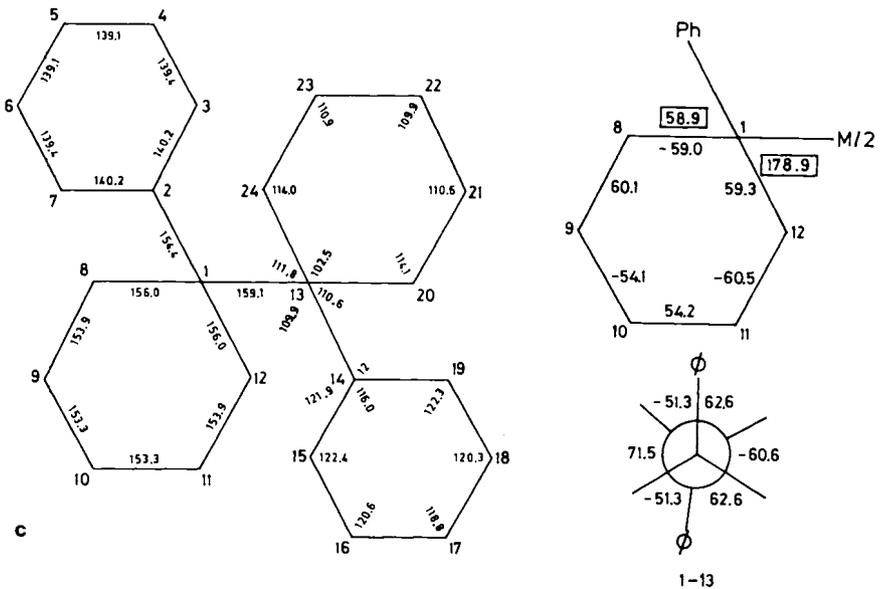
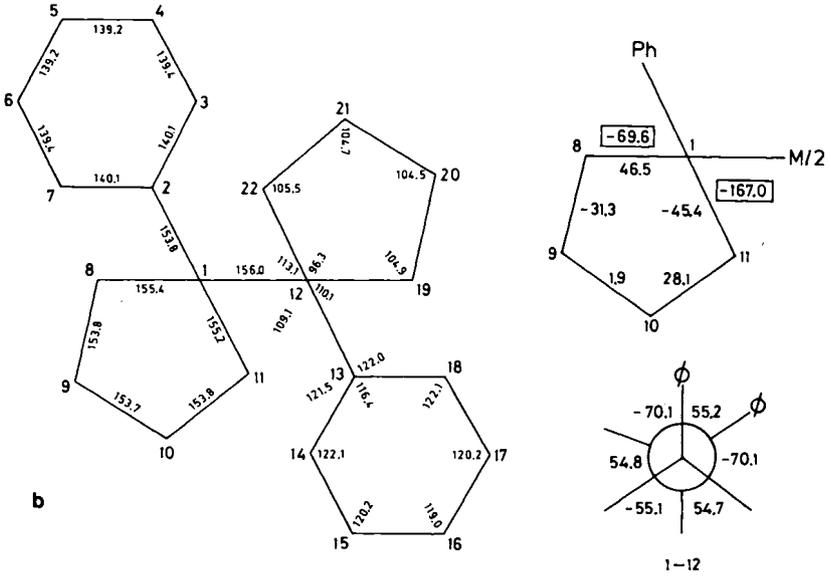


Abb. 4b und c

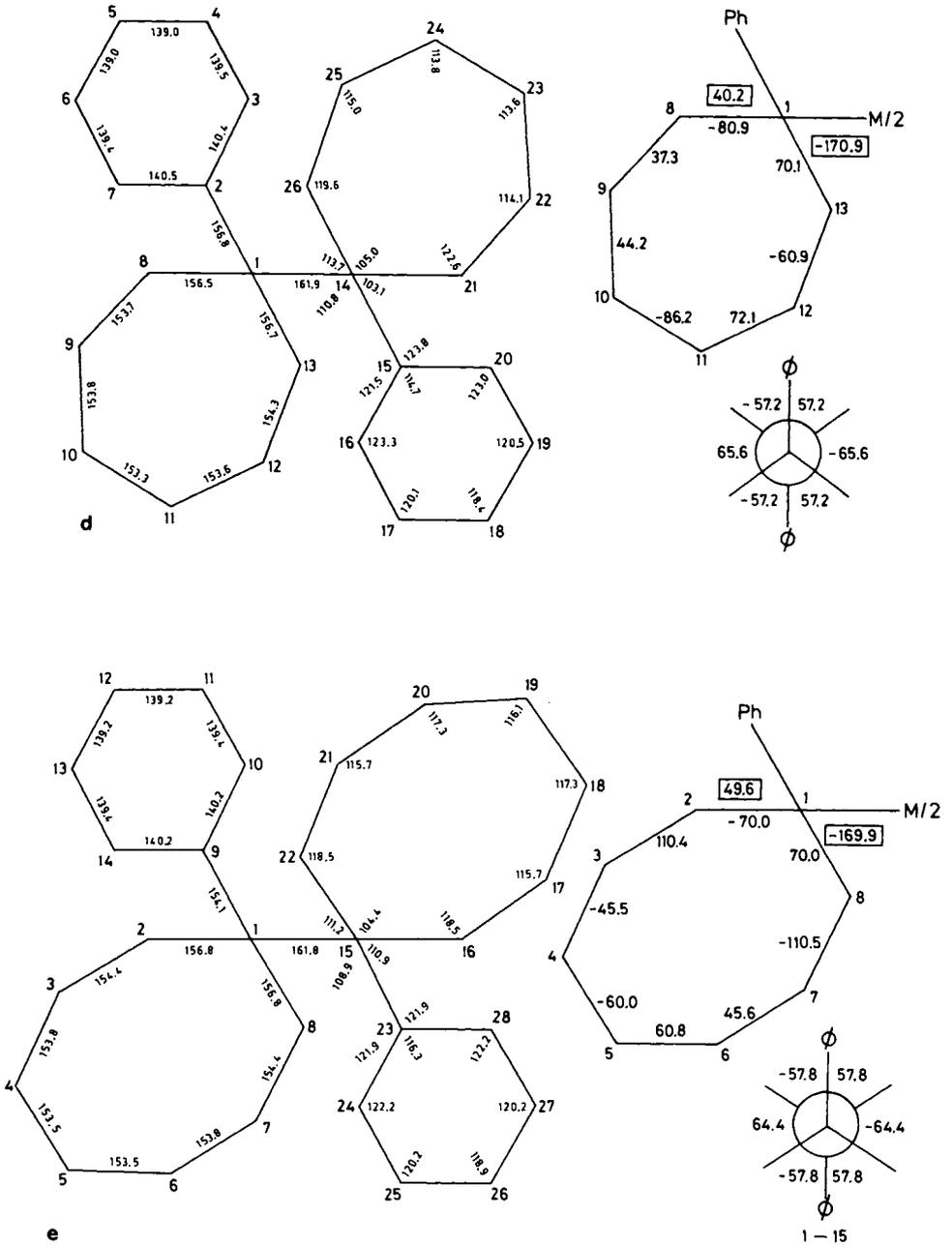


Abb. 4a – e. Strukturdaten der 1,1'-Diphenyl-1,1'-bicycloalkyle **1a** ( $n = 4 - 8$ ) in ihrer Vorzugskonformation nach Kraftfeldrechnungen (MM2<sup>6,16</sup>) (Bindungslängen in pm)

stallstruktur 162.2 pm) wird mit 161.8 pm durch die Rechnung richtig wiedergegeben. Die sich auf die Gasphase beziehenden EFF-Rechnungen ergeben allerdings einen etwas weniger flachen Cyclooctanring als die Kristallstrukturanalyse. Dafür dürften jedoch Packungseffekte im Kristall verantwortlich sein. Das hohe Maß an Zuverlässigkeit des verwendeten Kraftfeldes wird durch diese Übereinstimmung erneut belegt<sup>16)</sup>. Die berechneten Strukturdaten für die Bicycloalkyle **1a** ( $n = 4-7$ ) (s. Abb. 4a-d), mit gleicher oder geringerer Vorderseitenspannung als **1a** ( $n = 8$ ), sollten deshalb ebenso verlässlich sein.

Bei den Vertretern mit  $n = 5, 6$  und  $7$  errechnete sich wie beim Achtring-Homologen die Konformation mit äquatorialer bzw. quasi-äquatorialer Verknüpfung der Cycloalkyle als energiegunstigste. Die Konformation der Fünf- und Sechsringe entspricht der Erwartung; die Cycloheptyl-Ringe besitzen eine Twist-Sessel-Konformation<sup>27)</sup>. Anders als bei den Homologen mit den größeren Ringen ( $n = 6, 7$  und  $8$ ) bevorzugen die Bicycloalkyle **1a** ( $n = 4$  und  $5$ ) an der zentralen Bindung eine Konformation mit *gauche*-ständigen Phenylringen ( $C_2$ -Symmetrie). Interessanterweise gehört die Cyclohexylverbindung trotz der *anti*-ständigen Phenylringe ebenfalls zur Punktgruppe  $C_2$ ; der Torsionswinkel zwischen den Phenylringen beträgt nicht  $180^\circ$  wie bei **1a** ( $n = 7$  und  $8$ ), sondern nur  $174^\circ$ .

Tab. 5. Rotationsbarrieren der  $C_q-C_q$ - und der  $C_{Ar}-C_q$ -Bindungen in den Diphenylbicycloalkylen **1a** nach EFF-Berechnungen<sup>6,16)</sup>

<b>1a</b>	$E_{rot}$ (kcal · mol <sup>-1</sup> )	
	$C_q-C_q$	$C_{Ar}-C_q$
$n = 4$	7.1	13.2
$n = 5$	5.0	14.3
$n = 6$	6.3	19.7
$n = 7$	8.2	19.3
$n = 8$	9.1	25.4

Um einen Einblick in die innere Beweglichkeit und die Entropie von **1a** zu erhalten, wurde der Energieverlauf bei der Rotation um die zentrale  $C_q-C_{Ar}$ -Bindung errechnet<sup>6b)</sup>. Die erhaltenen Rotationsprofile der zentralen Bindung gleichen denen der nicht-cyclischen Tetraalkyldiphenylethane<sup>7b)</sup>. Sie zeigen einfache Minima bei Torsionswinkeln von etwa  $60^\circ$  und nicht die für Hexaalkylethane<sup>28)</sup> typischen Doppelminima. In Tab. 5 sind die errechneten Rotationsbarrieren zusammengestellt. Sie belegen, daß die interne Beweglichkeit von **1a** mit zunehmender Größe der Ringe abnimmt. Die Barriere für die Rotation um die  $C_q-C_{Ar}$ -Bindung steigt von ca.  $14 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$  bei **1a** ( $n = 4$  und  $5$ ) auf ca.  $19 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$  ( $n = 6$  und  $7$ ) und sogar auf  $25 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$  bei **1a** ( $n = 8$ ). Diese Restriktionen der Beweglichkeit nehmen im Zuge der Thermolyse ab<sup>12)</sup>. Auch die Barrieren der Rotation der Phenylringe nehmen in den Benzylradikalen **2a** (vgl. Lit.<sup>29)</sup>) gegenüber **1a** ab. Die Höhe dieser Barrieren wird in **2a** im wesentlichen durch die Benzylresonanz von  $8.4 \pm 1.1 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$  bestimmt<sup>12)</sup>. Der bei der Thermolyse von **1a** beobachtete Anstieg von  $\Delta S^\ddagger$  mit zunehmender Ringgröße in **1a** (s. Tab. 3) wird also durch die behinderte Beweglichkeit in **1a** gut erklärt.

Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Fonds der Chemischen Industrie* für die Förderung dieser Arbeit. Herrn Dr. *D. Hunkler* gilt unser Dank für die NMR-Messungen und Herrn *E. Hickl* für die DSC-Messungen.

## Experimenteller Teil

Verwendete Geräte wie in Lit.<sup>7b)</sup>.

Für die Kolbe-Elektrolyse wurden „Winkler-Elektroden“ der Fa. Heraeus verwendet. Die erforderliche Gleichspannung lieferte ein Konstantspannungsnetzteil der Fa. Gossen (Modell 3). Alle Kraftfeldrechnungen wurden mit dem Programm MM2<sup>6)</sup> am UNIVAC 1100/81-Rechner des Rechenzentrums der Universität Freiburg durchgeführt (zum Rechenverfahren siehe Lit.<sup>12,16)</sup>).

### 1. Synthesen

*1,1'-Diphenyl-1,1'-bicyclobutyl* (**1a**,  $n = 4$ )

*1-Phenylcyclobutancarbonitril*<sup>30)</sup> wurde wie früher beschrieben<sup>30)</sup> dargestellt. Sdp. 62 bis 63°C/0.02 Torr (Lit. 88–91°C/0.01 Torr<sup>30)</sup>, 107°C/8 Torr<sup>31)</sup>,  $n_D^{20} = 1.5347$ . – IR (Film): 2220  $\text{cm}^{-1}$  (C≡N). <sup>1</sup>H-NMR (CCl<sub>4</sub>/TMS):  $\delta = 1.75 - 2.95$  (m, 6H), 7.25–7.45 (m, 5H).

*1-Phenylcyclobutancarbonsäure*<sup>30)</sup> erhielt man durch 48 h Erhitzen von 25 g (0.16 mol) 1-Phenylcyclobutancarbonitril mit 17.9 g (0.32 mol) KOH in 200 ml Diglycol unter Stickstoff auf 150°C. Die rohe Carbonsäure wurde aus Ligroin unter Zusatz von wenig Aktivkohle umkristallisiert. Ausb. 25.2 g (90%), Schmp. 106–107°C (Lit.<sup>30)</sup> 106–107°C). – IR (KBr): 1680  $\text{cm}^{-1}$  (C=O).

*Kolbe-Elektrolyse der 1-Phenylcyclobutancarbonsäure*: In einem doppelwandigen, mit Leitungswasser gekühlten Becherglas (200 ml) wurde die Lösung von 17.6 g (0.10 mol) 1-Phenylcyclobutancarbonsäure und 1.12 g (0.2 mol) KOH in 100 ml absol. Methanol mit Stickstoff entgast. Unter starkem Rühren wurde bei 48.5 V und zunächst 2 A elektrolysiert; Innentemp.  $\leq 35^\circ\text{C}$ . Innerhalb der ersten 30 min sank die Stromstärke um etwa 0.3 A. Durch Hochregeln der Spannung wurde wieder ein Wert von 2 A eingestellt. In Abständen von je 10 min wurde der pH-Wert der methanolischen Lösung überprüft; als nach 160 min die Lösung deutlich alkalisch war, wurde die Elektrolyse abgebrochen. Die gelbliche Lösung wurde mit ca. 100 ml Wasser versetzt und dreimal ausgeethert. Durch Ansäuern der wäßrigen Phase mit 4 N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> konnten 3.6 g 1-Phenylcyclobutancarbonsäure zurückgewonnen werden. Die Etherphase wurde über MgSO<sub>4</sub> getrocknet und der Ether abdestilliert. Zurück blieb ein gelbes Öl, aus dem nach Säulenchromatographie (140 g Kieselgel, Petrolether 30–50) 600 mg *1,1'-Diphenyl-1,1'-bicyclobutyl* (**1a**,  $n = 4$ ) erhalten wurde. Ausb. 5.8% (bez. auf umgesetzte Säure), Schmp. 105–106°C (Lit.<sup>2)</sup> 104–105°C; Reinheit nach GC ca. 99% (Säule SE 30, 1%, 2 m, 180°C, Retentionszeit 11.3 min). – <sup>1</sup>H-NMR (CCl<sub>4</sub>/HMDS):  $\delta = 1.5 - 2.8$  (m, 12H), 6.4–7.0 (m, 10H). – MS (70 eV):  $m/e = 262$  (M<sup>+</sup>, 0.7%), 131 (M/2, 100), 130 (66), 103 (53), 91 (28).

Als Hauptprodukt der Kolbe-Elektrolyse entstand zu 33% *Methyl(1-phenylcyclobutyl)ether*, der über sein Massenspektrum identifiziert wurde. – MS (70 eV):  $m/e = 162$  (M<sup>+</sup>, 26%), 134 (81), 133 (100), 130 (35), 105 (32), 104 (86), 103 (66).

*1,1'-Diphenyl-1,1'-bicyclopentyl* (**1a**,  $n = 5$ )<sup>2)</sup>: <sup>1</sup>H-NMR (CCl<sub>4</sub>/TMS):  $\delta = 0.9 - 2.2$  (m, 16H), 6.6–7.0 (m, 10H).

*1,1'-Diphenyl-1,1'-bicyclohexyl* (**1a**,  $n = 6$ )<sup>2)</sup>: <sup>1</sup>H-NMR (CCl<sub>4</sub>/TMS):  $\delta = 0.8 - 1.7$  (m, 16H), 2.1–2.4 (m, 4H), 6.7–7.2 (m, 10H).

*1,1'-Diphenyl-1,1'-bicycloheptyl* (**1a**,  $n = 7$ )<sup>2)</sup>: <sup>1</sup>H-NMR (CCl<sub>4</sub>/TMS):  $\delta = 0.8-1.5$  (m, 16H), 1.7-2.3 (m, 8H), 6.8-7.2 (m, 10H).

*1,1'-Diphenyl-1,1'-bicyclooctyl* (**1a**,  $n = 8$ )<sup>2)</sup>: <sup>1</sup>H-NMR (CCl<sub>4</sub>/TMS):  $\delta = 0.9-2.4$  (m, 28H), 6.5-7.0 (m, 10H).

*1,1'-Bis(4-tert-butylphenyl)-1,1'-bicyclododecyl* (**1b**,  $n = 12$ )

*1-(4-tert-Butylphenyl)cyclododecanol*: Zu einer aus 85.6 g (0.40 mol) 1-Brom-4-tert-butylbenzol und 9.7 g (0.40 mol) Magnesiumspänen in der üblichen Weise unter N<sub>2</sub> bereiteten Grignard-Lösung wurde unter Rühren und Kühlung auf  $-5^{\circ}\text{C}$  langsam die Lösung von 62.2 g (0.38 mol) Cyclododecanon (Chemische Werke Hüls) in 250 ml absol. Ether getropft. Nach beendeter Zugabe wurde 2 h bei  $+5^{\circ}\text{C}$  gerührt. Der Kolbeninhalt in eine eiskalte gesättigte NH<sub>4</sub>Cl-Lösung gegossen, die Etherphase abgetrennt und die wäßrige Phase dreimal ausgeethert. Die Etherphasen wurden vereinigt und nacheinander mit gesättigter NaHSO<sub>3</sub>-Lösung, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Lösung und Wasser gewaschen und über MgSO<sub>4</sub> getrocknet. Dann wurde der Ether abdestilliert und das kristalline Rohprodukt aus Ethanol umkristallisiert. Ausb. 41.0 g (34%), Schmp. 134-137°C. - IR (KBr): 3360 cm<sup>-1</sup> (OH). - <sup>1</sup>H-NMR (CCl<sub>4</sub>/TMS):  $\delta = 1.15$  (s, OH), 1.25-1.85 (m, 31H), 7.15 (s, 4H).

**1b** ( $n = 12$ ): Die Lösung von 15.8 g (50 mmol) 1-(4-tert-Butylphenyl)cyclododecanol in möglichst wenig Ether wurde unter Rühren und Eiskühlung zu 50 ml einer 33proz. Lösung von HBr in Eisessig (Fa. Merck) getropft. Anschließend wurde 30 min bei Raumtemp. gerührt und wieder abgekühlt. Bei  $-7$  bis  $-5^{\circ}\text{C}$  wurden langsam 5 g Zinkstaub über eine Dosiervorrichtung für Feststoffe zugegeben. Nach 2 h Nachreaktion bei Raumtemp. wurde Eiswasser zugegeben. Die wäßrige Phase wurde noch dreimal mit Ether extrahiert. Die vereinigten Etherphasen wurden mit wäßriger Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Lösung und mit Wasser gewaschen; nach Trocknen über MgSO<sub>4</sub> wurde der Ether abdestilliert. Das verbleibende hellgelbe Öl wurde mit 10 ml Ethanol vermischt und mehrere Tage bei  $5^{\circ}\text{C}$  aufbewahrt. Dabei bildeten sich feine farblose Kristalle, die abgesaugt und aus absol. Ethanol umkristallisiert wurden. Ausb. 0.75 g (2.5%), Schmp. 178.5°C (DSC, irreversibel). - <sup>1</sup>H-NMR (CCl<sub>4</sub>/TMS):  $\delta = 0.5-1.4$  (m, 54H), 1.5-2.1 (m, 8H), 6.4-7.0 (q, 8H, AA'BB'-System). - IR (KBr): keine OH-Bande. - Bromidnachweis (AgNO<sub>3</sub>): negativ.

C<sub>44</sub>H<sub>70</sub> (599.0) Ber. C 88.22 H 12.78 Gef. C 87.78 H 12.04

## 2. Darstellung der Vergleichssubstanzen

Die Synthese der 1-Phenylcycloalkene (Ringgröße  $n = 6$  und 7) und der entsprechenden Phenylcycloalkane wurde bereits beschrieben<sup>2)</sup>. Die entsprechenden Vertreter mit  $n = 5$  und 8 wurden ebenfalls durch saure Dehydratisierung der 1-Phenylcycloalkanole dargestellt. Durch Hydrierung der Alkene mit H<sub>2</sub>/Pd-C (10%) wurden die Phenylcycloalkane erhalten.

*1-Phenylcyclopenten*: 1-Phenylcyclopentanol (10 g, 62 mmol) wurde mit 1 ml 85proz. Phosphorsäure erhitzt und das gebildete Olefin im Wasserstrahlvakuum über eine Vigreuxkolonne abdestilliert. Das Rohprodukt wurde über MgSO<sub>4</sub> getrocknet und über eine 60-cm-Drehbandkolonne destilliert. Ausb. 7.9 g (88%), Sdp. 78-80°C/0.4 Torr (Lit.<sup>32)</sup> 133-135°C/25 Torr).

*1-Phenylcycloocten*: Analoge Durchführung; Ausb. 44%, Sdp. 92-94°C/0.4 Torr,  $n_{\text{D}}^{20} = 1.5629$  (Lit.<sup>33)</sup> Sdp. 82-83°C/0.2 Torr,  $n_{\text{D}}^{25} = 1.5612$ .

*Phenylcyclopentan*: 4.0 g (28 mmol) 1-Phenylcyclopenten wurden mit 50 ml Cyclohexan verdünnt und in Gegenwart von 300 mg eines Pd/C-Katalysators (10proz., Fa. Engelhardt) bei Normaldruck erschöpfend hydriert. Mikrodestillation ergab 2.6 g (64%) Phenylcyclopentan, Sdp. 81 bis 82°C/0.5 Torr,  $n_{\text{D}}^{20} = 1.5235$  (Lit.<sup>34)</sup> Sdp. 216-218°C,  $n_{\text{D}}^{19} = 1.5295$ .

*Phenylcyclooctan*: Analoge Durchführung; Ausb. 36%, Sdp. 88-90°C/0.2 Torr,  $n_{\text{D}}^{20} = 1.5316$  (Lit.<sup>33)</sup> Sdp. 86-87.5°C/0.29 Torr,  $n_{\text{D}}^{25} = 1.5299$ .

### 3. Analyse der Thermolyseprodukte

Je drei Proben der Dimeren wurden in den angegebenen Solventien (s. Tab. 2) ca. 8–10 Halbwertszeiten lang bei der Temperatur, bei der die Halbwertszeit 1 h beträgt, erhitzt. Die Thermolyseprodukte wurden qualitativ aufgrund ihrer Retentionszeiten im GC und quantitativ nach der Methode des inneren Standards<sup>2)</sup> analysiert. GC-Bedingungen: Gepackte Säulen SE 30, 15%, 1 m (Produktanalyse für **1a**,  $n = 5$ ) bzw. SE 30, 1%, 2 m (Produktanalyse für **1a**,  $n = 8$ ). Als Standardsubstanzen wurden *n*-Alkane gewählt, deren Retentionszeiten sich von denen der Edukte und der Produkte deutlich unterscheiden.

Die Thermolyseprodukte von **1b** ( $n = 12$ ) wurden durch GS-MS-Kopplung identifiziert (gepackte Säule Dexsil 2.5%, 2 m, Fraktometer 3700, Fa. Varian, Temperaturprogramm 50–300 °C, 15 K/min, dann isotherm 300 °C, Massenspektrometer SM 1 B, Fa. Varian). Tab. 2 enthält die Ergebnisse.

### 4. Kinetische Messungen

a) *Gaschromatographische Messungen*<sup>12)</sup>: Je 8–10 Proben der Ethane **1a** ( $n = 4, 5, 6$ ) wurden unter N<sub>2</sub> bei je fünf verschiedenen Temperaturen definierte Zeiten thermolysiert. Die Meßintervalle überstrichen jeweils 2–3 Halbwertszeiten. Die Konzentrationsabnahme der Ethane wurde gaschromatographisch nach der Methode des inneren Standards verfolgt<sup>2,12)</sup>. Alle Thermolysen unterhalb 250 °C wurden in einem Ölthermostaten, die bei höherer Temperatur in einem Zinn-schmelze-Thermostaten durchgeführt (Temperaturschwankungen  $< \pm 0.2$  °C)<sup>9)</sup>. Die erhaltenen Geschwindigkeitskonstanten sowie die Bedingungen der GC-Analyse sind in Tab. 6 zusammengestellt.

Tab. 6. Experimentell bestimmte Zerfallskonstanten und Bedingungen der GC- bzw. DSC-Auswertung

<b>1</b> (Methode, Solvens)	<i>T</i> (°C)	$k \pm \sigma_{k_1}$ (10 <sup>-4</sup> s <sup>-1</sup> )	<b>1</b> (Methode, Solvens)	<i>T</i> (°C)	$k \pm \sigma_{k_1}$ (10 <sup>-4</sup> s <sup>-1</sup> )
<b>1a</b> , $n = 4$ <sup>a)</sup> (GC, Tetralin)	315.0	0.680 ± 0.024	<b>1a</b> , $n = 7$ <sup>d)</sup> (DSC, Tetradecan/ Thiophenol 8:2 v/v)	153.0	3.79
	320.0	1.04 ± 0.030		158.0	8.13
	335.0	2.79 ± 0.120		163.1	16.3
	350.0	8.32 ± 0.130		168.1	32.1
	355.0	13.9 ± 0.140		173.2	55.8
			178.2	110.0	
<b>1a</b> , $n = 5$ <sup>b)</sup> (GC, Decan/ Thiophenol 8:2 v/v)	179.5	0.080 ± 0.020	<b>1a</b> , $n = 8$ <sup>d)</sup> (DSC, Tetradecan/ Thiophenol 8:2 v/v)	106.9	0.592
	202.0	0.800 ± 0.038		111.9	2.57
	210.9	2.21 ± 0.060		116.9	6.07
	220.5	4.87 ± 0.131		121.9	12.49
	224.0	7.03 ± 0.140		126.9	23.27
			131.9	47.98	
<b>1a</b> , $n = 6$ <sup>c)</sup> (GC, Decan/ Thiophenol 8:2 v/v)	191.8	0.044 ± 0.012	<b>1b</b> , $n = 12$ <sup>d)</sup> (DSC, Tetradecan/ Thiophenol 8:2 + 10 Vol.-% Mesitylen)	144.5	1.00
	210.6	0.344 ± 0.009		149.5	1.86
	228.7	2.32 ± 0.030		154.5	3.40
	235.0	4.30 ± 0.120		159.5	6.14
	241.5	7.44 ± 0.140		164.5	10.93

<sup>a)</sup> Gepackte Säule SE 30, 1%, 2 m; 195 °C Ofentemp., Standard *n*-C<sub>22</sub>H<sub>46</sub>. – <sup>b)</sup> Gepackte Säule SE 30, 1%, 1 m; 184 °C Ofentemp., Standard C<sub>23</sub>H<sub>48</sub>. – <sup>c)</sup> Gepackte Säule SE 30, 1%, 1 m; Ofentemp. 205 °C, Standard Bis(3,5-di-*tert*-butyl-4-hydroxyphenyl)methan. – <sup>d)</sup> Heizrate 1.25 K/min; Empfindlichkeit 0.5 mcals.

b) *DSC-Messungen*: Die kinetischen Messungen für **1a** ( $n = 7$  und  $8$ ) sowie für **1b** ( $n = 12$ ), die sich nicht mehr unzerstört gaschromatographieren ließen, wurden nach der schon beschriebenen DSC-Methode<sup>12,14</sup> durchgeführt. Bei der Thermolyse von **1b** ( $n = 12$ ) mußten zur Verbesserung der Löslichkeit 10 Vol.-% Mesitylen zugefügt werden. Eine Auswahl der sehr vielen zur Bestimmung der Aktivierungsparameter herangezogenen Geschwindigkeitskonstanten findet sich in Tab. 6.

#### 5. Röntgenstrukturanalyse von 1,1'-Diphenyl-1,1'-bicyclooctyl (**1a**, $n = 8$ )<sup>\*</sup>

Kristalldaten: Farblose Plättchen,  $C_{28}H_{38}$ , Molmasse 374.6, Gitterkonstanten  $a = 980.2$  (5),  $b = 686.8$  (5),  $c = 920.1$  (5) pm,  $\alpha = 80.94$  (5)°,  $\beta = 100.94$  (5)°,  $\gamma = 117.1$  (5)°,  $V_{EZ} = 537.7 \cdot 10^6$  pm<sup>3</sup>,  $Z = 1$ ,  $D_{ber} = 1.157$  gcm<sup>-3</sup>,  $\mu_{Cu-K\alpha} = 4.1$  cm<sup>-1</sup>, Raumgruppe  $P\bar{1}$ .

Intensitätsmessung: An einem  $c$ -justierten Kristall (Dimensionen ca.  $0.4 \times 0.1 \times 0.5$  mm) wurden auf einem automatischen Weissenberg-Diffraktometer 1292 Reflexe ( $4^\circ \leq \Theta \leq 62.5^\circ$ ;  $hk0 \dots hk7$ ) mit Cu- $K\alpha$ -Strahlung (Graphit-Monochromator) vermessen. Es wurden Korrekturen für Untergrund und geometrische Faktoren, aber keine Absorptionskorrektur durchgeführt.

Die Strukturaufklärung und Verfeinerung erfolgten mit 1131 symmetrieunabhängigen Reflexen mit  $|F| > 2.0$ . Die Struktur wurde durch direkte Methoden aufgeklärt. Das Molekül liegt auf einem kristallographischen Inversionszentrum. Anisotrope Verfeinerung der Kohlenstoffatome und Verfeinerung der Wasserstofflagen mit einem gemeinsamen isotropen Temperaturfaktor für alle Wasserstoffatome führte zu  $R = 0.076$  und  $R_w = 0.084$ <sup>35</sup>. Die Parameter sind in Tab. 7 zusammengestellt.

Tab. 7. Parameter von 1,1'-Diphenyl-1,1'-bicyclooctyl (**1a**,  $n = 8$ ): Standardabweichungen der letzten Stellen sind in Klammern angegeben. Anisotrope Temperaturfaktoren in der Form  $T = \exp[-2\pi^2(a^*U_{11}h + \dots + 2a^*b^*U_{12}hk)]$ . Isotroper Temperaturfaktor der Wasserstoffatome:  $U = 0.06 \text{ \AA}^2$

ATOM	X/A	Y/B	Z/C	ATOM	X/A	Y/B	Z/C
C 1	0.0018(3)	0.9899(5)	0.0893(4)	H 32	0.029(4)	1.123(6)	0.364(4)
C 2	0.1167(3)	1.2127(5)	0.1548(4)	H 41	0.250(4)	1.235(6)	0.530(5)
C 3	0.1240(4)	1.2365(6)	0.3188(4)	H 42	0.343(4)	1.374(7)	0.400(4)
C 4	0.2680(4)	1.2388(6)	0.4249(5)	H 51	0.422(4)	1.102(6)	0.472(4)
C 5	0.3225(4)	1.0716(6)	0.4023(5)	H 52	0.346(4)	1.100(6)	0.309(5)
C 6	0.2102(4)	0.8314(6)	0.4306(5)	H 61	0.265(4)	0.732(6)	0.427(4)
C 7	0.0526(4)	0.7522(6)	0.3317(4)	H 62	0.192(4)	0.823(6)	0.523(5)
C 8	0.0574(3)	0.8131(5)	0.1653(4)	H 71	-0.022(4)	0.784(6)	0.380(5)
C 9	-0.1639(3)	0.9213(5)	0.1244(3)	H 72	0.004(4)	0.621(6)	0.358(4)
C10	-0.2146(4)	1.0765(6)	0.1368(4)	H 81	0.007(4)	0.693(6)	0.109(5)
C11	-0.3645(4)	1.0152(7)	0.1636(5)	H 82	0.168(4)	0.879(6)	0.138(4)
C12	-0.4664(4)	0.7972(8)	0.1785(5)	H10	-0.150(4)	1.219(6)	0.120(4)
C13	-0.4198(4)	0.6416(7)	0.1675(5)	H11	-0.393(4)	1.145(6)	0.171(4)
C14	-0.2695(3)	0.7027(6)	0.1423(4)	H12	-0.573(4)	0.756(6)	0.198(4)
H 21	0.089(4)	1.333(6)	0.102(4)	H13	-0.476(4)	0.506(6)	0.189(5)
H 22	0.222(4)	1.254(6)	0.121(4)	H14	-0.244(4)	0.573(6)	0.132(4)
H 31	0.118(4)	1.371(6)	0.326(4)				

ATOM	U11	U22	U33	U23	U13	U12
C 1	0.027(1)	0.033(1)	0.027(2)	-0.011(1)	0.005(1)	0.010(1)
C 2	0.032(1)	0.033(2)	0.029(3)	-0.012(1)	0.003(1)	0.009(1)
C 3	0.042(2)	0.043(2)	0.035(3)	-0.013(2)	0.005(2)	0.020(1)
C 4	0.039(2)	0.053(2)	0.041(3)	-0.019(2)	0.002(2)	0.013(1)
C 5	0.036(2)	0.062(2)	0.048(3)	-0.011(2)	-0.001(2)	0.022(2)
C 6	0.057(2)	0.062(2)	0.028(3)	-0.009(2)	-0.001(2)	0.033(2)
C 7	0.041(2)	0.042(2)	0.045(3)	0.001(2)	0.010(2)	0.017(1)
C 8	0.038(2)	0.041(2)	0.032(3)	-0.006(2)	0.008(2)	0.018(1)
C 9	0.030(1)	0.046(2)	0.022(2)	-0.012(2)	0.003(1)	0.014(1)
C10	0.040(2)	0.055(2)	0.043(3)	-0.006(2)	0.009(2)	0.026(2)
C11	0.051(2)	0.093(3)	0.046(3)	-0.006(2)	0.009(2)	0.046(2)
C12	0.028(2)	0.100(3)	0.060(3)	-0.010(3)	0.009(2)	0.020(2)
C13	0.035(2)	0.072(2)	0.049(3)	-0.018(2)	0.011(2)	0.002(2)
C14	0.036(2)	0.049(2)	0.039(3)	-0.014(2)	0.007(2)	0.006(1)

\* Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 50666, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

- 1) XXIV. Mitteil.: *W. Bernlöhner, H.-D. Beckhaus, K. Peters, H. G. v. Schnering* und *C. Rüchardt*, Chem. Ber. **117**, 1013 (1984).
- 2) *H.-D. Beckhaus, J. Schoch* und *C. Rüchardt*, Chem. Ber. **109**, 1369 (1976).
- 3) <sup>3a)</sup> Für neue Zusammenfassungen in der Literatur siehe *M. P. Kozina, V. S. Mastryukov* und *E. M. Mil'viitskaya*, Russian Chem. Rev. **51**, 765 (1982); Uspekhi Khim. **51**, 1337 (1982); *V. G. Granik*, Russian Chem. Rev. **51**, 119 (1982); Uspekhi Khim. **51**, 207 (1982). – <sup>3b)</sup> *H.-J. Schneider, G. Schmidt* und *F. Thomas*, J. Am. Chem. Soc. **105**, 3556 (1983).
- 4) Zusammenfassungen: <sup>4a)</sup> *C. Rüchardt* und *H.-D. Beckhaus*, Angew. Chem. **92**, 417 (1980); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **19**, 429 (1980). – <sup>4b)</sup> *C. Rüchardt*, Top. Curr. Chem. **88**, 1 (1980). – <sup>4c)</sup> *C. Rüchardt*, Zh. Vsés. Khim. Obschest. **24**, 121 (1979) [Chem. Abstr. **91**, 4705 (1979)].
- 5) *G. Kratt, H.-D. Beckhaus, W. Bernlöhner* und *C. Rüchardt*, Thermochim. Acta **62**, 279 (1983).
- 6) <sup>6a)</sup> *N. L. Allinger*, J. Am. Chem. Soc. **99**, 8127 (1977). – <sup>6b)</sup> *N. L. Allinger* und *Y. H. Yuh*, QCPE Programm Nr. 395 (1980).
- 7) <sup>7a)</sup> *A. Klages*, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **35**, 2638 (1902). – <sup>7b)</sup> *G. Kratt, H.-D. Beckhaus, H. J. Lindner* und *C. Rüchardt*, Chem. Ber. **116**, 3235 (1983).
- 8) <sup>8a)</sup> *E. Breitmeier* und *G. Bauer*, <sup>13</sup>C-NMR-Spektroskopie, G. Thieme-Verlag, Stuttgart 1977. – <sup>8b)</sup> *H. Fritz, E. Logemann, G. Schill* und *T. Winkler*, Chem. Ber. **109**, 1258 (1976).
- 9) *R. Winker, H.-D. Beckhaus* und *C. Rüchardt*, Chem. Ber. **113**, 3456 (1980).
- 10) *G. Hellmann, S. Hellmann, H.-D. Beckhaus* und *C. Rüchardt*, Chem. Ber. **115**, 3364 (1982).
- 11) *T. Koenig* und *H. Fischer* in Free Radicals, 1. Aufl., Bd. 1, S. 157, Hrsg. *J. K. Kochi*, J. Wiley, New York 1973.
- 12) S. hierzu auch *G. Kratt, H.-D. Beckhaus* und *C. Rüchardt*, Chem. Ber. **117**, 1748 (1984).
- 13) *M. J. Gibian* und *R. C. Corley*, Chem. Rev. **73**, 441 (1973).
- 14) *E. Koch*, Angew. Chem. **95**, 185 (1983); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **22**, 225 (1983).
- 15) *S. Hellmann, H.-D. Beckhaus* und *C. Rüchardt*, Chem. Ber. **116**, 2238 (1983).
- 16) *H.-D. Beckhaus*, Chem. Ber. **116**, 86 (1983).
- 17) *P. v. R. Schleyer, J. E. Williams* und *K. R. Blanchard*, J. Am. Chem. Soc. **92**, 2377 (1970).
- 18) *H.-D. Beckhaus*, Publikation in Vorbereitung.
- 19) *W. Barbe, H.-D. Beckhaus* und *C. Rüchardt*, Chem. Ber. **116**, 1043 (1983).
- 20) *S. W. Benson*, Thermochemical Kinetics, 2. Aufl., S. 13, J. Wiley, New York 1976.
- 21) *O. Exner*, Progr. Phys. Org. Chem. **10**, 411 (1973).
- 22) Dissertation *W. Bernlöhner*, Universität Freiburg 1983; <sup>22a)</sup> S. 82; <sup>22b)</sup> S. 72, 90.
- 23) <sup>23a)</sup> *W. Bernlöhner, H.-D. Beckhaus* und *C. Rüchardt*, Chem. Ber. **117**, 1026 (1984). – <sup>23b)</sup> *H.-D. Beckhaus, M. A. Flamm* und *C. Rüchardt*, Tetrahedron Letters **23**, 1805 (1983).
- 24) Folgende Spannungsenthalpien<sup>17)</sup> (kcal/mol) wurden dabei verwendet: Cyclobutan (26.5), Cyclopentan (7.4), Cyclohexan (1.3), Cycloheptan (7.7) und Cyclooctan (11.5), abgeleitet aus  $\Delta H_f^\circ$ -Werten, die mit dem MM2-Kraftfeld<sup>6)</sup> errechnet wurden.
- 25) *K.-H. Eichin, H.-D. Beckhaus, S. Hellmann, H. Fritz, E. M. Peters, K. Peters, H.-G. v. Schnering* und *C. Rüchardt*, Chem. Ber. **116**, 1787 (1983).
- 26) Zu einem ähnlichen Ergebnis kommt man, wenn man die Restspannung aus der Spannung der Cycloalkanone gleicher Ringgröße ableitet<sup>22b)</sup> (vgl. Lit.<sup>3b)</sup>).
- 27) *F. Thomas* und *H.-J. Schneider*, Ann. Univ. Sarav. **16**, 53 (1981); *J. Dillen* und *H. J. Geise*, J. Chem. Phys. **70**, 425 (1979); *J. R. Brookeman* und *F. A. Rushworth*, J. Phys. Chem. **9**, 1043 (1976).
- 28) *H.-D. Beckhaus, C. Rüchardt* und *J. E. Anderson*, Tetrahedron **38**, 2299 (1982).
- 29) *M. S. Conradi, H. Zeldes* und *R. Livingston*, J. Phys. Chem. **83**, 2160 (1979).
- 30) *J. Bonnekessel* und *C. Rüchardt*, Chem. Ber. **106**, 2890 (1972).
- 31) *M. Makosza* und *B. Serafin*, Roczn. Chem. **40**, 1647 (1966) [Chem. Abstr. **66**, 94792 (1967)].
- 32) *Y. Amiel, A. Löffler* und *D. Ginsburg*, J. Am. Chem. Soc. **76**, 3625 (1954).
- 33) *A. C. Cope* und *A. A. D'Addico*, J. Am. Chem. Soc. **73**, 3419 (1951).
- 34) *J. I. Denisenko*, Z. Obsč. Chim. **9**, 1068 (1939) [Chem. Abstr. **33**, 8578 (1939)].
- 35) *G. M. Sheldrick*, SHELX-76 Programm zur Kristallstrukturbestimmung, University of Cambridge, 1976.