

Substituenteneffekte auf die C—C-Bindungsstärke, 8<sup>1)</sup>

## Standardbildungsenthalpien und Spannungsenthalpien von 1,1,2,2-Tetraethylethylenglykol-dimethylether und D,L-1,2-Dimethyl-1,2-diphenylethylenglykol-dimethylether

Barbara Dogan, Hans-Dieter Beckhaus, Hermann Birkhofer und Christoph Ruchardt\*

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

Eingegangen am 4. Dezember 1989

**Key Words:** Heats of combustion / Heats of sublimation / Methoxy group, steric demand of

### Effects of Substituents on the Strength of C—C Bonds, 8<sup>1)</sup>. — Heats of Formation and Strain of 1,1,2,2-Tetraethylethylene Glycol Dimethyl Ether and D,L-1,2-Dimethyl-1,2-diphenylethylene Glycol Dimethyl Ether

The heats of combustion of the title compounds **1** and **2** were measured calorimetrically with the result (kcal mol<sup>-1</sup>, s. d. in parentheses)  $\Delta H_c^\circ = -1880.1 (\pm 0.6)$  and  $-2373.3 (\pm 1.4)$ . The heat of vaporisation of **1**  $\Delta H_v = 14.3 (\pm 0.3)$  and the heat of sublimation of **2**  $\Delta H_{sub} = 27.2 (\pm 0.5)$  were derived from their temperature dependence of the vapor pressure. The latter were determined between 30 and 80°C using a flow method.

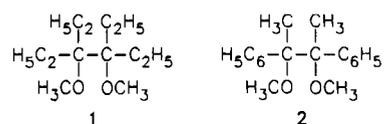
The resulting standard heats of formation  $\Delta H_f^\circ(g) = -122.4 (\pm 0.7)$  and  $-43.8 (\pm 1.5)$  for **1** and **2** correspond to a strain enthalpy ( $H_s$ ) of 15.9 and 8.0 kcal mol<sup>-1</sup>, respectively. The steric strain of the dimethoxyethanes **1** and **2** is about one fourth lower than the strain of the corresponding dimethylethanes **3** and **4** bearing the same substituents. Thus, a methoxy group causes less steric stress than a methyl group.

Mechanistische Studien der homolytischen C—C-Bindungsspaltung in unterschiedlich substituierten Ethanen<sup>2)</sup> belegen einen starken sterischen Effekt der Substituenten auf die thermische Stabilität der Ethane. Dabei steht die kinetische Stabilität der substituierten Ethane (d. h. ihre Zerfallsgeschwindigkeit) in direktem Zusammenhang mit ihrer aus der thermodynamischen Stabilität  $\Delta H_f^\circ(g)$  abgeleiteten Spannungsenthalpie  $H_s$ <sup>2)</sup>. Spannung entsteht durch sterische Abstoßung zwischen den Substituenten und ist abhängig von deren Form und Größe<sup>3)</sup>. Das Ausmaß der Spannung, auch erkennbar an der Verzerrung des Molekülgerüsts<sup>3)</sup>, wird bestimmt durch das Wechselspiel zwischen kovalenten und nicht-kovalenten Kräften, die in Kraftfeldrechnungen (molecular mechanics)<sup>4)</sup> quantitativ beschrieben werden. Hochverzweigte, gespannte Verbindungen sind ein wichtiger Testfall für das empirische Rechenverfahren<sup>5,6)</sup>.

Um den sterischen Einfluß von Methoxy-Substituenten auf die thermische Stabilität einer C—C-Bindung zu ermitteln<sup>1,7,8)</sup>, stellt sich die Aufgabe, die Spannungsenthalpie von Ethylenglykol-dimethylethern zu ermitteln. Das Kraftfeldverfahren für diesen Verbindungstyp (Lit.<sup>9–11)</sup>, s. a. Lit.<sup>7,8)</sup> bedarf jedoch der Überprüfung, um sicherzustellen, daß die nichtbindenden Wechselwirkungen von Methoxyresten richtig wiedergegeben werden.

Wir berichten hier über die Resultate thermochemischer Messungen an zwei ausgewählten Vertretern, dem Tetraalkyl-Derivat **1** und dem Diphenyl-Derivat **2** und über vergleichende Kraftfeldrechnungen. Das Ausmaß der von Methoxy-Gruppen ausgehenden abstoßenden Kräfte, die ihren sterischen Einfluß auf die Bindungsstärke bestimmen

und u. a. für die Konformationsanalyse wichtig sind<sup>3)</sup>, wird aus der Spannungsenthalpie dieser hochverzweigten Verbindungen abgeleitet.



### Synthesen und Meßverfahren

Das Tetraalkylderivat **1** wurde durch Methylierung des bekannten 1,1,2,2-Tetraethylethylenglykols<sup>12)</sup> hergestellt, das durch Pinakolsynthese aus 3-Pentanon erhalten wurde. Das Dimethoxydiphenylbutan **2** wurde durch Dimerisierung von Acetophenon-dimethylacetal mit Titan-tetrachlorid und LiAlH<sub>4</sub><sup>13)</sup> synthetisiert.

Zur Ermittlung von Verbrennungsenthalpien wurde in einem aneroiden isoperibolen Kalorimeter<sup>14)</sup> (Mikrokalorimeter) und **2** in einem isoperibolen Kalorimeter mit gerührtem Wasserbad<sup>15)</sup> (Makrokalorimeter) verbrannt. Beide Kalorimeter und die angewandte Arbeitsweise sind ausführlich beschrieben<sup>14,15)</sup>.

Die Sublimations- bzw. Verdampfungsenthalpien wurden wie in Lit.<sup>14)</sup> beschrieben nach der Überführungsmethode im gesättigten N<sub>2</sub>-Gasstrom bestimmt.

### Resultate und Diskussion

Die ermittelten Standardbildungsenthalpien der Ethylenglykolether **1** und **2** sind in der Tab. 1 aufgeführt. Nach dem

üblichen Verfahren wurde die Summe der spannungsfreien Gruppeninkremente<sup>6b,16)</sup> abgezogen, um die Spannungsenthalpie  $H_s$  zu erhalten.

Tab. 1. Thermochemische Daten der Ethylenglykolether **1** und **2** (kcal mol<sup>-1</sup>)

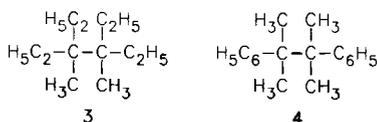
	$\Delta H_c$	$\Delta H_{v/sub}$	$\Delta H_f^{\ddagger}(g)$	MM 2 <sup>a)</sup>	$\Delta H_f(ber.)^b)$	$H_s^c)$
<b>1</b>	-1880.1 ± 0.6	14.3 ± 0.3	-122.4 ± 0.7	-119.1	-137.8	15.4 ± 0.7
<b>2</b>	-2373.3 ± 1.4	27.3 ± 0.5	-43.8 ± 1.5	-45.8	-53.2	9.4 ± 1.5

a) Rechenverfahren Lit.<sup>6a,11)</sup> - b) Gruppeninkremente (spannungsfrei) für Ether<sup>16)</sup>: C[O, Csp<sup>3</sup>, Csp<sup>3</sup>, Csp<sup>3</sup>] = -4.7; O[Csp<sup>3</sup>, Csp<sup>3</sup>] = -23.80, Alkyl- und Phenylgruppen s. Lit.<sup>6b)</sup>. - c)  $H_s = \Delta H_f^{\ddagger}(g) - \Delta H_f^{\ddagger}(ber.)$

Verglichen mit anderen sechsfach substituierten Ethanen<sup>2,3)</sup> ergeben sich nur recht kleine  $H_s$ -Werte; eine besonders starke Destabilisierung der C-C-Bindung in **1** und **2** infolge sterischer Spannung ist deshalb nicht zu erwarten<sup>2)</sup>.

Das Kraftfeldverfahren (MM 2<sup>6b,11)</sup>, s. Tab. 1) reproduziert die Bildungsenthalpien von **1** und **2** nicht mit der für andere Verbindungsklassen üblichen Genauigkeit.

Um den Beitrag der Methoxygruppen zur Spannungsenthalpie mit der von Alkylgruppen zu vergleichen, haben wir die  $H_s$ -Werte von analogen Kohlenwasserstoffen **3** bzw. **4** herangezogen. Diese unterscheiden sich von **1** und **2** durch Austausch der Methoxy- gegen Methylgruppen. **3** besitzt eine Spannungsenthalpie von 20.2 und **4** eine von 11.1 kcal mol<sup>-1</sup>. Die für **1** bzw. **2** deutlich (um ca. 1/4) niedrigeren  $H_s$ -Werte lassen erkennen, daß eine Methoxy-Gruppe einen geringeren sterischen Druck erzeugt als eine Methylgruppe. Nicht das Volumen, sondern die Form des Substituenten bestimmt das Ausmaß der Van-der-Waals-Abstoßung. Offenbar ist der kleinere Durchmesser des Sauerstoffatoms im Vergleich zum Durchmesser der Methylgruppe für die geringere Wechselwirkung der Methoxygruppe mit dem Restmolekül verantwortlich.



Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die Förderung dieser Arbeit und Fr. P. Fallner für experimentelle Mithilfe.

## Experimenteller Teil

Geräte: NMR-Spektrometer WM 250, Bruker. - Gaschromatographie: Perkin-Elmer F22 B (FID) mit gepackten Stahlsäulen und Carlo-Erba 4130 mit Glaspillarsäulen, alle mit Integratoren Hewlett-Packard 3390 A. - Differential-Scanning-Kalorimetrie: DSC-2C, Perkin-Elmer mit PC Olivetti M28.

3,4-Diethyl-3,4-hexandiol: 32.0 g (1.20 mol) Aluminiumpulver wurden in 250 ml absol. Benzol aufgeschlämmt und 180 g (2.09 mol) Diethylketon sowie 10.0 g (0.040 mol) HgCl<sub>2</sub> zugegeben. Die Mi-

schung wurde 14 h unter Rückfluß erhitzt, danach wurden 0.25 l Wasser zugegeben, und eine weitere Stunde wurde zum Sieden erhitzt. Nach Abkühlen wurde vom Niederschlag abgesaugt und dieser mit je 150 ml Ether dreimal extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit Magnesiumsulfat getrocknet und vom Lösungsmittel unter Normaldruck befreit. Der gelbliche ölige Rückstand wurde i. Vak. fraktioniert destilliert. Ausb. 131 g (36%), Sdp. 117°C/18 Torr, Schmp. 28°C (Lit.<sup>12)</sup> 27–28°C). - <sup>1</sup>H-NMR (90 MHz, CCl<sub>4</sub>, TMS): δ = 0.73 (t; 12H, CH<sub>3</sub>), 1.40 (q; 8H, CH<sub>2</sub>), 2.47 (s; 2H, OH).

3,4-Diethyl-3,4-dimethoxyhexan (**1**): 3.0 g (0.13 mol) Natriumhydrid wurden unter N<sub>2</sub> in 80 ml absol. THF suspendiert und unter Rühren auf 45–50°C erwärmt. Danach wurden 10 ml (0.14 mol) Methyljodid zugegeben. Innerhalb von ca. 30 min wurde anschließend die Lösung von 5.0 g (0.030 mol) 3,4-Diethyl-3,4-hexandiol in 10 ml absol. THF zugetropft. Nach ca. 14stdg. Rühren bei 50°C wurden 30 ml Wasser zugesetzt, worin sich das vorher ausgefallene Natriumiodid auflöste. Die organische Phase wurde abgetrennt, mit ges. Natriumchloridlösung und dann mit wenig Wasser gewaschen und mit Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Abdampfen des Lösungsmittels blieb ein gelbliches Öl zurück, das im Ölpumpenvak. über eine Vigreuxkolonne (ca. 20 cm) fraktioniert destilliert wurde. Ausb. 3.2 g (62%), Sdp. 65°C/0.4 Torr. Durch wiederholte sorgfältige Destillation an einer Drehbandkolonne (1 m) wurde eine Probe von **1** erhalten, die nach GC ≥ 99.9% rein war. GC-Bedingungen: Kapillarsäule SE 30, 25 m, 170°C Ofentemperatur, 240°C Injektortemperatur, R<sub>t</sub> = 3.7 min. - <sup>1</sup>H-NMR (90 MHz, CCl<sub>4</sub>, TMS): δ = 0.88 (t; 12H, CH<sub>3</sub>), 1.63 (q; 8H, CH<sub>2</sub>), 3.10 (s; 6H, OCH<sub>3</sub>).

C<sub>12</sub>H<sub>26</sub>O<sub>2</sub> (202.3) Ber. C 71.30 H 12.87 Gef. C 71.67 H 12.82

D,L-2,3-Dimethoxy-2,3-diphenylbutan (**2**): Zu 300 ml absol. THF wurden unter Argonschutz innerhalb von 30 min 25.0 g (0.13 mol) käufliches TiCl<sub>4</sub> (im Wasserstrahlvak. unter Argon frisch destilliert) getropft, wobei sich die Reaktionslösung über rot nach gelb verfärbte. Die Zugabe von 4.9 g (0.13 mol) LiAlH<sub>4</sub>, das in 200 ml absol. THF suspendiert war, erfolgte ebenfalls innerhalb von 30 min, was zu einem erneuten Farbumschlag von gelb über grün und braun nach schwarz führte. Diese schwarze Suspension wurde nun 30 min bei 20°C gerührt. Anschließend wurden 15.0 g (0.090 mol) Acetophenon-dimethylacetal, gelöst in 100 ml absol. THF, innerhalb von ca. 30 min zugetropft. Danach wurde die Reaktionsmischung 20 h bei 20°C gerührt und schließlich mit ca. 300 ml einer 10proz. Kaliumcarbonatlösung versetzt. Der schwarze Niederschlag wurde abfiltriert und das Filtrat viermal mit Ether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit ges. Natriumchloridlösung gewaschen und mit Natriumsulfat getrocknet. Nach Abdampfen des Lösungsmittels im Rotationsverdampfer blieb ein weißer Feststoff zurück. Dieser wurde in ca. 300 ml absol. Ethanol unter Rückfluß gelöst und bei 20°C wieder zum Auskristallisieren gebracht. Nach Abfiltrieren der farblosen Kristalle wurde das Filtrat auf ca. 1/3 eingengt, worauf bei 20°C weitere Kristalle erhalten wurden. Die vereinigten Kristallisate wurden dann aus absol. Petrolether (30–50°C) umkristallisiert. Ausb. 4.2 g meso-2,3-Dimethoxy-2,3-diphenylbutan, Schmp. 168–170°C (Lit.<sup>13)</sup> 171–173°C). - GC-Bedingungen: Stahlsäule SE 30 1%, 2 m, 160°C Ofentemperatur, 200°C Injektortemperatur, R<sub>t</sub> = 8.5 min. - <sup>1</sup>H-NMR (90 MHz, CCl<sub>4</sub>, TMS): δ = 1.30 (s; 6H, CH<sub>3</sub>), 2.90 (s; 6H, OCH<sub>3</sub>), 7.10 (m; 5H, ArH).

Die Mutterlauge der ethanolischen Lösung wurde noch zweimal auf ca. 1/3 eingengt. Dann ließ man bei ca. -5°C kristallisieren. Die Kristalle wurden aus absol. Petrolether (30–50°C) umkristallisiert. Ausb. 3.5 g D,L-2,3-Dimethoxy-2,3-diphenylbutan (**2**), Schmp. 109–110°C. Durch dreimaliges Umkristallisieren aus de-

Tab. 2. Resultate der Verbrennungsexperimente von 3,4-Diethyl-3,4-dimethoxyhexan (1)

Messung:	1 <sup>d)</sup>	2 <sup>d)</sup>	3 <sup>d)</sup>	4 <sup>d)</sup>	5 <sup>d)</sup>	6 <sup>d)</sup>	7 <sup>d)</sup>	8 <sup>d)</sup>
m(1)/g	0.024936	0.034355	0.031201	0.030383	0.033179	0.030773	0.029235	0.030163
m(Mylar)/g	0.012884	0.013085	0.010700	0.010632	0.009254	0.009346	0.014564	0.011814
m(Faden)/g	0.000497	0.000461	0.000498	0.000514	0.000551	0.000565	0.000610	0.000540
$\Delta t_c/K^a)$	0.89738	1.15994	1.03576	1.01210	1.06681	1.00209	1.05127	1.03212
$\epsilon(\text{calor})(-\Delta t_c)/\text{cal}$	-303.26	-391.98	-350.02	-342.03	-360.51	-338.64	-352.73	-346.31
$\epsilon(\text{cont})(-\Delta t_c)/\text{cal}^b)$	-0.56	-0.73	-0.65	-0.64	-0.67	-0.63	-0.69	-0.68
$E(\text{korrr.})/\text{cal}^c)$	0.13	0.16	0.14	0.14	0.14	0.13	0.15	0.14
$-\Delta u_c(\text{Mylar})/\text{cal}$	70.27	71.55	58.51	58.13	50.16	50.96	79.50	64.49
$-\Delta u_c(\text{Faden})/\text{cal}$	2.01	1.87	2.02	2.08	2.23	2.29	2.47	2.19
$\Delta u_c(1)/\text{cal g}^{-1}$	-9265.6	-9278.8	-9283.2	-9279.7	-9278.4	-9278.3	-9267.8	-9276.7
$\Delta H_c^\circ(1)/\text{kcal mol}^{-1}$	-1877.95	-1880.62	-1881.52	-1880.81	-1880.54	-1880.51	-1878.40	-1880.19
$\Delta H_f^\circ(1)/\text{kcal mol}^{-1}$	-138.76	-136.08	-135.19	-135.90	-136.17	-136.19	-138.31	-136.51

<sup>a)</sup> Bezeichnung der Größen nach Lit.<sup>17)</sup>,  $\Delta t_c = t_f - t_i + \Delta t_{\text{korrr.}}$  — <sup>b)</sup>  $\epsilon(\text{cont})(-\Delta t_c) = \epsilon(\text{cont})(t_i - 25^\circ\text{C}) + \epsilon(\text{cont})(25^\circ\text{C} - t_f + \Delta t_{\text{korrr.}})$ . — <sup>c)</sup> Summe der Posten 81–85, 87–90, 93–94 in Lit.<sup>17a)</sup>. — <sup>d)</sup>  $t_h = 25^\circ\text{C}$ ;  $V(\text{Bombe}) = 0.0445 \text{ l}$ ;  $p^i(\text{Gas}) = 30.00 \text{ atm}$  (30.40 bar);  $m^i(\text{H}_2\text{O}) = 0.23 \text{ g}$ ;  $E_{\text{zünd.}} = 0.36 \text{ cal}$ ;  $t_i = 23.69\text{--}23.95^\circ\text{C}$ ;  $m(\text{Platin}) = 2.194 \text{ g}$ ;  $\epsilon(\text{calor}) = 337.936 \pm 0.076 \text{ cal K}^{-1}$ .

Tab. 3. Resultate der Verbrennungsexperimente von D,L-2,3-Dimethoxy-2,3-diphenylbutan (2)

Messung:	1 <sup>d)</sup>	2 <sup>d)</sup>	3 <sup>d)</sup>	4 <sup>d)</sup>	5 <sup>d)</sup>	6 <sup>d)</sup>	7 <sup>e)</sup>	8 <sup>e)</sup>
m(2)/g	0.402992	0.425844	0.420780	0.402779	0.403510	0.413118	0.066965	0.060976
m(Öl)/g	0.029833	0.028985	0.059721	0.021386	0.023751	0.026913	0.009576	0.007112
m(Faden)/g	0.000347	0.000435	0.000442	0.000484	0.000616	0.000409	0.000353	0.000514
$\Delta t_c/K^a)$	1.73538	1.82237	1.95916	1.69664	1.71169	1.76497	2.16691	1.91758
$\epsilon(\text{calor})(-\Delta t_c)/\text{cal}$	-3854.09	-4047.29	-4351.08	-3768.06	-3801.47	-3919.81	-692.46	-612.78
$\epsilon(\text{cont})(-\Delta t_c)/\text{cal}^b)$	-6.33	-6.73	-7.29	-6.27	-6.29	-6.46	-1.33	-1.17
$E(\text{korrr.})/\text{cal}^c)$	1.87	1.98	2.07	1.84	1.85	1.91	0.35	0.31
$-\Delta u_c(\text{Öl})/\text{cal}$	327.42	318.12	655.44	234.71	260.67	295.37	105.09	78.05
$-\Delta u_c(\text{Faden})/\text{cal}$	1.41	1.76	1.79	1.96	2.50	1.66	1.43	2.08
$\Delta u_c(2)/\text{cal/g}^{-1}$	-8757.5	-8762.9	-8789.7	-8777.3	-8778.5	-8779.1	-8759.2	-8743.5
$\Delta H_c^\circ(2)/\text{kcal mol}^{-1}$	-2370.31	-2371.78	-2379.03	-2375.65	2375.99	-2376.15	-2370.78	-2366.51
$\Delta H_f^\circ(2)/\text{kcal mol}^{-1}$	-74.08	-72.60	-65.36	-68.73	-68.39	-68.23	-73.60	-77.87

<sup>a)</sup> <sup>c)</sup> S. Tab. 2. — <sup>d)</sup>  $t_h = 25^\circ\text{C}$ ;  $V(\text{Bombe}) = 0.3004 \text{ l}$ ;  $p^i(\text{Gas}) = 30.00 \text{ atm}$  (30.40 bar);  $m^i(\text{H}_2\text{O}) = 1.00 \text{ g}$ ;  $E_{\text{zünd.}} = 0.52 \text{ cal}$ ;  $t_i = 23.01\text{--}23.51$ ;  $m(\text{Platin}) = 12.774 \text{ g}$ ;  $\epsilon(\text{calor}) = 2220.89 \pm 0.10 \text{ cal K}^{-1}$ . — <sup>e)</sup> S. Tab. 1, Fußnote<sup>d)</sup>, aber:  $t_i = 23.24$  und  $23.26$ ;  $m_i(\text{Platin}) = 2.192 \text{ g}$ ;  $\epsilon(\text{calor}) = 319.56 \pm 0.14 \text{ cal K}^{-1}$ .

Tab. 4. Dichten, spezifische Wärmen und Ausdehnungskoeffizienten von 1 und 2

	$d$ [g <sup>-1</sup> ]	$c_p(25^\circ\text{C})^a)$ [cal K <sup>-1</sup> g <sup>-1</sup> ]	$dV/dT^b)$ [mm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> ]
1	0.905 <sup>c)</sup>	0.438	1.0
2	1.162 <sup>d)</sup>	0.321	0.1

<sup>a)</sup> Aus je drei DSC-Messungen ( $\pm 0.002 \text{ cal K}^{-1} \text{ g}^{-1}$ ). — <sup>b)</sup> Geschätzt. — <sup>c)</sup> Schwebemethode. — <sup>d)</sup> Pyknometer.

stilliertem *n*-Heptan unter Ausschluß von Schliffett und anschließendes Trocknen bei 0.01 Torr mit P<sub>4</sub>O<sub>10</sub> wurde 2 in hoher Reinheit erhalten (nach GC  $\geq 99.99\%$ ). GC-Bedingungen: 160°C Ofentemperatur, 200°C Injektortemperatur, R<sub>t</sub> = 6.8 min. — <sup>1</sup>H-NMR (90 MHz, CCl<sub>4</sub>, TMS):  $\delta = 1.60$  (s; 6H, CH<sub>3</sub>), 3.00 (s; 6H, OCH<sub>3</sub>), 6.80–6.40 (m; 5H, ArH).

**Bestimmung der Verbrennungsenthalpien von 1 und 2:** 1 wurde in kleine Tütchen aus Mylar-Folie, über deren Form und Handha-

bung in Lit.<sup>14)</sup> berichtet wird, verbrannt. Die saubere Substanz erwies sich als extrem hygroskopisch, erkennbar an der Gewichtszunahme an der Luft, und konnte nur unter Schutzgas (N<sub>2</sub>) wasserfrei in Folie eingeschweißt werden (Resultate in Tab. 2, Spalten 7 und 8). Eine unabhängig synthetisierte und gereinigte Probe von geringerer Reinheit (nach GC  $\geq 99.7\%$ ) zeigte an der Luft keine Gewichtszunahme und ergab die gleichen Brennwerte (Tab. 2, Spalten 1–6), die mit zur Auswertung herangezogen wurden. — 2 wurde vor der Verbrennung in einem evakuierten Preßwerkzeug (Durchmesser 13 mm) mit 8 t zu einer Tablette gepreßt. Ergebnisse enthält Tab. 3.

Zur Berechnung der Auftriebskorrektur und des isothermen Bombenprozesses sowie zur Reduktion der Daten auf Standardbedingungen nach dem üblichen Verfahren<sup>17)</sup> wurde die in Tab. 4 enthaltenen Hilfsgrößen bestimmt. Die spezifischen Wärmen ( $c_p$ ) wurden mit dem Differential-Scanning-Kalorimeter bestimmt.

**Bestimmung der Sublimations- und Verdampfungs-Enthalpien von 1 und 2:** Die auf Glasperlen aufgebracht Substanzen wurden in einem U-Rohr thermostatisiert, ein langsam durchfließender Strom

Tab. 5. Resultate der Substanzüberführungen zur Bestimmung der Verdampfungsenthalpie für 3,4-Diethyl-3,4-dimethoxyhexan (1)

Temp. [°C]	Überführte Substanz <sup>a)</sup> [mg l <sup>-1</sup> ]	<i>p</i> [mTorr]	Kondens.-Temp. [°C]
29.2	1.200	115.5	-5.9
33.8	1.849	175.1	-6.1
39.0	2.399	225.9	-5.7
44.3	3.770	352.0	-5.6
48.9	5.391	500.9	-6.0
53.9	7.563	700.8	-5.8
59.1	10.703	989.6	-5.8

<sup>a)</sup> In N<sub>2</sub>-Gasstrom mit Flow = 0.534 l/h; gaschromatographische Bestimmung (SE 30, 15%, 2 m, 190°C Ofen) über zugesetzten Standard (Dodecan in Dichlormethan).

Tab. 6. Resultate der Substanzüberführungen zur Bestimmung der Sublimationsenthalpie für D,L-2,3-Dimethoxy-2,3-diphenylbutan (2)

Temp. [°C]	Überführte Substanz <sup>a)</sup> [mg l <sup>-1</sup> ]	<i>p</i> [mTorr]	Kondens.-Temp. [°C]
49.5	16.74	1.15	-5
55.3	36.87	2.50	-5
60.2	71.63	4.93	-5
67.4	147.5	10.15	-5
72.8	312.3	21.49	-5
75.7	438.8	30.20	-5
81.8	778.9	53.60	-5

<sup>a)</sup> Im N<sub>2</sub>-Strom mit Flow = 2.0 l/h; gravimetrische Bestimmung des Kondensats (10–30 mg, Fehler ± 5 · 10<sup>-2</sup> mg).

von Reinstickstoff damit gesättigt und durch ein zweites, gekühltes U-Rohr geleitet, worin 1 bzw. 2 kondensierte. Die Menge an Kondensat wurde entweder gravimetrisch durch Auswaage auf einer Analysenwaage oder gaschromatographisch mit zugesetztem Standard ermittelt. Der Restdampfdruck bei der Kondensationstemperatur

wurde in einem iterativen Rechenverfahren<sup>14)</sup> ermittelt und bei der Auswertung berücksichtigt. Die Tabellen 5 und 6 enthalten die Ergebnisse der einzelnen Messungen, die errechneten  $\Delta H_{\text{sub}}$ - und  $\Delta H_{\text{v}}$ -Daten finden sich in Tab. 1.

#### CAS-Registry-Nummern

1: 125379-19-3 / D,L-2: 41047-48-7 / meso-2: 41047-42-1 / Diethylketon: 96-22-0 / 3,4-Diethyl-3,4-hexandiol: 6931-71-1 / Acetophenon-dimethylacetal: 4316-35-2

- <sup>1)</sup> 7. Mitteilung: H. Birkhofer, H.-D. Beckhaus, C. Rüchardt in *Substituent Effects in Radical Chemistry* (H. G. Viehe, Z. Janousek, R. Merényi, Eds.), NATO ASI Series, Series C, Bd. 189, S. 199, D. Reidel Publ. Corp., Dordrecht 1986.
- <sup>2)</sup> C. Rüchardt, H.-D. Beckhaus, *Top. Curr. Chem.* **130** (1986) 1.
- <sup>3)</sup> C. Rüchardt, H.-D. Beckhaus, *Angew. Chem.* **97** (1985) 531; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **24** (1985) 529.
- <sup>4)</sup> U. Burkert, N. L. Allinger, *Molecular Mechanics*, ACS Monograph 177, Washington, D. C., 1982.
- <sup>5)</sup> M. A. Flamm-ter Meer, H.-D. Beckhaus, C. Rüchardt, *Thermochim. Acta* **80** (1984) 81.
- <sup>6)</sup> <sup>6a)</sup> N. L. Allinger, *J. Am. Chem. Soc.* **99** (1977) 8127. — <sup>6b)</sup> H.-D. Beckhaus, *Chem. Ber.* **116** (1983) 86.
- <sup>7)</sup> H. Birkhofer, H.-D. Beckhaus, C. Rüchardt, *Tetrahedron Lett.* **1983**, 185.
- <sup>8)</sup> M. Zamkanej, H. J. Kaiser, H. Birkhofer, H.-D. Beckhaus, C. Rüchardt, *Chem. Ber.* **116** (1983) 3216.
- <sup>9)</sup> N. L. Allinger, D. Y. Chung, *J. Am. Chem. Soc.* **98** (1976) 6798.
- <sup>10)</sup> U. Burkert, *Tetrahedron* **35** (1979) 1945.
- <sup>11)</sup> H. Dodziuk, H. von Voithenberg, N. L. Allinger, *Tetrahedron* **38** (1982) 2811.
- <sup>12)</sup> P. Depovere, R. Davis, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1968**, 2470.
- <sup>13)</sup> H. Ishikova, T. Mukaiyama, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **51** (1978) 2059.
- <sup>14)</sup> H.-D. Beckhaus, C. Rüchardt, M. Smisek, *Thermochim. Acta* **79** (1984) 149.
- <sup>15)</sup> <sup>15a)</sup> G. Kratt, H.-D. Beckhaus, W. Bernlöhr, C. Rüchardt, *Thermochim. Acta* **62** (1983) 279. — <sup>15b)</sup> H.-D. Beckhaus, G. Kratt, K. Lay, J. Geiselmann, C. Rüchardt, B. Kitschke, H. J. Lindner, *Chem. Ber.* **113** (1980) 3441.
- <sup>16)</sup> H.-D. Beckhaus, S. Verevkin, B. Dogan, J. Hädrich, C. Rüchardt, *Angew. Chem.*, im Druck.
- <sup>17)</sup> <sup>17a)</sup> W. N. Hubbard, D. W. Scott, G. Weddington in *Experimental Thermochemistry* (F. D. Rossini, Ed.), S. 75, Interscience, New York 1956. — <sup>17b)</sup> M. Månsson, W. N. Hubbard in *Combustion Calorimetry* (S. Sunner, M. Månsson, Eds.), S. 79, Pergamon Press, Oxford 1979.

[394/89]