

Substituenteneffekte auf die C–C-Bindungsstärke, 14^[1]

Kinetische und thermodynamische Stabilität von 2,3-Bis(dialkylamino)-1,4-diketonen – Stabilisierungsenergie capto-dativ substituierter α -Dialkylamino- α -Carbonylalkyl-Radikale[☆]

Frank Welle, Sergej P. Verevkin, Manfred Keller, Hans-Dieter Beckhaus und Christoph Rüchardt*

Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität Freiburg,
Albertstraße 21, D-79104 Freiburg i. Br.

Eingegangen am 21. Oktober 1993

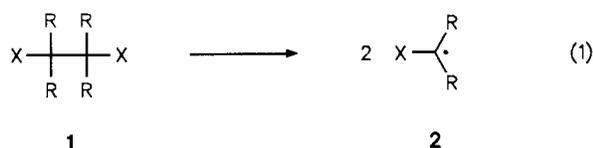
Key Words: C–C Bond cleavage, kinetics of / Heats of formation / Radicals, stability of / Capto-dative effect / Geminal substituents, energetic interaction of

Substituent Effects on the Strength of C–C Bonds, 14^[1]. – Kinetic and Thermodynamic Stability of 2,3-Bis(dialkylamino)-1,4-diketones – Energy of Stabilization of α -Dialkylamino α -Carbonylalkyl Radicals with Capto-dative Substituents[☆]

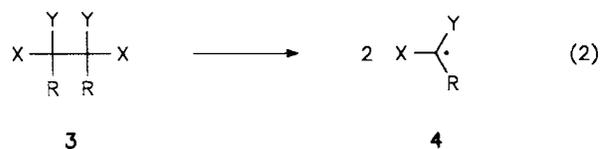
The equilibrium constants and rate constants for the dissociation of the 2,3-bis(dialkylamino)-1,4-diketone diastereomers *meso*- and *DL*-**7a** and **7b** were measured over a temperature range of 40°C. From the enthalpies of dissociation ΔH_{Diss} and enthalpies of activation ΔH^\ddagger and the strain enthalpies of **7** the bond dissociation enthalpies BDE(C–C) of **7** were determined. By comparison with the dissociation enthalpies of C_t–C_t alkanes^[2] the change of these BDEs(C–C) by the capto-dative substitution was determined to be 85.4 kJ mol⁻¹ (20.4 kcal mol⁻¹). The heats of formation $\Delta H_f^\circ(g)$ of a series of amino ketones **8** were determined from their heats of combustion and their heats of evaporation. From the $\Delta H_f^\circ(g)$ values in combination with MM2 calculations of their strain en-

thalpies strain-free increments CH_n[N,CO,C_{2-n}] with *n* = 0, 1, 2 were derived and geminal interaction enthalpies in the ground states were obtained thereof. The radical stabilization enthalpy RSE of **6** was deduced from the $\Delta\text{BDE}(\text{C–C})$ values and the ground state effect to be 73.6 kJ mol⁻¹ (17.6 kcal mol⁻¹). From these data and the radical stabilization enthalpies RSE of α -aminoalkyl radicals (4.2 kJ mol⁻¹) and α -carbonyl radicals (28.9 kJ mol⁻¹) a *synergetic* radical stabilization enthalpy of 40.5 kJ mol⁻¹ (9.7 kcal mol⁻¹) is deduced. This number combines "extra" resonance stabilization and general inductive or anomeric geminal substituent interaction in the radicals. The crystal structure of *meso*-**7a** has been determined by X-ray diffraction methods.

In dieser Publikationsreihe^[1] haben wir durch kinetische Messungen und Gleichgewichtsmessungen der Spaltung von C–C-Bindungen in Kombination mit thermochemischen Messungen und Kraftfeldrechnungen den sterischen Effekt von Gruppen R und Substituenten X und den radikalstabilisierenden Effekt zahlreicher Substituenten X quantitativ und zahlenmäßig erfaßt^[2]. Aus der Korrelation von ΔG^\ddagger , ΔH^\ddagger oder ΔH_{Diss} der Reaktion (1) mit den Spannungsenthalpien H_S von **1** oder der Änderung der Spannungsenthalpien D_S im Dissoziationsprozeß und Extrapolation von ΔH^\ddagger auf $D_S = 0$ (bzw. $H_S = 0$) konnten von sterischen Effekten unabhängige Bindungsdissoziationsenergien (BDE) von C–C-Bindungen mit typischem Substitutionsmuster wie z.B. in **1** bestimmt werden. Vergleicht man diese BDE's mit denen der Kohlenwasserstoffe **1** (X = CH₃), so erhält man aus der Differenz eine quantitative Aussage über den radikalstabilisierenden Einfluß von Substituenten X in **2**. Auf diesem Wege wurden Radikalstabilisierungsenergien (RSE) für zahlreiche Substituenten erhalten^[1,2].

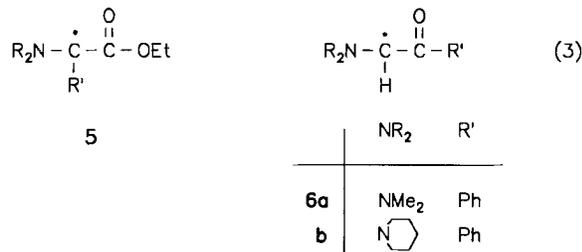


Versucht man auf demselben Weg RSE's geminal disubstituierter Radikale **4** zu bestimmen, z.B. zur Ermittlung des capto-dativen Substituenteneffektes^[1,3] in **4**, so tritt die zusätzliche Komplikation möglicher anomerer^[4] oder geminal destabilisierender^[5] Wechselwirkungen auf, die im Grundzustand **3** und im Radikal **4** unterschiedlich sein können. Dies wurde bei der Thermolyse der Acetale **3** (R = C₆H₅, X = Y = CH₃O) sehr deutlich erkannt^[4]. Während der anomere Effekt im Grundzustand durch thermochemische Messungen der Bildungsenthalpien bestimmt werden kann^[4,5], ist seine Wirkung im Radikal **4** nur als Teil der Radikalstabilisierungsenergie RSE erfaßbar. RSE's geminal disubstituierter Radikale können deshalb nicht mit Resonanzenergien gleichgesetzt werden. Dies wird bei der Diskussion des capto-dativen Effektes^[3] meist nicht berücksichtigt.



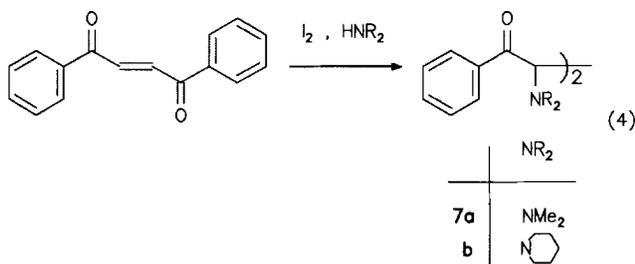
Nachdem wir jüngst erste Resultate zur capto-dativen Stabilisierung von α -Amino- α -(ethoxycarbonyl)alkyl-Radi-

kalen **5** berichten konnten und dabei erstmals auf thermochemischer Basis eine synergetische, d. h. über die erwartete additive Wirkung hinausgehende, Stabilisierungsenergie von 28.0 kJ mol^{-1} ($6.7 \text{ kcal mol}^{-1}$) bestimmen konnten^[1], wenden wir uns in dieser Arbeit sekundären α -Amino- α -carbonylalkyl-Radikalen **6** zu.



Synthesen

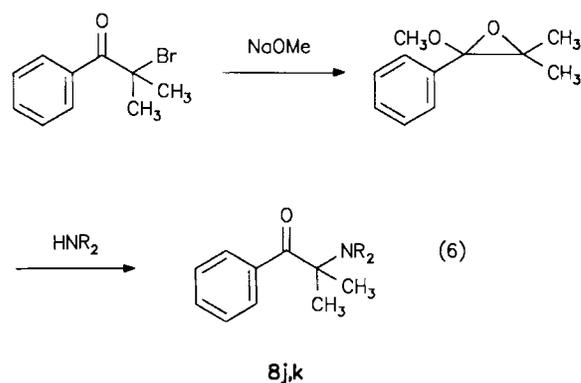
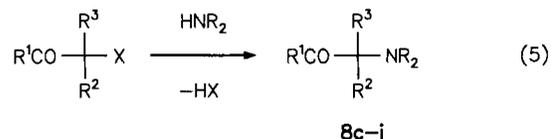
Als Modellverbindungen wählten wir die Aminoketone **7**, deren Synthesen nach Lit.^[6] aus *trans*-1,2-Dibenzoyl-ethen gelangen (4).



Bei der Synthese konnte nur ein Diastereomer isoliert werden, das nach Kristallstrukturanalyse von **7a** *meso*-Konfiguration besitzt. Durch thermische Isomerisierung wurde die *meso*-Form in ein Diastereomeregemisch übergeführt, aus welchem durch Kristallisation das DL-Diastereomer erhalten wurde. Diese Isomerisierung wurde auch kinetisch verfolgt (s.u.). Beide Diastereomere konnten im ¹H-NMR-Spektrum unterschieden werden, da das Singulettsignal der *N*-Methylprotonen des DL-Diastereomeren DL-**7a** gegenüber *meso*-**7a** um 0.24 ppm tieffeldverschoben ist, wohl aufgrund von Anisotropieeffekten des Phenylrings.

Für die thermochemischen Messungen sowie als Vergleichsproben wurden die entsprechenden einfachen α -Aminoketone **8a–k** verwendet. Die Substanzen **8a** und **8b** waren kommerziell erhältlich. Die α -Aminoketone **8c–i** wur-

den durch Umsetzung der α -Halogenketone mit den jeweiligen sekundären Aminen dargestellt (5).



$\text{R}'\text{CO}-\overset{\text{R}^3}{\underset{\text{R}^2}{\text{C}}}-\text{NR}_2$ 8	R ¹	R ²	R ³	NR ₂
8a	Me	H	H	NMe ₂
8b	Me	H	H	NEt ₂
8c	Ph	H	H	NMe ₂
8d	Ph	H	H	NEt ₂
8e	Ph	Me	H	NMe ₂
8f	Ph	Me	H	
8g	Ph	Me	H	NEt ₂
8h	Ph	Ph	H	NMe ₂
8i	Ph	Ph	H	
8j	Ph	Me	Me	NMe ₂
8k	Ph	Me	Me	

Die sterisch anspruchsvolleren Aminoketone **8j** und **8k** wurden durch Umsetzung der sekundären Amine nach Lit.^[7] mit 2,2-Dimethyl-3-methoxy-3-phenyloxiran, das aus α -Bromisobutyrophenon und Natriummethanolat zugänglich ist, hergestellt (6).

Hochreine Proben von **8a–k** für thermochemische Messungen wurden durch Destillation oder Umkristallisation erhalten. Im Gaschromatogramm ließen sich keine Verunreinigungen $>0.01\%$ nachweisen. Bei **8i** wurde die Reinheit zusätzlich durch DSC-Messungen des Schmelzpunktes^[8] überprüft und bestätigt.

Thermische Dissoziation

Erwärmt man *meso*-**7a** in Diphenylether bis zu 140°C , so läßt sich ein ESR-Spektrum aufzeichnen, das dem Radikal **6a** zugeordnet werden kann (Abb. 1).

Das Signal wird bei Erhöhen der Temperatur intensiver und erscheint nach dem Abkühlen in der gleichen Intensität wie vor dem Erwärmen. Oberhalb etwa 150°C nimmt die Signalintensität schnell ab. Wir haben die Temperaturab-

hängigkeit (<130°C) der Signalintensität dazu benutzt, die Dissoziationsparameter der homolytischen Spaltung von **7a** in Diphenylether und Benzonitril zu bestimmen. Hierzu wurden in beiden Lösungsmitteln die absoluten Radikalkonzentrationen bei verschiedenen Temperaturen bestimmt. Aus der Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtskonstanten K (siehe Tab. 7) wurden die in Tab. 1 gezeigten Dissoziationsparameter berechnet.

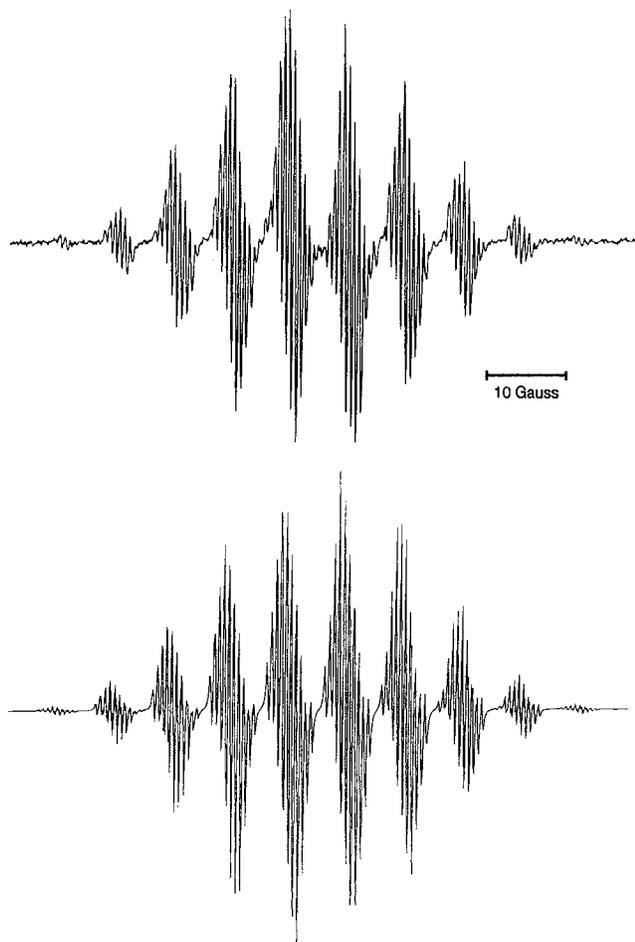


Abb. 1. Oben: gemessenes ESR-Spektrum von **6a** in Diphenylether bei 140°C ($g = 2.004$), unten: Computersimulation mit folgenden Kopplungskonstanten (in Gauss): $\alpha H_u = 8.5$, $\alpha N = 7.3$, $\alpha H(CH_3) = 7.3$, $\alpha H_{ortho} = 1.2$, $\alpha H_{meta} = 0.67$, $\alpha H_{para} = 0.9$

Tab. 1. Dissoziationsparameter der Thermolyse von **7a** aus ESR-Gleichgewichtsmessungen in Diphenylether und Benzonitril

	Lösungsmittel Temperaturbereich	$\Delta H_{Diss}^{[a]}$	$\Delta S_{Diss}^{[b]}$	$\Delta G_{Diss}^{300[c]}$
7a ^[d]	Diphenylether 71–124 °C	103.3 ± 1.3 (24.7 ± 0.3)	92.5 ± 3.3 (22.1 ± 0.8)	50.2 ± 1.3 (12.0 ± 0.3)
7a ^[d]	Benzonitril 71–103 °C	102.9 ± 1.7 (24.6 ± 0.4)	97.9 ± 4.6 (23.4 ± 1.1)	46.9 ± 1.7 (11.2 ± 0.4)

^[a] In kJ mol⁻¹ (kcal mol⁻¹). – ^[b] In J mol⁻¹ K⁻¹ (cal mol⁻¹ K⁻¹). – ^[c] Extrapoliert auf 300°C in kJ mol⁻¹ (kcal mol⁻¹). – ^[d] *meso*/DL-Gemisch.

Aus den Ergebnissen ist ersichtlich, daß die Polarität des Lösungsmittels einen geringen Einfluß auf den Dissozia-

tionsprozeß hat. Kontrollmessungen in dem hochpolaren Lösungsmittel *N*-Methylacetamid ergaben die gleichen ΔH_{Diss} -Werte ($\Delta H_{Diss} = 24 \pm 2$ kcal mol⁻¹). Dies steht im Widerspruch zu berechneten Werten von capto-dativ substituierten Radikalen^[9] und kinetischen Messungen, die von Koch^[10] an den ebenfalls capto-dativ substituierten 2-Oxomorpholin-Dimeren durchgeführt wurden.

Kinetische Messungen

Die Geschwindigkeiten der thermolytischen Dissoziation von **7** wurden in verschiedenen Lösungsmitteln unterschiedlicher Polarität gemessen. Aufgrund der thermischen Labilität der dimeren Verbindungen **7** konnten die Aktivierungsparameter nicht mit der üblichen GC-Methode^[11] bestimmt werden. Die Aktivierungsparameter wurden deshalb durch Abfang der Radikale **6** mit Hilfe eines stabilen Radikals (Galvinoxyl^[12], 1,1'-Diphenyl-2-picrylhydrazyl (DPPH)^[13]) bestimmt. Beobachtet wurde die Abnahme des im Unterschluß vorliegenden Radikalfängers (molares Verhältnis Dimer **7** zu Radikalfänger etwa 10:1). Die Abnahme folgte einer Kinetik pseudo-nullter Ordnung (siehe Tab. 8). Aus der Temperaturabhängigkeit des thermischen Zerfalls in einem Temperaturintervall von ca. 40°C wurden die in Tab. 2 aufgeführten Aktivierungsparameter bestimmt.

Die störungsfrei beim Erhitzen eintretende Gleichgewichtseinstellung zwischen *meso*- und DL-**7a** bei verschiedenen Temperaturen wurde ebenfalls dazu benutzt, die Aktivierungsparameter der homolytischen Dissoziation zu bestimmen. Hierzu wurden sauerstofffreie Proben von *meso*-**7a** definierte Zeiten erhitzt. Aus dem Integrationsverhältnis der Methylprotonen im ¹H-NMR-Spektrum wurde der Anteil an *meso*- und DL-**7a** bestimmt. Die für die Auswertung^[14] benötigten Gleichgewichtskonstanten $K_{meso/DL}$ (s.u.) sind durch Langzeitmessungen (mehr als acht Halbwertszeiten) zugänglich. Das Verhältnis zwischen *meso*- und DL-**7a** lag etwa bei 72% der DL-Verbindung im Gleichgewicht. Die Differenz der mit dem MM2-Kraftfeld berechneten Standardbildungsenthalpien bestätigen die Lage des Gleichgewichts zwischen *meso*- und DL-**7a**. Aus der Temperaturabhängigkeit der Einzelgeschwindigkeitskonstanten k_1 (Tab. 9) wurden die Aktivierungsparameter der Isomerisierung bestimmt (Tab. 2).

Aus Tab. 2 läßt sich entnehmen, daß polare Solvenzien die Aktivierungsenthalpien des homolytischen Zerfalls geringfügig herabsetzen.

Der Vergleich zwischen der Aktivierungsenthalpie (Tab. 2) und der Dissoziationenthalpie (Tab. 1) von **7a** in unpolaren Lösungsmitteln (Diphenylether, Benzol) zeigt eine Differenz von etwa 12 kJ mol⁻¹ (3 kcal mol⁻¹). Eine eindeutige Aussage über eine mögliche Aktivierungsbarriere bei der Radikalrekombination läßt sich daraus jedoch nicht ableiten, weil die Meßmethode des Radikalabfangs mit einem (kleinen) systematischen Fehler behaftet sein könnte, hervorgerufen durch eine nicht hinreichend schnelle Abfangreaktion des Radikalfängers, und zudem die Aktivierungsenthalpie der *meso*/DL-Isomerisierung im Bereich der Fehlergrenzen mit der Dissoziationenthalpie (Tab. 1) übereinstimmt.

Tab. 2. Aktivierungsdaten der Thermolyse der Aminoketone 7

	Radikalfänger	Lösungsmittel	ΔH^\ddagger ^[a]	ΔS^\ddagger ^[b]	ΔG^\ddagger_{300} ^[c]	T_{1h} ^[d]
<i>meso-7a</i>	DPPH	Benzol	109.2 ± 3.4 (26.1 ± 0.8)	11.3 ± 11.3 (2.7 ± 2.7)	102.9 ± 3.4 (24.6 ± 0.8)	60
<i>meso-7a</i>	Galvinoxyl	Benzol	115.1 ± 2.9 (27.5 ± 0.7)	32.2 ± 8.8 (7.7 ± 2.1)	96.7 ± 2.9 (23.1 ± 0.7)	56
<i>meso-7a</i>	Galvinoxyl	<i>o</i> -Dichlorbenzol	106.3 ± 1.3 (25.4 ± 0.3)	7.5 ± 4.6 (1.8 ± 1.1)	102.1 ± 1.3 (24.4 ± 0.3)	54
<i>meso-7a</i>	Galvinoxyl	Benzonitril	101.3 ± 0.4 (24.2 ± 0.1)	-0.8 ± 1.3 (-0.2 ± 0.3)	101.7 ± 0.4 (24.3 ± 0.1)	47
<i>meso-7a</i>	^[e]	CDCl ₃	98.3 ± 2.9 (23.5 ± 0.7)	-12.4 ± 8.8 (-3.0 ± 2.1)	105.4 ± 2.9 (25.2 ± 0.7)	50
DL-7a	Galvinoxyl	Benzol	114.2 ± 2.5 (27.3 ± 0.6)	25.5 ± 8.4 (6.1 ± 2.0)	99.6 ± 2.5 (23.8 ± 0.6)	60
<i>meso-7b</i>	Galvinoxyl	Benzol	110.9 ± 0.8 (26.5 ± 0.2)	4.6 ± 3.3 (1.1 ± 0.8)	108.4 ± 0.8 (25.9 ± 0.2)	72
DL-7b	Galvinoxyl	Benzol	116.7 ± 2.1 (27.9 ± 0.5)	20.5 ± 6.3 (4.9 ± 1.5)	105.0 ± 2.1 (25.1 ± 0.5)	73

^[a] In kJ mol⁻¹ (kcal mol⁻¹). – ^[b] In J mol⁻¹ K⁻¹ (cal mol⁻¹ K⁻¹). – ^[c] Extrapoliert auf 300°C in kJ mol⁻¹ (kcal mol⁻¹). – ^[d] Temperatur, bei der die Halbwertszeit 1 h beträgt. – ^[e] Bestimmt aus der Isomerisierung *meso*/DL.

Die Dissoziationsentropie (Tab. 1) von **7a** liegt sehr viel höher als die Aktivierungsentropie (Tab. 2). Dies zeigt, daß im Übergangszustand trotz der schon erfolgten Bindungsspaltung (ΔS^\ddagger) keine starke Erhöhung der Beweglichkeit auftritt. Die beiden Radikale liegen vielmehr noch als Radikalkomplex vor, eine Erhöhung der freien Beweglichkeit findet erst im Zuge der Trennung in freie Radikale statt (ΔS_{Diss}).

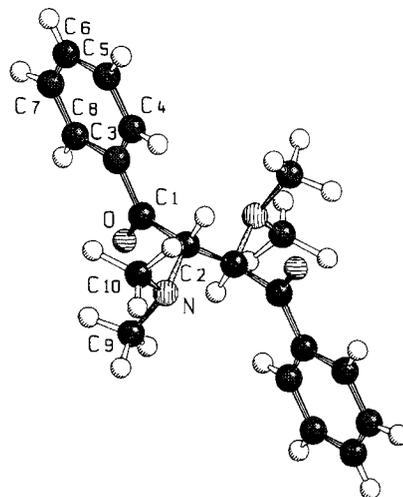
Struktur und Thermochemie

Zur Konfigurationszuordnung und um die Verlässlichkeit des MM2-Kraftfeldes bezüglich der Strukturberechnung der Aminoketone zu prüfen, wurde von *meso-7a* eine Kristallstrukturanalyse angefertigt. Alle Bindungslängen und -winkel zeigen normale Werte. Für die zentrale C–C-Bindung wurde eine Länge von 152.4 pm bestimmt.

Abb. 2 zeigt *meso-7a* in der *C_s*-symmetrischen *trans*-Anordnung der Amino-Substituenten am Ethangrundgerüst. Beide *N*-Methylgruppen stehen dabei *gauche* zur Carbonylgruppe. Die Phenylgruppen und die Methinprotonen stehen fast ekliptisch zueinander.

Diese Konformation wurde auch mit dem MM2-Kraftfeld als energetisch günstigste Vorzugskonformation von *meso-7a* berechnet, wie der Vergleich mit den anderen Konformeren zeigte. Für DL-7a wurde die *C_s*-symmetrische *trans*-Konformation der Methinprotonen als energetisch günstigste Konformation berechnet.

Mit Hilfe des MM2-Kraftfeldes wurden auch die Spannungsenthalpien der monomeren **8** und der dimeren Aminoketone **7** bestimmt (Tab. 3). Es wurde eine relative Skala

Abb. 2. Kristallstruktur von *meso-7a* (SCHAKAL)

verwendet, wobei die Spannungsenthalpie von **8a** den Nullpunkt bildet [$H_S(\mathbf{8a}) = 0$]. Die Dissoziationsspannung D_S ergibt sich aus der Differenz der Spannungsenthalpien der dimeren Verbindungen **7** und der in den Radikalen **6** verbleibenden Restspannung.

$$D_S = H_S(\mathbf{7}) - 2H_S(\mathbf{6})$$

Vereinfachend wurde die Restspannung in den Radikalen **6** den Spannungsenthalpien der Monomere **8** gleichgesetzt.

$$D_S = H_S(\mathbf{7}) - 2H_S(\mathbf{8})$$

Um den sterischen Einfluß auf die homolytische C–C-Bindungsspaltung zu berücksichtigen, wurden die Aktivierungsenthalpien von **7** mit den Aktivierungsenthalpien der Thermolyse von Tetraalkylethanen gleicher Dissoziationsspannung verglichen. Bei der Thermolyse der Tetraalkylethane^[15] ergab sich ein linearer Zusammenhang zwischen der Aktivierungsenthalpie und der Dissoziationsspannung D_S .

$$\Delta H^\ddagger = 304.2 (\pm 7.5) - 3.26 (\pm 0.29) D_S \text{ [kJ mol}^{-1}\text{]}$$

$$(\Delta H^\ddagger = 72.7 (\pm 1.8) - 0.78 (\pm 0.07) D_S \text{ [kcal mol}^{-1}\text{]})$$

Tab. 3. Spannungsenthalpien H_S und Dissoziationsspannungen D_S' von **7** [$H_S(\mathbf{8a}) = 0$] in kJ mol⁻¹ (kcal mol⁻¹) aus MM2-Kraftfeldrechnungen

	H_S		H_S	D_S'
8c	2.72 (0.65)	<i>meso-7a</i>	35.19 (8.41)	29.75 (7.11)
		DL-7a	25.02 (5.98)	19.58 (4.68)
8l ^[a]	11.13 (2.66)	<i>meso-7b</i>	50.71 (12.12)	28.45 (6.80)
		DL-7b	43.93 (10.50)	21.67 (5.18)

^[a] **8l**: R¹ = Ph, R² = H, R³ = H, NR₂ = Piperidin.

Die Änderung der Bindungsdissoziationsenthalpie $\Delta BDE(C-C)$ durch die capto-dative Substitution ergibt sich aus dem Vergleich der Aktivierungsenthalpien von **7** mit denen eines Tetraalkylethans gleicher Dissoziationsspannung.

$$\Delta BDE(C-C) = 1/2 [\Delta H^\ddagger(\text{Alkan}, D_S' = x) - \Delta H^\ddagger(\mathbf{7}, D_S' = x)]$$

Tab. 4 zeigt die aus der Korrelation der Dissoziationsspannung D_S' mit der Aktivierungsenthalpie ΔH^\ddagger erhaltenen $\Delta BDE(C-C)$ -Werte.

Tab. 4. Änderung der Aktivierungsparameter und der Bindungsdissoziationsenthalpien $\Delta BDE(C-C)$ durch capto-dative Substitution. Alle Werte sind in kJ mol⁻¹ (kcal mol⁻¹) angegeben

	D_S'	$\Delta H^\ddagger(\text{Alkan})$ ^[a]	$\Delta H^\ddagger(\mathbf{7})$	$\Delta BDE(C-C)$
<i>meso-7a</i>	29.75 (7.11)	281.2 (67.2)	115.1 (27.5)	82.8 (19.8)
DL-7a	19.58 (4.68)	289.1 (69.1)	114.2 (27.3)	87.4 (20.9)
<i>meso-7b</i>	28.45 (6.80)	282.0 (67.4)	110.9 (26.5)	85.8 (20.5)
DL-7b	21.67 (5.18)	287.4 (68.7)	116.7 (27.9)	85.4 (20.4)

^[a] ΔH^\ddagger von Tetraalkylethanen gleicher Dissoziationsspannung D_S' wie **7**.

Für die Aminoketone **7** ergibt sich als Mittelwert eine Änderung der C–C-Bindungsdissoziationsenthalpie durch

capto-dative Substitution $\Delta BDE(C-C) = 85.4 \pm 1.7 \text{ kJ mol}^{-1}$ ($20.4 \pm 0.4 \text{ kcal mol}^{-1}$).

Thermochemische Messungen: In den vorangegangenen Arbeiten^[4,5,16,17] haben wir gezeigt, daß bei der Wechselwirkung geminaler Substituenten an einem gesättigten Kohlenstoffatom ein synergetischer Effekt existiert. Geminale Carbonylgruppen^[18] zeigen eine starke synergetische Stabilisierung. Ebenso beobachteten wir einen stabilisierenden anomeren Effekt bei der geminalen Substitution zweier Aminogruppen^[19].

Den Einfluß der geminalen Disubstitution einer Dialkylaminogruppe und einer Carbonylgruppe auf den Grundzustand untersuchten wir mit Hilfe von thermochemischen Messungen an den Verbindungen **8a–k**. Die Ermittlung erfolgte, wie beschrieben^[17], über die Inkrementierung der Bildungsenthalpien einzelner Gruppen. Der Vergleich der daraus ermittelten Gruppeninkremente der disubstituierten Kohlenstoffatome mit denen der monosubstituierten und unsubstituierten C-Atome (Tab. 6) liefert den Einfluß einer geminalen Dialkylamino-Carbonyl-Substitution auf den Grundzustand. Um darüber hinaus den Einfluß vom Substitutionsgrad des zentralen C-Atoms zu erfassen, untersuchten wir eine Reihe unterschiedlich alkylierter Verbindungen. Um verlässlichere Resultate zu erhalten, verbrannten wir nicht nur eine Verbindung des gleichen Strukturtyps, um ein Inkrement zu gewinnen, sondern zwei bis vier. Dadurch erhalten die Inkremente eine breitere experimentelle Basis, und systematischen Meßfehlern, wie sie bei den thermisch labilen und sauerstoffempfindlichen Aminoketonen zu befürchten sind, wurde damit begegnet.

Schon in früheren Arbeiten haben wir die Beobachtung eines besonderen Phänyleffektes in Benzylethern^[4] und Benzylaminen^[19] gemacht. Es stellt sich nun die Frage, ob ein analoger Phänyleffekt in Aminoketonen wirksam ist. Durch die Untersuchung der Verbindungen **8h** und **8i** konnten wir diese Frage beantworten (s.u.).

Die Standardbildungsenthalpien für die Gasphase $\Delta H_f^0(g)$ wurden aus den Verbrennungsenthalpien in kondensierter Phase $\Delta H_f^0(c)$ (Mittelwert aus vier bis fünf, bei **8j** aus acht Messungen) und den Verdampfungsenthalpien ΔH_v und Schmelzenthalpien ΔH_m (bei kristallinen Verbindungen) erhalten (Tab. 5), die mit Hilfe einiger Hilfsgrößen (siehe Tab. 13) auf Standardbedingungen bezogen wurden.

Mit Hilfe der bekannten Inkremente für Alkane^[20] wurden die übrigen Inkremente durch multilineare Regression ermittelt. Zuerst wurden aus den literaturbekannten $\Delta H_f^0(g)$ -Werten von Ketonen die spannungsfreien Inkremente für die Carbonylgruppe neben zwei Alkylgruppen CO[C₂] und für die Kohlenstoffgruppen mit einer Carbonylgruppe als Substituent CH₂[CO,C], CH[CO,C₂] und C[CO,C₃] ermittelt^[21]. Dabei wurde das Inkrement CH₃[CO] dem Inkrement CH₃[C] gleichgesetzt. Ebenso wurden aus den literaturbekannten $\Delta H_f^0(g)$ -Werten von Aminen die Inkremente N[C₃], CH₂[N,C], CH[N,C₂] und C[N,C₃] berechnet^[22]. Auch hier wurde das Inkrement CH₃[N] dem Methylinkrement CH₃[C] gleichgesetzt.

Tab. 5. Verbrennungsenthalpien $\Delta H_f^0(c)$, Verdampfungsenthalpien ΔH_v , Schmelzenthalpien ΔH_m und Standardbildungsenthalpien $\Delta H_f^0(g)$ von **8a–k** in kJ mol^{-1}

	ΔH_c	$\Delta H_f^0(c)^{[a]}$	ΔH_v^{298}	ΔH_m	$\Delta H_f^0(g)$	$\Delta\Delta H^{[a]}$
8a	-3315.9±2.9	-223.7±2.9	43.60±0.25	/	-180.1±2.9	-28.7
8b	-4617.3±2.1	-281.0±2.2	47.70±0.30	/	-233.3±2.2	-31.8
8c	-5676.99±0.93	-116.00±0.98	69.66±0.54	/	-46.3±1.1	-23.5
8d	-6984.0±5.3	-167.7±5.3	71.55±0.92	/	-96.2±4.6	-23.4
8e	-6337.7±1.4	-134.7±1.5	64.8±1.2	/	-69.9±1.9	-5.1
8f	-8023.0±2.2	-201.5±2.2	77.15±0.75	20.0 ^[b]	-104.3±2.3	-9.2
8g	-7635.3±1.1	-195.7±1.1	71.6±1.0	/	-124.1±1.5	-9.2
8h	-8670.3±2.9	-55.4±2.9	117.7±1.7 ^[c]	22.38±0.21	+84.7±3.3	+15.2
8i	-10393.30±0.73	-84.58±0.85	113.14±0.75 ^[c]	33.93±0.21	+62.5±1.2	+22.6
8j	-6986.6±1.5	-165.1±1.6	66.73±0.42	/	-98.4±1.6	+8.5
8k	-8680.73±0.56	-223.18±0.66	78.1±1.1	16.74±0.21	-128.3±1.3	+8.8

^[a] $\Delta\Delta H = \Delta H_f^0(g) - \Sigma$ Gruppeninkremente außer $\text{CH}_n[\text{N}, \text{CO}_2 - n]$ mit $n = 0, 1, 2$. – ^[b] Geschätzt. – ^[c] Mit c_p -Korrektur.

Die Inkremente für die geminale Substitution einer Carbonylgruppe und einer Dialkylaminogruppe wurde anschließend aus den Bildungsenthalpien der Aminoketone **8a–k** errechnet (Tab. 6). Die Differenz $\Delta\Delta H$ (Tab. 5) ist die Standardbildungsenthalpie $\Delta H_f^0(g)$ abzüglich der Summe aller Gruppeninkremente außer der gesuchten Inkremente $\text{CH}_2[\text{N}, \text{CO}]$ für **8a–d**, $\text{CH}[\text{N}, \text{CO}, \text{C}]$ für **8e–g**, $\text{CH}[\text{N}, \text{CO}, \text{Ph}]$ für **8h** und **8i** und $\text{C}[\text{N}, \text{CO}, \text{C}_2]$ für **8j** und **8k**. In Tab. 6 sind diese als Mittelwerte aufgeführt.

Die Inkremente ΔH_{Keton} für primäre, sekundäre und tertiäre Kohlenstoffatome (Tab. 6) verhalten sich in ihrer Abstufung analog den Inkrementen für Alkylgruppen. Im Gegensatz dazu sind die entsprechenden Inkremente ΔH_{Amin} wesentlich negativer als die Alkylinkremente. Die Inkremente der Aminoketone unterscheiden sich von den Alkylinkrementen nur bei den tertiären Kohlenstoffatomen (+8.70 bei $\text{C}[\text{N}, \text{CO}, \text{C}_2]$ gegen -1.26 bei $\text{C}[\text{C}_4]$). Die geminale Zusammenwirkung einer Amino- und einer Carbonylgruppe errechnet sich aus $\Delta H_{\text{Gem}} = \Delta H_{\text{Aminoketon}} - \Delta H_{\text{Amin}} - \Delta H_{\text{Keton}} + \Delta H_{\text{Alkyl}}$. Hier zeigt sich eine Abhängigkeit des geminalen Effektes vom Alkylierungsgrad des Kohlenstoffatoms. Bei einem primären Kohlenstoffatom fanden wir einen kleinen stabilisierenden Effekt von -1.6 kJ mol^{-1} . Der Übergang zu einem sekundären C-Atom bringt schon eine Destabilisierung von $+11.8 \text{ kJ mol}^{-1}$, die bei einem tertiären C-Atom mit $+18.3 \text{ kJ mol}^{-1}$ noch stärker ausfällt. Der besondere Einfluß eines Phenylsubstituenten zeigt sich in der sehr viel größeren Destabilisierung als der entsprechender methylierter Verbindungen ($+38.5 \text{ kJ mol}^{-1}$ gegen $+11.8 \text{ kJ mol}^{-1}$).

Diskussion der Ergebnisse

Mit Hilfe von $\Delta\text{BDE}(\text{C}-\text{C})$, der Standardbildungsenthalpie von Propan $\Delta H_f^0(\text{RH})$ (zugänglich aus den Gruppeninkrementen für Alkane aus Tab. 6), den Standardbildungsenthalpien des Isopropylradikals $\Delta H_f^0(\text{R}^\cdot)$ (aus Lit.^{[23])} und des Wasserstoffradikals $\Delta H_f^0(\text{H}^\cdot)$ läßt sich die C–H-Bindungsdissoziationsenthalpie $\text{BDE}(\text{C}-\text{H})$ des geminal substituierten Aminoketons $\text{RCOCH}_2\text{NR}_2$ bestimmen.

$$\begin{aligned} \text{BDE}(\text{C}-\text{H}) &= \Delta H_f^0(\text{R}^\cdot) + \Delta H_f^0(\text{H}^\cdot) - \Delta H_f^0(\text{RH}) - \Delta\text{BDE}(\text{C}-\text{C}) \\ &= 89 + 218.0 - (-105.6) - 85.4 \\ &= 321.1 \text{ kJ mol}^{-1} (76.8 \text{ kcal mol}^{-1}) \end{aligned}$$

Der Effekt des Grundzustandes auf die Bindungsdissoziation eines Aminoketons **7** läßt sich eliminieren, indem man den Grundzustandseffekt $\Delta H_{\text{Gem}}(\text{CH}[\text{N}, \text{CO}, \text{C}])$ von dem $\Delta\text{BDE}(\text{C}-\text{C})$ -Wert abzieht. Man erhält damit die Radikalstabilisierungsenthalpie eines α -Amino- α -Carbonyl-Radikals $\text{RSE}(\mathbf{6})$.

$$\begin{aligned} \text{RSE}(\mathbf{6}) &= \Delta\text{BDE}(\text{C}-\text{C}) - \Delta H_{\text{Gem}}(\text{CH}[\text{N}, \text{CO}, \text{C}]) \\ &= 85.4 - 11.8 \\ &= 73.6 \text{ kJ mol}^{-1} (17.6 \text{ kcal mol}^{-1}) \end{aligned}$$

Der synergetische Substituenteneffekt H_{Syn} (capto-dativer Effekt) eines α -Amino- α -Carbonyl-Radikals **6** ergibt sich aus der Differenz der Radikalstabilisierungsenthalpie $\text{RSE}(\mathbf{6})$ und der Summe der Radikalstabilisierungsenthalpien der α -Amino- bzw. α -Carbonyl-Alkyl-Radikale.

$$H_{\text{Syn}} = \text{RSE}(\mathbf{6}) - [\text{RSE}(\text{Carbonyl}) + \text{RSE}(\text{Amin})]$$

Für die Berechnungen des capto-dativen Effektes wurden die Radikalstabilisierungsenthalpien von 28.9 kJ mol^{-1} ($6.9 \text{ kcal mol}^{-1}$) für ein α -Carbonyl-Radikal^[24] und 4.2 kJ mol^{-1} (1 kcal mol^{-1}) für ein α -Dialkylamino-Radikal^[19] zugrundegelegt. Beide Radikalstabilisierungsenthalpien wurden nach dem oben beschriebenen Verfahren bestimmt. Es ergibt sich für die α -Amino- α -Carbonyl-Radikale **6** eine über den additiven Substituenteneffekt hinausgehende synergetische Stabilisierung von $H_{\text{Syn}} = 73.6 - [28.9 + 4.2] = 40.5 \text{ kJ mol}^{-1}$ ($9.7 \text{ kcal mol}^{-1}$).

Nachdem wir bereits bei den Aminoester-Radikalen **5** einen synergetischen Substituenteneffekt von 28.0 kJ mol^{-1} ($6.7 \text{ kcal mol}^{-1}$) fanden, zeigt sich nun bei den Aminocarbonyl-Radikalen **6** ein noch stärkerer capto-dativer Effekt von 40.5 kJ mol^{-1} ($9.7 \text{ kcal mol}^{-1}$). Daß bei dieser Stabilisierung die Resonanz eine große Rolle spielt, zeigt der Vergleich des ESR-Spektrums des Radikals **6a** mit dem eines sekundären Aminoester-Radikals^[25]. Die kleinere H_{α} -

Tab. 6. Bildungsinckremente^[a] für Alkyl-, Carbonyl-, Dialkylamino- und (Dialkylamino)carbonyl-substituierte Kohlenstoffatome in kJ mol⁻¹ (kcal mol⁻¹)

ΔH_{Alkyl}	$\Delta H_{\text{Keton}}^{[21]}$	$\Delta H_{\text{Amin}}^{[22]}$	$\Delta H_{\text{Aminoketon}}$	$\Delta H_{\text{Gem}}^{[b]}$
CH ₃ [C] = -42.05 (-10.05)	CH ₃ [CO] = -42.05 (-10.05)	CH ₃ [N] = -42.05 (-10.05)		
CH ₂ [C ₂] = -21.46 (-5.13)	CH ₂ [CO, C] = -21.76 (-5.20)	CH ₂ [N, C] = -25.02 (-5.98)	CH ₂ [N, CO] = -26.90 (-6.43)	-1.6 (-0.38)
CH[C ₃] = -9.04 (-2.16)	CH[CO, C ₂] = -10.00 (-2.39)	CH[N, C ₂] = -18.66 (-4.46)	CH[N, CO, C] = -7.78 (-1.86)	+11.8 (+2.83)
			CH[N, CO, Ph] = +18.91 (+4.52)	+38.5 (+9.21)
C[C ₄] = -1.26 (-0.30)	C[CO, C ₃] = +2.59 (+0.62)	C[N, C ₃] = -13.43 (-3.21)	C[N, CO, C ₂] = +8.70 (+2.08)	+18.3 (+4.37)

^[a] Nachbaratome in eckigen Klammern, weitere Inkremente in kJ mol⁻¹ (kcal mol⁻¹): CO[C₂] = -130.54 (-31.2), NH₂[C] = 18.24 (4.36), NH[C₂] = 61.67 (14.74), N[C₃] = 105.27 (25.16), Ph[CO] = 86.61 (20.70). – ^[b] $\Delta H_{\text{Gem}} = \Delta H_{\text{Aminoketon}} - \Delta H_{\text{Amin}} - \Delta H_{\text{Keton}} + \Delta H_{\text{Alkyl}}$.

Kopplungskonstante von **6a** (8.5 G) und damit die geringere Spindichte am α -C-Atom gegenüber Aminoester-Radikalen (11.8 G in EtOOC•CHN(Et)₂) zeigt eine sehr viel stärkere Delokalisation des ungepaarten Elektrons durch Konjugation zwischen Stickstoff und Carbonylgruppe an, analog zu der Resonanz in Amiden. Die Ketogruppe wirkt als stärkerer Akzeptor als die Estergruppe und führt zur größeren Resonanzstabilisierung. INDO-Rechnungen an beiden Radikalen ergaben ebenfalls eine um etwa 2 Gauss kleinere H _{α} -Kopplungskonstante in Aminocarbonyl-Radikalen als in Aminoester-Radikalen. Die Resonanz zwischen Akzeptor- und Donorsubstituent in capto-dativ substituierten Radikalen bestimmt das Ausmaß der synergetischen Stabilisierung. Untersuchungen zum capto-dativen Effekt von Aminonitril-Radikalen sind im Gange.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit. S. V. dankt der Alexander von Humboldt-Stiftung für ein Stipendium. Herrn E. Hickl danken wir für die Durchführung der DSC-Messungen.

Experimenteller Teil

¹H-NMR: WM 250, Bruker; AM 400, Bruker. – ¹³C-NMR: AM 400, Bruker. – ESR: BER 420, Bruker. – UV/Vis: DMR 21, Zeiss. – Kalorimetrie: DSC-2, Perkin-Elmer.

meso-2,3-Bis(dimethylamino)-1,4-diphenyl-1,4-butandion^[6] (*meso*-**7a**): 4.67 g (104 mmol) Dimethylamin wurden in einem Reaktionskolben kondensiert und in 50 ml Benzol gelöst. Hierzu wurden 5.00 g (21.2 mmol) *trans*-1,2-Dibenzoyl-ethen gegeben. Zu dieser leicht gelblichen Lösung wurde eine Lösung von 5.38 g (21.2 mmol) Iod in 60 ml Benzol gegeben. Die tiefviolette Mischung entfärbte sich allmählich, und es bildete sich ein starker Niederschlag von Dimethylamin-hydroiodid. Nach 24 h wurde dieser abfiltriert und das Lösungsmittel abdestilliert. Der Rückstand wurde mit wenig Methanol verrieben. Die unlöslichen Bestandteile wurden abfiltriert. Ausb. 3.05 g (42%). Es wurde aus Dimethoxyethan umkristallisiert. Dabei wurde darauf geachtet, daß die Temperatur der Lösung 50°C nicht überstieg. Es fielen bei -18°C große, gelbe Rhomben aus. Schmp. 154–158°C (Zers.) (Lit.^[6] 156–158°C). –

¹H-NMR (250 MHz/CDCl₃): δ = 2.25 (s, 12H, CH₃), 4.96 (s, 2H, NCHCO), 7.45–7.61 (m, 6H, *m*-, *p*-ar. H), 8.00–8.08 (m, 4H, *o*-ar. H). – ¹³C-NMR (100 MHz/CDCl₃): δ = 42.24 (NCH₃), 63.63 (NCHCO), 128.38 (C-3), 128.78 (C-2), 133.04 (C-4), 139.02 (C-1), 197.50 (CO). – MS (EI, 70 eV), *m/z* (%): 324 (<5) [M⁺], 219 (<5) [M – ArCO], 162 (100) [M/2], 114 (18), 105 (18), 77 (15), 58 (13), 42 (11). – C₂₀H₂₄N₂O₂ (324.4): ber. C 74.05, H 7.46, N 8.63; gef. C 73.99, H 7.40, N 8.56.

DL-2,3-Bis(dimethylamino)-1,4-diphenyl-1,4-butandion^[6] (*DL*-**7a**): 1.00 g (3.08 mmol) *meso*-**7a** wurden in 30 ml Chloroform gelöst und etwa 15 min bei 70°C Ölbadtemperatur äquilibriert. Der nach Abdestillieren des Lösungsmittels zurückbleibende Kristallbrei wurde mit etwa 15 ml Petrolether (Siedebereich 30–50°C) verrieben, und vom Unlöslichen wurde dekantiert. Aus dem gelben Filtrat kristallisierten bei -18°C lange, gelbe Nadeln aus. Ausb. 247 mg (25%), Schmp. 92–95°C, erstarrt wieder zwischen 97 und 105°C und schmilzt erneut bei 139–148°C. – ¹H-NMR (250 MHz/CDCl₃): δ = 2.49 (s, 12H, CH₃), 4.98 (s, 2H, NCHCO), 7.40–7.48 (m, 4H, *m*-ar. H), 7.48–7.58 (m, 2H, *p*-ar. H), 7.92–8.00 (m, 4H, *o*-ar. H). – ¹³C-NMR (100 MHz/CDCl₃): δ = 41.82 (NCH₃), 63.28 (NCHCO), 128.55 (C-3), 128.58 (C-2), 132.89 (C-4), 139.39 (C-1), 198.66 (CO). – MS (EI, 70 eV), *m/z* (%): 324 (<5) [M⁺], 219 (<5) [M – ArCO], 162 (100) [M/2], 114 (23), 105 (20), 77 (18), 58 (20), 42 (15). – C₂₀H₂₄N₂O₂ (324.4): ber. C 74.05, H 7.46, N 8.63; gef. C 73.99, H 7.48, N 8.55.

meso-1,4-Diphenyl-2,3-dipiperidino-1,4-butandion (*meso*-**7b**): 5.01 g (21.2 mmol) *trans*-1,2-Dibenzoyl-ethen wurden in 40 ml Benzol gelöst. Hierzu wurden 7.71 g (90.5 mmol) Piperidin und 5.38 g (21.2 mmol) Iod in 50 ml Benzol gegeben. Nach 24 h wurde der entstandene Niederschlag abfiltriert und das Benzol i. Vak. abdestilliert. Der Rückstand wurde mit Methanol versetzt, und die Kristalle wurden abgesaugt. Ausb. 5.24 g (61%), Schmp. 133–134°C (Zers.). – ¹H-NMR (250 MHz/CDCl₃): δ = 1.03–1.39 (m, 12H, CH₂), 2.39–2.63 (m, 8H, NCH₂), 4.90 (s, 2H, NCHCO), 7.45–7.61 (m, 6H, *m*-, *p*-ar. H), 7.99–8.08 (m, 4H, *o*-ar. H). – ¹³C-NMR (100 MHz/CDCl₃): δ = 24.38 (CH₂), 26.62 (NCH₂CH₂), 51.91 (NCH₂), 65.70 (NCHCO), 128.27 (C-3), 128.70 (C-2), 132.73 (C-4), 139.44 (C-1), 198.19 (CO). – C₂₆H₃₂N₂O₂ (404.3): ber. C 77.19, H 7.97, N 8.63; gef. C 77.38, H 8.00, N 8.92.

Eine Lösung von 20 mg *meso*-**7b** in 1 ml CDCl₃ wurde 220 min auf 50.0 ± 0.1°C erhitzt. Die Auswertung des ¹H-NMR-Spektrums

zeigte ein Gemisch aus 63% der DL-Verbindung und 37% der meso-Verbindung. Nebenprodukte konnten nicht festgestellt werden.

DL-1,4-Diphenyl-2,3-dipiperidino-1,4-butan-dion (DL-7b): Die Darstellung erfolgte analog zu DL-7a. Eine Lösung von 1.00 g (2.47 mmol) meso-7b in 30 ml Chloroform wurde 45 min bei 75°C Ölbadtemperatur erhitzt. Ausb. 390 mg (39%), Schmp. 78–80°C. – ¹H-NMR (400 MHz/CDCl₃/TMS): δ = 1.32–1.40 (m, 4H, CH₂), 1.43–1.54 (m, 8H, CH₂), 2.70–2.82 (m, 8H, NCH₂), 4.90 (s, 2H, NCHCO), 7.38–7.46 (m, 4H, m-ar. H), 7.48–7.56 (m, 2H, p-ar. H), 7.96–8.00 (m, 4H, o-ar. H). – ¹³C-NMR (100 MHz/CDCl₃/TMS): δ = 24.75 (CH₂), 27.01 (NCH₂CH₂), 51.34 (NCH₂), 64.68 (NCHCO), 128.37 (C-3), 128.70 (C-2), 132.60 (C-4), 138.39 (C-1), 198.71 (CO).

2-(Dimethylamino)-1-phenylethanon^[26a] (8c): 10.8 g (239 mmol) Dimethylamin wurden in einem Reaktionskolben kondensiert und in 50 ml Benzol gelöst. Zu dieser Lösung wurden in der Kälte 14.5 g (72.8 mmol) ω-Bromacetophenon gegeben. Nach etwa 3 d wurde das Benzol abdestilliert. Der Rückstand wurde in Ether aufgenommen und das unlösliche Dimethylamin-hydrobromid abfiltriert. Das Filtrat wurde mit 2 N HCl extrahiert. Nach Neutralisieren mit 2 N NaOH wurde mit Ether extrahiert. Die Destillation lieferte 7.01 g (59%) eines gelben Öls, Sdp. 62–74°C/0.15 Torr (Lit.^[26a] 130–132°C/20 Torr). – ¹H-NMR (250 MHz/CDCl₃): δ = 2.28 (s, 6H, CH₃), 3.66 (s, 2H, NCH₂CO), 7.31–7.39 (m, 2H, m-ar. H), 7.42–7.50 (m, 1H, p-ar. H), 7.87–7.94 (m, 2H, o-ar. H). – ¹³C-NMR (100 MHz/CDCl₃/TMS): δ = 45.80 (NCH₃), 65.63 (NCH₂CO), 128.11 (C-3), 128.53 (C-2), 133.14 (C-4), 136.08 (C-1), 196.86 (CO).

2-(Diethylamino)-1-phenylethanon^[26a] (8d): Die Darstellung erfolgte analog zu 8c. Zu 70 ml (0.67 mol) Diethylamin wurden unter Eiskühlung 19.9 g (0.10 mol) ω-Bromacetophenon so gegeben, daß die Temperatur des Reaktionsansatzes 10°C nicht überstieg. Die Destillation lieferte 9.87 g (52%) eines gelben Öls, Sdp. 109–111°C/3.5 Torr (Lit.^[26a] 85°C/0.2 Torr). – ¹H-NMR (250 MHz/CDCl₃): δ = 1.06 (t, 6H, J = 7 Hz, CH₃), 2.67 (q, 4H, J = 7 Hz, NCH₂CH₃), 3.88 (s, 2H, NCH₂CO), 7.39–7.46 (m, 2H, m-ar. H), 7.49–7.57 (m, 1H, p-ar. H), 7.97–8.04 (m, 2H, o-ar. H). – ¹³C-NMR (100 MHz/CDCl₃/TMS): δ = 11.75 (CH₃), 47.69 (NCH₂), 59.61 (NCH₂CO), 128.06 (C-3), 128.33 (C-2), 132.90 (C-4), 136.18 (C-1), 198.13 (CO).

2-(Dimethylamino)-1-phenyl-1-propanon^[26b] (8e): 13.5 g (300 mmol) Dimethylamin wurden in einem Reaktionskolben kondensiert und in 50 ml Benzol gelöst. Zu dieser Lösung wurden 21.4 g (100 mmol) 2-Brompropiofenon in 60 ml Benzol unter Eiskühlung gegeben. Nach 30 min wurde das Eisbad entfernt. Nach 2 d wurde das Benzol abdestilliert und der Rückstand in Ether aufgenommen. Nach Abfiltrieren der unlöslichen Bestandteile wurde mit 2 N HCl extrahiert und nach Neutralisieren mit 2 N NaOH mit Ether extrahiert. Die Destillation lieferte 15.69 g (89%) eines gelben Öls, Sdp. 65°C/0.3 Torr (Lit.^[26b] 115–117°C/11 Torr). – ¹H-NMR (250 MHz/CDCl₃): δ = 1.20 (d, 3H, J = 7 Hz, CH₃), 2.24 (s, 6H, NCH₃), 4.00 (q, 1H, J = 7 Hz, NCHCO), 7.32–7.42 (m, 2H, m-ar. H), 7.43–7.50 (m, 1H, p-ar. H), 7.97–8.03 (m, 2H, o-ar. H). – ¹³C-NMR (100 MHz/CDCl₃/TMS): δ = 10.83 (CH₃), 41.65 (NCH₃), 64.22 (NCHCO), 128.32 (C-3), 128.62 (C-2), 132.74 (C-4), 136.30 (C-1), 200.53 (CO).

1-Phenyl-2-piperidino-1-propanon (8f): Die Darstellung erfolgte analog zur Darstellung von 8e. Eine Lösung von 22.0 g (103 mmol) 2-Brompropiofenon und 23.8 g (280 mmol) Piperidin in 75 ml Toluol wurde 5 d stehengelassen. Ausb. 20.6 g (92%), Sdp. 105–108°C/0.2 Torr. – ¹H-NMR (250 MHz/CDCl₃): δ = 1.26 (d, 3H, J = 7 Hz, CH₃), 1.34–1.47 (m, 2H, CH₂), 1.47–1.60 (m, 4H,

CH₂), 2.45–2.61 (m, 4H, NCH₂), 4.08 (q, 1H, J = 7 Hz, NCHCO), 7.38–7.48 (m, 2H, m-ar. H), 7.48–7.57 (m, 1H, p-ar. H), 8.09–8.16 (m, 2H, o-ar. H). – ¹³C-NMR (100 MHz/CDCl₃/TMS): δ = 10.93 (CH₃), 24.39 (CH₂), 26.30 (NCH₂CH₂), 50.58 (NCH₂), 65.19 (NCHCO), 128.17 (C-3), 128.85 (C-2), 132.63 (C-4), 136.58 (C-1), 200.86 (CO).

2-(Diethylamino)-1-phenyl-1-propanon (8g): Die Darstellung erfolgte analog zur Darstellung von 8e. Eine Lösung von 24.0 g (112 mmol) 2-Brompropiofenon und 21.93 g (300 mmol) Diethylamin in 70 ml Toluol wurde 3 d stehengelassen. Ausb. 13.8 g (60%), Sdp. 81–85°C/0.3 Torr. – ¹H-NMR (250 MHz/CDCl₃/TMS): δ = 1.03 (t, 6H, J = 7 Hz, CH₃), 1.25 (d, J = 7 Hz, 3H, CH₃), 2.47–2.72 (m, 4H, NCH₂), 4.38 (q, 1H, J = 7 Hz, NCHCO), 7.38–7.57 (m, 3H, m-, p-ar. H), 8.08–8.16 (m, 2H, o-ar. H). – ¹³C-NMR (100 MHz/CDCl₃/TMS): δ = 10.00 (CH₃), 13.68 (NCH₂CH₃), 44.33 (NCH₂), 60.40 (NCHCO), 128.12 (C-3), 128.90 (C-2), 132.45 (C-4), 136.94 (C-1), 201.87 (CO).

2-Chlor-1,2-diphenylethanon^[27]: 36.58 g (307.0 mmol) Thionylchlorid wurden in 150 ml frisch destillierten DMF gelöst. Hierzu wurden unter Eiskühlung 50.22 g (236.6 mmol) Benzoin gegeben. Nach 14 h wurde mit 100 ml Wasser hydrolysiert und mit Dichlormethan extrahiert. Das Lösungsmittel wurde i.Vak. abdestilliert. Es wurde aus Ethanol umkristallisiert. Ausb. 39.15 g (71%). – ¹H-NMR (250 MHz/CDCl₃): δ = 6.32 (s, 1H, CH), 7.30–7.59 (m, 8H, ar. H), 7.93–8.00 (m, 2H, o'-ar. H).

2-(Dimethylamino)-1,2-diphenylethanon (8h): 9.1 g (202 mmol) Dimethylamin wurden in einem Reaktionskolben kondensiert und in 80 ml Ether gelöst. Hierzu wurden 10.0 g (43.3 mmol) 2-Chlor-1,2-diphenylethanon gegeben. Nach 20 h wurde der Ansatz mit Wasser gewaschen. Die organische Phase wurde mit Natriumsulfat getrocknet. Danach wurde der Ether abdestilliert. Ausb. 10.11 g (98%), Schmp. 61°C. – ¹H-NMR (250 MHz/CDCl₃/TMS): δ = 2.30 (s, 6H, NCH₃), 4.83 (s, 1H, NCHCO), 7.20–7.54 (m, 8H, ar. H), 7.97–8.05 (m, 2H, o'-ar. H). – ¹³C-NMR (100 MHz/CDCl₃/TMS): δ = 43.93 (NCH₃), 77.01 (NCHCO), 126.26 (C-3'), 128.49 (C-3), 128.69 (C-2'), 128.80 (C-2), 129.59 (C-4'), 132.97 (C-4), 135.95 (C-1'), 136.58 (C-1), 197.95 (CO).

1,2-Diphenyl-2-piperidinoethanon^[27] (8i): Die Darstellung erfolgte analog zur Darstellung von 8h. Eine Lösung von 10.0 g (43.3 mmol) 2-Chlor-1,2-diphenylethanon und 14.21 g (167 mmol) Piperidin in 70 ml wasserfreiem Ether wurde 24 h stehengelassen. Es wurde aus 50 ml Ethanol umkristallisiert. Ausb. 9.40 g (78%), Schmp. 75–76°C (Lit.^[27] 79–80°C). – ¹H-NMR (250 MHz/CDCl₃): δ = 1.39–1.51 (m, 2H, CH₂), 1.56–1.70 (m, 4H, CH₂), 2.37–2.56 (m, 4H, NCH₂), 4.92 (s, 1H, NCHCO), 7.20–7.52 (m, 8H, ar. H), 8.04–8.10 (m, 2H, o'-ar. H). – ¹³C-NMR (100 MHz/CDCl₃/TMS): δ = 24.55 (CH₂), 26.03 (NCH₂CH₂), 53.04 (NCH₂), 77.59 (NCHCO), 128.00 (C-3'), 128.43 (C-3), 128.64 (C-2'), 128.85 (C-2), 129.73 (C-4'), 132.63 (C-4), 135.76 (C-1'), 136.86 (C-1), 198.45 (CO). – C₁₉H₂₁NO (279.4): ber. C 81.68, H 7.58, N 5.01; gef. C 81.69, H 7.53, N 4.96.

2-Methoxy-3,3-dimethyl-2-phenyloxiran^[7]: Zu einer Suspension von 122 mmol Natriummethanolat (aus 2.8 g Natrium und 50 ml Methanol nach anschließendem Abdestillieren des überschüssigen Methanols) wurden 25.1 g (110 mmol) α-Bromisobutyrophenon getropft. Es wurde 3 h gerührt, dann der Ansatz auf Eis gegossen und mit Ether extrahiert. Nach Trocknen mit Natriumsulfat wurde destilliert. Ausb. 17.06 g (87%), Sdp. 104°C/23 Torr (Lit.^[7] 68°C/3 Torr). – ¹H-NMR (250 MHz/CDCl₃/TMS): δ = 1.02 (s, 3H, CH₃), 1.57 (s, 3H, CH₃), 3.23 (s, 3H, OCH₃), 7.30–7.50 (m, 5H, ar. H).

2-(Dimethylamino)-2-methyl-1-phenyl-1-propanon^[7] (8j): 8.98 g (199 mmol) Dimethylamin wurden in ein Bombenrohr kondensiert.

Hierzu wurden 10.0 g (56.1 mmol) 2-Methoxy-3,3-dimethyl-2-phenyloxiran gegeben. Anschließend wurde 8 h auf 130°C erhitzt. Die Destillation liefert 7.91 g (74%), Sdp. 61–63°C/0.2 Torr (Lit.^[7] 107–108°C/4 Torr). – ¹H-NMR (250 MHz/CDCl₃/TMS): δ = 1.34 (s, 6H, CH₃), 2.33 (s, 6H, NCH₃), 7.32–7.65 (m, 3H, *m*-, *p*-ar. H), 8.40–8.60 (quasi-d, 2H, *o*-ar. H). – ¹³C-NMR (100 MHz/CDCl₃/TMS): δ = 19.79 (CH₃), 38.83 (NCH₃), 68.17 (NCCO), 127.82 (C-3), 130.14 (C-2), 132.11 (C-4), 136.19 (C-1), 204.00 (CO).

2-Methyl-1-phenyl-2-piperidino-1-propanon^[7] (**8k**): 8.01 g (45 mmol) 2-Methoxy-3,3-dimethyl-2-phenyloxiran und 6.81 g (80 mmol) Piperidin wurden 16 h auf Rückflußtemperatur erwärmt. Anschließend wurde destilliert. Die Substanz kristallisierte nach einigen Tagen bei –18°C aus. Ausb. 6.88 g (66%), Sdp. 106°C/0.4 Torr (Lit.^[7] 95°C/0.2 Torr), Schmp. 37°C (Lit.^[7] 37°C). – ¹H-NMR (250 MHz/CDCl₃/TMS): δ = 1.27 (s, 6H, CH₃), 1.45 (quasi s, 2H, CH₂), 1.55 (quasi s, 4H, CH₂), 2.50 (quasi s, 4H, NCH₂), 7.32–7.40 (m, 2H, *m*-ar. H), 7.42–7.50 (m, 1H, *p*-ar. H), 8.55 (quasi-d, 2H, *o*-ar. H). – ¹³C-NMR (100 MHz/CDCl₃/TMS): δ = 20.49 (CH₃), 24.96 (CH₂), 26.54 (NCH₂CH₂), 47.90 (NCH₂), 68.88 (NCCO), 127.74 (C-3), 130.37 (C-2), 132.18 (C-4), 136.17 (C-1), 204.22 (CO).

ESR-spektroskopische Messungen: Das Radikal **6a** wurde durch thermische Dissoziation der dimeren Verbindung **7a** erzeugt. Hierzu wurde eine 179 mM Lösung von **7a** in Diphenylether hergestellt und durch dreimaliges Einfrieren, Evakuieren und Auftauen entgast. Danach wurde die Probe mit Reinststickstoff belüftet. Das Spektrum wurde bei 140°C aufgenommen (Frequenz 9.31 GHz, Feldmitte 3320 G, Modulation 0.2 G, Zeitkonstante 1 s, Aufnahmezeit 3000 s, Feldweite 80 G, Verstärkung 5 · 10⁵, Mikrowellenleistung 4 mW).

Die ESR-spektroskopische Bestimmung von Δ*H*_{Diss} und Δ*S*_{Diss} wurde mit einem Doppelresonator und einer Thermostatisierung durchgeföhrt. Die ESR-Probenröhren hatten einen Innendurchmesser von 2.5 mm. Es wurden Lösungen von **7a** in Diphenylether [*c*(**7a**) = 156 mM] oder Benzonitril [*c*(**7a**) = 152 mM] hergestellt, entgast und im Resonator thermostatisiert. Die Konzentration des Radikals **6a** wurde im Temperaturbereich von 71–124°C in Intervallen von 5°C bestimmt. Um während der Messung geräteinterne Schwankungen der Signalintensität auszugleichen, wurde bei jeder Temperatur das Spektrum des Sekundärstandards „strong pitch“ mitaufgenommen, der sich im hinteren, nicht beheizten Teil des Doppelresonators befand. Die Radikalkonzentration wurde anhand der Signalhöhe „peak to peak“ des übermodulierten Spektrums (2 G) durch Vergleich mit der Signalhöhe des Sekundärstandards unter Berücksichtigung des Curieschen Gesetzes ermittelt. Zur Bestimmung der absoluten Radikalkonzentration wurde dieser Sekundärstandard mit Lösungen von DPPH in Benzol geeicht, deren Konzentrationen durch UV/Vis-spektroskopische Messung der Extinktion bei 519 nm^[13] bestimmt wurden. In Vergleichsmessungen wurde bewiesen, daß die Signalhöhe des Radikals **6a** der durch zweifache Integration bestimmten Signalfläche direkt proportional ist. Die errechneten Gleichgewichtskonstanten $K_{\text{Diss}} = c(\mathbf{6a})^2/[c(\mathbf{7a}) - 0.5 c(\mathbf{6a})]$ sind in Tab. 7 aufgelistet. Durch lineare Regression wurden daraus entsprechend der Van't Hoff-Gleichung die in Tab. 1 aufgeführten Dissoziationsparameter errechnet.

Die Bestimmung der absoluten Radikalkonzentration von **6a** in dem sehr polaren Lösungsmittel *N*-Methylacetamid konnten aufgrund der schlechten Löslichkeit von **7a** und der meßtechnischen Probleme der ESR-Spektroskopie mit sehr polaren Lösungsmitteln nur halbquantitativ ausgewertet werden. Im Temperaturbereich von 62–97°C wurde das Gleichgewicht zwischen Radikal **6a** und

Tab. 7. Gleichgewichtskonstanten der Homolyse von **7a** in Diphenylether und Benzonitril

	Lösungsmittel	Temperatur [°C]	Gleichgewichtskonstante K_{Diss} [mol l ⁻¹] ^[a]
7a ^[b]	Diphenylether	71.3	1.572 · 10 ⁻¹¹
		76.7	2.382 · 10 ⁻¹¹
		82.0	4.553 · 10 ⁻¹¹
		87.3	7.068 · 10 ⁻¹¹
		92.5	1.243 · 10 ⁻¹⁰
		97.6	1.826 · 10 ⁻¹⁰
		103.0	2.884 · 10 ⁻¹⁰
		108.3	4.660 · 10 ⁻¹⁰
		113.6	7.512 · 10 ⁻¹⁰
		119.0	1.262 · 10 ⁻⁹
		124.0	1.905 · 10 ⁻⁹
7a ^[a]	Benzonitril	71.3	2.947 · 10 ⁻¹¹
		76.7	5.766 · 10 ⁻¹¹
		82.0	9.079 · 10 ⁻¹¹
		87.3	1.534 · 10 ⁻¹⁰
		92.5	2.340 · 10 ⁻¹⁰
		97.6	3.911 · 10 ⁻¹⁰
		103.0	6.545 · 10 ⁻¹⁰

^[a] $K_{\text{Diss}} = c(\mathbf{6a})^2/[c(\mathbf{7}) - 0.5 c(\mathbf{6a})]$. – ^[b] *meso*/DL-Gemisch.

7a betrachtet. Es ergab sich eine Dissoziationsenthalpie von 24 ± 2 kcal mol⁻¹.

Kinetische Messungen: Die Messungen wurden UV/Vis-spektrometrisch nach der Methode des Radikalabfangs^[11] durchgeföhrt. Der Stammlösung von **7** wurden etwa 10 mol-% eines stabilen Radikals zugesetzt, und dessen Konzentrationsabnahme wurde spektroskopisch verfolgt. Hierzu wurden stickstoffgesättigte Stammlösungen des Radikalfängers und der Dimeren **7** hergestellt. Gleiche Volumina dieser Lösungen wurden getrennt in die beiden Kammern einer mit Stickstoff gespülten Tandemküvette pipettiert. Nach Temperieren der Küvette im UV-Spektrometer wurde die Tandemküvette kurz geschüttelt. Nach erneutem Temperieren wurde die Abnahme des Radikalfängers bei konstanter Wellenlänge beobachtet. Die Temperatur der Meßlösung wurde nach der Messung mit Hilfe eines Platinwiderstandsthermometers in der Küvette bestimmt. Aus dem linearen Zusammenhang zwischen der Extinktionsabnahme und der Zeit (Reaktion pseudo-nullter Ordnung) unter Berücksichtigung der Temperaturendeckung des Lösungsmittels wurden die Geschwindigkeitskonstanten k_1 des homolytischen Zerfalls der Dimeren **7** berechnet (Tab. 8).

$$k_1 = -\text{tg} \alpha / 2 \varepsilon d c(\mathbf{7})$$

Die dafür benötigten Extinktionskoeffizienten wurden zu $\varepsilon^{530 \text{ nm}}$ (Benzol) = 1021, $\varepsilon^{530 \text{ nm}}$ (*ortho*-Dichlorbenzol) = 1089 und $\varepsilon^{530 \text{ nm}}$ (Benzonitril) = 937 l mol⁻¹ cm⁻¹ bestimmt. Hierzu wurden Lösungen von Galvinoxyl in den jeweiligen Lösungsmitteln hergestellt und in ESR-Probenröhren übergeföhrt. Die Konzentrationen der Galvinoxylösungen wurden durch zweimaliges Integrieren des ESR-Signals und durch Vergleich mit benzolischen DPPH-Lösungen, deren Konzentration durch UV/Vis-spektrometrische Messung der Extinktion bei 519 nm^[13] bestimmt wurden, erhalten. Um interne Schwankungen der Signalintensität auszugleichen, wurde jeweils der interne Standard „strong pitch“ mitaufgezeichnet. Von

Tab. 8. Geschwindigkeitskonstanten der Homolyse von **7** bestimmt durch Abfang mit den stabilen Radikalen DPPH und Galvinoxyl

	Radikalfänger Lösungsmittel	Temperatur [°C]	k_1 [s ⁻¹]
<i>meso-7a</i>	DPPH	17.8	5.15 · 10 ⁻⁷
		Benzol	29.4
	Galvinoxyl	37.2	7.90 · 10 ⁻⁶
		38.7	1.54 · 10 ⁻⁵
		48.1	4.20 · 10 ⁻⁵
		52.4	6.61 · 10 ⁻⁵
		56.0	1.30 · 10 ⁻⁴
		64.7	3.57 · 10 ⁻⁴
<i>meso-7a</i>	Galvinoxyl	19.5	8.16 · 10 ⁻⁷
		Benzol	25.8
	Benzol	32.5	9.12 · 10 ⁻⁶
		38.6	1.70 · 10 ⁻⁵
		42.7	3.09 · 10 ⁻⁵
		54.4	1.47 · 10 ⁻⁴
		58.3	2.41 · 10 ⁻⁴
		63.9	4.88 · 10 ⁻⁴
<i>meso-7a</i>	Galvinoxyl	20.7	1.86 · 10 ⁻⁶
		<i>o</i> -Dichlorbenzol	30.6
	Benzol	46.2	6.92 · 10 ⁻⁵
		55.8	2.34 · 10 ⁻⁴
		60.2	3.58 · 10 ⁻⁴
		62.0	4.97 · 10 ⁻⁴
<i>meso-7a</i>	Galvinoxyl	19.9	4.97 · 10 ⁻⁶
		Benzonitril	26.9
	Benzol	31.2	2.45 · 10 ⁻⁵
		40.0	7.78 · 10 ⁻⁴
		54.9	4.66 · 10 ⁻⁴
		60.0	7.78 · 10 ⁻⁴
DL- 7a	Galvinoxyl	18.4	4.33 · 10 ⁻⁷
		Benzol	25.1
	Benzol	37.1	7.10 · 10 ⁻⁶
		44.0	2.55 · 10 ⁻⁵
		53.1	8.81 · 10 ⁻⁵
		55.9	1.13 · 10 ⁻⁴
		66.8	3.78 · 10 ⁻⁴
		68.3	1.21 · 10 ⁻⁴
<i>meso-7b</i>	Galvinoxyl	25.3	4.02 · 10 ⁻⁷
		Benzol	29.2
	Benzol	39.6	3.06 · 10 ⁻⁶
		47.1	9.20 · 10 ⁻⁶
		55.6	2.81 · 10 ⁻⁵
		62.8	7.03 · 10 ⁻⁵
DL- 7b	Galvinoxyl	25.1	2.60 · 10 ⁻⁷
		Benzol	36.9
	Benzol	44.9	4.64 · 10 ⁻⁶
		55.1	2.11 · 10 ⁻⁵
		63.7	5.82 · 10 ⁻⁵
		70.1	1.36 · 10 ⁻⁴

diesen Lösungen wurde anschließend die Extinktion bei 530 nm bestimmt.

Für die kinetischen Messungen durch Verfolgung der Isomerisierung zwischen *meso*- und DL-**7a** wurden jeweils etwa 20 mg *meso-7a* in 1 ml CDCl₃ gelöst und die Lösung entgast. Diese Lösungen wurden anschließend unter Schutzgas in NMR-Röhrchen übergeführt und anschließend definierte Zeiten bei verschiedenen Temperaturen erhitzt. Nach jeder Heizperiode wurde ein ¹H-NMR-Spektrum aufgenommen. In Vergleichsmessungen mit mehreren Proben wurde gezeigt, daß die Aufheizzeiten gegen die langen Meßzeiten bei den angewandten Temperaturen vernachlässigbar sind. Die Konzentrationsverhältnisse zwischen *meso*- und DL-**7a** wurden aus dem Integrationsverhältnis der Methylsignale bestimmt. Alle NMR-Spektren zeigten nur ein Gemisch der beiden Diastereomeren und keine weiteren Signale. Die Gleichgewichtskonzentrationen wurden durch Langzeitmessungen (mehr als acht Halbwertszeiten)

Tab. 9. Geschwindigkeitskonstanten der Isomerisierung von *meso-7a*

	Lösungsmittel	Temperatur [°C]	n ^[a]	k_1 [s ⁻¹]
<i>meso-7a</i>	CDCl ₃	25.0	4	8.57 · 10 ⁻⁶
		35.0	4	2.89 · 10 ⁻⁵
		49.7	4	2.09 · 10 ⁻⁴
		55.0	4	3.70 · 10 ⁻⁴
		65.0	4	9.89 · 10 ⁻⁴

[a] Anzahl der Einzelmessungen.

bestimmt. Im betrachteten Temperaturintervall lag das Gleichgewicht zwischen *meso*- und DL-**7a** zwischen 0.397 und 0.368 entsprechend 71.5 bzw. 73.1% DL. Für die Auswertung der Isomerisierungskinetik wurde der Mittelwert ($K_{meso/DL} = 0.373 \pm 0.021$) aus neun Langzeitmessungen bei fünf verschiedenen Temperaturen verwendet.

Verbrennungsenthalpien: Die Verbrennungswärmen wurden in einem isoperibolen Makrokalorimeter mit gerührtem Außenbad bestimmt^[28]. Wegen einer Konstruktionsänderung während den thermochemischen Messungen ergaben sich unterschiedliche Wärmeäquivalente für das Kalorimeter ($c = 25105.03 \pm 3.39 \text{ J K}^{-1}$ für **8a, b, d, i, ε** = $25096.15 \pm 1.05 \text{ J K}^{-1}$ für **8c, e, f, k** und $\epsilon = 25088.10 \pm 1.06 \text{ J K}^{-1}$ für **8g, h, j**) aus Eichmessungen mit Benzoesäure (Probe 39i des National Bureau of Standards). Die Zündenergie wurde zu 1.46 J bestimmt. Die Proben wurden entweder in Tabletten gepreßt oder in Polyethylenfolien eingeschweißt und in einem Platintiegel verbrannt. Bei den Vorbereitungen zur Verbrennung der kristallinen Substanzen bestand der Verdacht, daß die Substanzen bei der Spülung der Verbrennungsbombe mit Sauerstoff oxidieren. Um diesen Verdacht auszuraumen, verbrannten wir **8h** sowohl als Tablette gepreßt als auch in Polyethylenfolie eingeschweißt. Der Vergleich der gewonnenen Verbrennungsenthalpien (Tab. 11) zeigte eine genügende Stabilität von **8a** während der Versuchsvorbereitung. Dennoch wurden alle Substanzen sofort nach der erfolgreichen Reinigung verbrannt, da selbst kühl gelagerte Verbindungen nach einigen Tagen eine leicht gelbliche Farbe aufwiesen; die gebildeten Verunreinigungen ließen sich jedoch gaschromatographisch nicht detektieren. Die Berechnung und die Korrektur der Daten auf Standardbedingungen erfolgten nach dem üblichen Verfahren^[29]. Die Ergebnisse repräsentativer Verbrennungsexperimente finden sich in Tab. 10^[30]. Tab. 11 zeigt sämtliche Verbrennungsenthalpien Δu_c sowie deren Mittelwerte.

Verdampfungsenthalpien: Die Messung der Verdampfungsenthalpien erfolgte nach der Überführungsmethode im gesättigten Gasstrom^[31]. Die Substanz wurde hierzu bei verschiedenen Temperaturen durch Überleiten eines konstanten Stickstoffstroms in eine Kühlfalle transportiert und dort ausgefroren. Die Substanzmenge pro durchströmtes Gasvolumen ist proportional zum Dampfdruck der Verbindung, wobei der Restdampfdruck der Verbindung in der Kühlfalle berücksichtigt wurde. Die aus der Temperaturabhängigkeit der ermittelten Dampfdrücke (Tab. 12) berechneten Verdampfungsenthalpien finden sich in Tab. 5.

Schwierigkeiten zeigten sich bei der Interpretation der Ergebnisse von **8f**. Diese Substanz wurde destillativ gereinigt und nach der Reinheitsbestimmung (>99.99%) bei 4°C gelagert. Dabei erstarrte die Substanz sofort, schmolz beim Erwärmen auf Raumtemperatur jedoch wieder. Die Dampfdruckmessung von **8f** zeigte bei der Auftragung der überführten Substanzmenge gegen die Temperatur bei etwa 25°C einen Knick. Dies weist auf einen Phasenübergang in diesem Bereich hin, was bedeuten würde, daß **8f** bei Raumtemperatur als Feststoff vorliegen müßte.

Tab. 10. Zusammenfassung typischer Verbrennungsexperimente von **8a–k**

	8a	8b	8c	8d	8e	8f
$m(\mathbf{8})$ [g]	0.320111	0.320579	0.330076	0.364722	0.335754	0.358165
m_{PE} [g]	0.524497	0.540897	0.389939	0.497484	0.489645	0.527348
m_{Faden} [g]	0.000962	0.000930	0.000881	0.000898	0.000867	0.000901
ΔT_c [K]	1.38821	1.45601	1.17897	1.45010	1.38389	1.50195
$\epsilon_{cal}(-\Delta T_c)$ [J]	34850.95	36553.07	29587.64	36404.81	34730.43	37693.22
$\epsilon_{cont}(-\Delta T_c)$ [J]	-20.22	-22.00	-16.74	-21.27	-20.06	-21.97
$\Delta E_{Zers}(HNO_x)$ [J]	34.21	29.32	24.54	24.36	23.64	22.09
ΔE_{Korr} [J]	12.44	13.02	11.86	14.64	13.91	15.37
$-m_{PE}\Delta u_c$ [J]	24322.47	25082.95	18082.61	23069.77	22706.25	24454.65
$-m_{Faden}\Delta u_c$ [J]	16.30	15.75	14.92	15.21	14.68	15.26
$\Delta u_c(\mathbf{8})$ [J g ⁻¹]	-32752.0	-35662.2	-34746.5	-36467.9	-35712.2	-36872.3
$\Delta H_c(\mathbf{8})$ [kJ mol ⁻¹]	-3317.19	-4614.51	-5676.95	-6983.47	-6336.75	-8022.14
$\Delta H_f(\mathbf{8})$ [kJ mol ⁻¹]	-222.42	-283.78	-116.04	-168.19	-135.57	-202.37

	8g	8h	8i	8j	8k
$m(\mathbf{8})$ [g]	0.282270	0.245529	0.345258	0.342472	0.351070
m_{PE} [g]	0.432700	0.455605	/	0.498036	/
m_{O_2} [g]	/	/	0.045904	/	/
m_{Faden} [g]	0.000882	0.000976	0.001069	0.000887	0.000857
ΔT_c [K]	1.21907	1.19747	0.59649	1.41993	0.5255
$\epsilon_{cal}(-\Delta T_c)$ [J]	30584.06	30042.15	14974.84	35623.35	13188.11
$\epsilon_{cont}(-\Delta T_c)$ [J]	-17.74	-17.15	-7.85	-20.88	-7.02
$\Delta E_{Zers}(HNO_x)$ [J]	23.19	11.56	13.73	23.77	15.03
ΔE_{Korr} [J]	11.51	12.39	7.16	14.18	5.89
$-m_{PE}\Delta u_c$ [J]	20065.56	21127.74	/	23095.36	/
$-m_{O_2}\Delta u_c$ [J]	/	/	2111.45	/	/
$-m_{Faden}\Delta u_c$ [J]	14.94	16.53	18.11	15.02	14.51
$\Delta u_c(\mathbf{8})$ [J g ⁻¹]	-37145.7	-36206.1	-37162.9	-36483.1	-37480.4
$\Delta H_c(\mathbf{8})$ [kJ mol ⁻¹]	-7635.41	-8672.31	-10393.30	-6986.37	-8680.7
$\Delta H_f(\mathbf{8})$ [kJ mol ⁻¹]	-195.59	-53.43	-84.59	-165.29	-223.2

Tab. 11. Sämtliche Verbrennungsenergien $\Delta u_c(\mathbf{8})$ von **8a–k**

	8a	8b	8c	8d	8e	8f
$\Delta u_c(\mathbf{8})$	-32779.2	-35723.7	-34757.4	-36479.4	-35740.5	-36860.6
	-32771.6	-35651.2	-34734.9	-36523.7	-35709.9	-36850.3
	-32752.0	-35657.4	-34733.5	-36467.9	-35712.2	-36902.3
	-32653.8	-35724.8	-34761.4	-36411.4	-35706.6	-36895.4
		-35662.2	-34746.5			-36872.3
Mittelwert	-32739.2	-35683.9	-34746.7	-36470.6	-35717.3	-36876.18

	8g	8h	8i	8j	8k
$\Delta u_c(\mathbf{8})$	-37145.7	-36173.2	-37154.9	-36455.3	-37486.8
	-37146.4	-36164.3	-37170.9	-36494.4	-37480.4
	-37155.8	-36266.0	-37164.6	-36571.8	-37475.3
	-37125.9	-36206.1	-37161.2	-36483.1	-37479.4
	-37152.6	-36211.8	-37162.9	-36500.2	
				-36475.9	
				-36465.0	
				-36516.4	
Mittelwert	-37145.3	-36204.3	-37162.9	-36495.6	-37480.5

Tab. 12. Resultate der Substanzüberführungen zur Bestimmung der Verdampfungsenthalpien von **8a–k**

	T [°C]	m [mg]	N ₂ [l]	Gasstrom [l h ⁻¹]	T _{Kond} [°C]	p [Torr]		T [°C]	m [mg]	N ₂ [l]	Gasstrom [l h ⁻¹]	T _{Kond} [°C]	p [Torr]
8a	0.3	34.9	2.430	1.96	-30.0	2.90	8f	20.0	0.49	137.700	1.980	-30.0	0.03 10 ⁻²
	5.1	32.1	1.552			4.08		30.0	0.78	55.860	2.000		0.12 10 ⁻²
	10.0	33.7	1.176			5.53		35.0	0.86	29.040	2.000		0.25 10 ⁻²
	15.1	35.9	0.915			7.49		45.0	1.59	20.660	2.000		0.66 10 ⁻²
	20.0	41.0	0.735			10.5		50.0	1.03	8.520	2.020		1.03 10 ⁻²
	25.0	37.2	0.490			14.2		55.0	0.96	5.370	2.020		1.53 10 ⁻²
	30.0	28.0	0.278			18.8		60.0	2.49	8.280	2.020		2.58 10 ⁻²
	35.1	22.3	0.163			25.4		65.0	1.96	4.480	2.020		3.74 10 ⁻²
8b	40.0	20.3	0.114			33.1	70.0	1.17	1.860	2.020		5.38 10 ⁻²	
	4.9	6.72	1.592	1.47	-30.0	0.64	75.0	1.19	1.270	2.020		8.02 10 ⁻²	
	10.1	6.41	1.004			0.95	8g	20.1	1.82	25.520	1.450	-30.0	0.07 10 ⁻¹
	15.0	6.70	0.735			1.34		25.1	1.25	9.450			0.12 10 ⁻¹
	20.0	7.91	0.613			1.89		30.1	1.00	4.760			0.19 10 ⁻¹
	25.1	5.08	0.282			2.62		35.0	0.60	1.800			0.30 10 ⁻¹
	30.0	5.37	0.221			3.53		40.0	0.97	2.030			0.43 10 ⁻¹
	35.1	4.83	0.147			4.76		45.0	0.93	1.260			0.66 10 ⁻¹
40.0	5.50	0.122			6.52	50.0		0.90	0.773			1.05 10 ⁻¹	
45.0	9.09	0.147			8.93	54.9		1.16	0.689			1.51 10 ⁻¹	
8c	20.1	1.97	25.520	1.45	-30.0	0.88 10 ⁻²	60.0	1.00	0.374			2.42 10 ⁻¹	
	25.1	1.14	9.450			1.37 10 ⁻²	8h	83.2	1.00	4.630	1.760	0.0	1.67 10 ⁻²
	30.1	1.00	4.760			2.39 10 ⁻²		86.7	1.08	3.520	1.700		2.37 10 ⁻²
	35.0	0.55	1.800			3.47 10 ⁻²		88.8	0.83	2.220	1.760		2.91 10 ⁻²
	40.0	0.10	2.030			5.61 10 ⁻²		92.1	1.44	2.750	1.700		4.05 10 ⁻²
	45.0	0.92	1.260			8.28 10 ⁻²		93.6	0.75	1.230	1.760		4.70 10 ⁻²
	50.0	0.84	0.773			1.24 10 ⁻¹		95.8	1.69	2.125	1.700		6.15 10 ⁻²
	54.9	1.10	0.689			1.82 10 ⁻¹		98.8	0.78	0.757	1.760		7.97 10 ⁻²
60.0	0.89	0.374			2.71 10 ⁻¹	8i		80.0	0.59	41.080	1.880	-30.0	0.10 10 ⁻²
8d	20.1	4.16 10 ⁻¹	27.470	1.450	-10.0		0.15 10 ⁻²	85.0	0.53	21.560			0.16 10 ⁻²
	25.2	2.55 10 ⁻¹	9.720				0.26 10 ⁻²	89.9	0.91	22.950			0.27 10 ⁻²
	30.0	6.94 10 ⁻¹	16.340				0.42 10 ⁻²	95.0	0.79	11.900			0.44 10 ⁻²
	35.0	5.12 10 ⁻¹	7.870				0.64 10 ⁻²	100.0	1.02	9.080			0.75 10 ⁻²
	39.9	4.72 10 ⁻¹	4.600				1.00 10 ⁻²	105.0	0.82	4.380			1.24 10 ⁻²
	45.0	3.89 10 ⁻¹	2.670				1.42 10 ⁻²	110.0	0.79	2.670			1.98 10 ⁻²
	49.9	4.02 10 ⁻¹	1.610				2.43 10 ⁻²	115.0	0.82	1.810			3.01 10 ⁻²
	55.1	4.51 10 ⁻¹	1.350			3.25 10 ⁻²	8j	24.8	6.86	35.990	1.940	-30.0	0.19 10 ⁻¹
59.9	4.04 10 ⁻¹	0.750			5.25 10 ⁻²	29.9		9.38	30.200	1.980		0.30 10 ⁻¹	
65.0	4.49 10 ⁻¹	0.540			8.10 10 ⁻²	34.9		10.0	21.510	2.020		0.46 10 ⁻¹	
8e	20.1	2.56	22.980	1.450	-30.0	1.2 10 ⁻²		39.9	10.9	16.130	2.060		0.66 10 ⁻¹
	25.1	1.33	8.380			1.7 10 ⁻²		44.9	12.8	12.010	2.060		1.03 10 ⁻¹
	30.0	1.85	7.420			2.6 10 ⁻²		49.8	13.0	8.200	2.060		1.54 10 ⁻¹
	35.0	2.52	5.810			4.6 10 ⁻²		55.2	12.3	5.290	2.060		2.26 10 ⁻¹
	40.0	1.80	2.960			6.4 10 ⁻²		60.0	10.9	3.250	2.060		3.26 10 ⁻¹
	45.1	1.34	1.566			9.0 10 ⁻²	65.2	9.06	1.890	2.060		4.66 10 ⁻¹	
	50.0	2.54	1.921			13.9 10 ⁻²	8k	42.9	0.86	19.730	1.720	15.0	0.37 10 ⁻²
	55.0	1.95	1.038			19.8 10 ⁻²		50.3	0.71	8.920	1.750		0.66 10 ⁻²
59.9	0.78	0.315			26.1 10 ⁻²	55.8		0.85	5.720	1.750		1.22 10 ⁻²	
						59.9		0.90	4.590	1.750		1.59 10 ⁻²	
						64.2		1.70	6.130	1.750		2.25 10 ⁻²	
						69.3		1.05	2.510	1.730		3.38 10 ⁻²	
						73.1		1.15	1.940	1.730		4.80 10 ⁻²	
						78.9		1.03	1.125	1.730		7.35 10 ⁻²	
						83.6	1.67	1.211	1.730		1.11 10 ⁻¹		

Ähnliche Komplikationen mit Substanzen, deren Schmelzpunkt etwa bei Raumtemperatur liegt, sind in der Literatur bekannt. Zum Beispiel gab es zahlreiche Verbrennungen und Dampfdruckmessungen^[32] von Diphenylmethan (Schmp. 25–26°C) mit $\Delta H_m = 19.2 \text{ kJ mol}^{-1}$ ^[32d]. Die Erfahrung aus diesen Arbeiten und der Vergleich der Eigenschaften von **8f** und **8k** (Schmp. 37°C, $\Delta H_m = 16.74 \pm$

0.21 kJ mol^{-1}) erlaubt uns, die Schmelzenthalpie von **8f** auf etwa 20 kJ mol^{-1} abzuschätzen. Wir interpretieren die Verbrennungsergebnisse von **8f** deshalb als Verbrennung des festen Stoffes (evtl. wird die Verbindung beim Aufpressen des Sauerstoffdruckes von 30 bar fest). Unterstützung für diese Vermutung erhalten wir bei der Zusammenstellung sämtlicher Ergebnisse in Tab. 5. Die Werte

Tab. 13. Hilfsgrößen für die Verbrennung: Wärmekapazität, Dichte und spezifische Volumenausdehnung von **8a–k**

	k_1	Polynom ^[a] k_2	c	c_p^{298} [cal g ⁻¹ K ⁻¹]	c_p^{298} [J g ⁻¹ K ⁻¹]	$d^{298[b]}$ [g cm ⁻³]	(dV/dT) 10 ^{-6[c]} [l g ⁻¹ K ⁻¹]
8a	0.0000284	-0.0164648	2.8020868	0.415	1.736	0.883	1.0
8b	0.0000013	+0.0037753	-0.5618608	0.677	2.832	0.832	1.0
8c	0.0000163	-0.0138693	3.0880635	0.402	1.682	0.992	1.0
8d	0.0000243	-0.0144050	2.6210703	0.485	2.029	0.982	1.0
8e	0.0000157	-0.0126327	2.6777161	0.304	1.272	1.120	1.0
8f	0.0000338	-0.0249953	4.7636697	0.315	1.318	1.016	1.0
8g	0.0000055	+0.0105231	-1.9657401	0.680	2.845	0.998	1.0
8h	0.0000254	-0.0145293	2.4023041	0.327	1.368	1.191	0.1
8i	0.0000034	-0.0013341	0.3674589	0.274	1.142	1.163	0.1
8j	0.0000055	-0.0026985	0.7956403	0.479	2.004	1.121	1.0
8k	0.0000085	-0.0042910	0.8367654	0.316	1.322	1.152	0.1
Polyethylen ^[d]				0.602	2.519	0.920	0.1
Baumwolle ^[e]				0.400	1.674	1.500	0.1
Mylar ^[f]				0.315	1.318	1.380	0.1

^[a] c_p [cal g⁻¹ K⁻¹] = $k_1 T^2 + k_2 T + c$, Polynom aus DSC-Messungen. – ^[b] Pyknometrisch bestimmt. – ^[c] Geschätzt. – ^[d] CH_{1,93}; Δu_c [J g⁻¹] = -46372.90 ± 2.76 . – ^[e] CH_{1,774}O_{0,887}; Δu_c [J g⁻¹] = -16953.6 ± 2.7 . – ^[f] C₁₀H₈O₄; Δu_c [J g⁻¹] = -22858.06 ± 3.60 ; m (trocken) = m (feucht) (1–4.62 10⁻⁵ relative Luftfeuchtigkeit in %).

für das Inkrement CH[N,CO,C] stimmen dann sehr gut miteinander überein.

Die Verdampfungsenthalpien ΔH_v der Verbindungen **8h** und **8i** wurden im Mittel etwa 60°C über Raumtemperatur gemessen. Die Extrapolation auf Standardbedingungen erfordert deshalb eine Korrektur, hervorgerufen durch den Unterschied der Wärmekapazitäten der gasförmigen und der kristallinen Verbindungen. Das entsprechende Verfahren ist bereits beschrieben^[33]. Die benötigten c_p -Werte im kristallinen Zustand wurden aus den Polynomen in Tab. 13 entnommen, die c_p -Werte für den gasförmigen Zustand wurden mit Hilfe des MM3-Kraftfelds berechnet^[33]. Die korrigierten c_p -Werte sind in Tab. 13 zusammengestellt.

Kraftfeldrechnungen: Die Berechnung der Strukturdaten erfolgte mit dem für Alkylbenzole^[34] erweiterten Kraftfeld von Allinger^[35].

Kristallstrukturanalyse von meso-7a: Kristalldaten: C₂₀H₂₄N₂O₂, $M = 324.4$ g mol⁻¹, $a = 1482.2(1)$, $b = 727.90(7)$, $c = 1666.9(2)$ pm, $U = 1798.4 \cdot 10^6$ pm³, $Z = 4$, $d_{\text{calc}} = 1.198$ g cm⁻³, $\lambda = 154.184$ pm, $\mu = 5.82$ cm⁻¹, $F(000) = 696$, $T =$ Raumtemp. – **Kristallsystem:** orthorhombisch, Raumgruppe *Pbca* (Nr. 61). – **Datensammlung und -reduktion:** farbloser Kristall aus Dimethoxyethan von ca. 0.6 × 0.5 × 0.4 mm, gemessene Reflexe: 3985, unabhängige Reflexe: 2154 ($R_{\text{av}} = 0.017$), beobachtete Reflexe: 1542 ($I > 3\sigma(I)$), Absorptionskorrektur: ψ -Scan; Enraf-Nonius-CAD4-Diffraktometer (Graphitmonochromator). – **Strukturlösung und -verfeinerung:** Die Struktur wurde mit direkten Methoden (SIR88^[36]) gelöst und mit der Methode der kleinsten Fehlerquadrate verfeinert, die Wasserstoffatome wurden isotrop verfeinert. $R = 0.053$, $R_w = 0.058$. Verwendet wurde das MOLEN-Programmpaket^[37,38].

* Prof. Dr. H.-G. Viehe zum 65. Geburtstag gewidmet.

- ^[1] 13. Mitteilung: R. Schulze, H.-D. Beckhaus, C. Rüchardt, *Chem. Ber.* **1993**, *126*, 1031–1038.
^[2] C. Rüchardt, H.-D. Beckhaus, *Top. Curr. Chem.* **1985**, *130*, 1–22.
^[3] Übersicht: R. Sustmann, H.-G. Korth, *Adv. Phys. Org. Chem.* **1990**, *26*, 131–178; H. G. Viehe, Z. Janousek, R. Merenyi, *Acc. Chem. Res.* **1985**, *18*, 148–154.
^[4] H.-D. Beckhaus, B. Dogan, S. Verevkin, J. Hädrich, C. Rüchardt, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 313–314; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 320–321; siehe auch Y. Apeloig, R. Biton, A. Abu-Freit, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 2522–2523.

- ^[5] S. Verevkin, B. Dogan, H.-D. Beckhaus, C. Rüchardt, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 693–695; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 674–675.
^[6] W. D. Ollis, M. Rey, I. O. Sutherland, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, **1983**, 1009–1027.
^[7] C. L. Stevens, C. H. Chang, *J. Org. Chem.* **1962**, *27*, 4392–4396.
^[8] Reinheitsbestimmung durch registrierende Differential-Kalorimetrie, *Analysentechnische Berichte* **45**, Bodenseewerk Perkin-Elmer & Co GmbH, Überlingen, **1976**.
^[9] A. R. Katritzky, M. Z. Zerner, M. M. Karelson, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 7213–7214; siehe auch: H.-D. Beckhaus, C. Rüchardt, *Angew. Chem.* **1987**, *99*, 807–808; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, *26*, 770–771.
^[10] J. B. Olson, T. H. Koch, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 756–761; T. H. Koch, J. A. Olesen, J. DeNiro, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 7285–7288.
^[11] H.-D. Beckhaus, J. Schoch, C. Rüchardt, *Chem. Ber.* **1976**, *109*, 1369–1383.
^[12] ^[12a] P. D. Bartlett, T. Funahashi, *J. Am. Chem. Soc.* **1962**, *84*, 2596–2601. – ^[12b] P. D. Bartlett, C. Rüchardt, *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, *82*, 1756–1762. – ^[12c] F. D. Greene, W. Adam, J. E. Cantrill, *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, *83*, 3461–3468.
^[13] E. Ohmes, G. Kothe, A. Naujok, H. Zimmermann, *Ber. Bunsenges.* **1971**, *75*, 895–901.
^[14] R. W. Bennett, D. L. Wharry, T. H. Koch, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 2345–2349.
^[15] G. Hellmann, S. Hellmann, H.-D. Beckhaus, C. Rüchardt, *Chem. Ber.* **1982**, *115*, 3364–3383.
^[16] H.-D. Beckhaus, B. Dogan, J. Pakusch, S. Verevkin, C. Rüchardt, *Chem. Ber.* **1990**, *123*, 2153–2159.
^[17] S. Verevkin, H.-D. Beckhaus, C. Rüchardt, *Thermochim. Acta* **1992**, *197*, 27–39.
^[18] M. Nölke, Dissertation, Univ. Freiburg, **1993**.
^[19] U. Schüle, Dissertation, Univ. Freiburg, **1992**. Dieser Wert der RSE für α -(Dialkylamino)alkyl-Radikale ist bemerkenswert niedriger als die meisten Literaturdaten, die zwischen 3.5 und 22 kcal mol⁻¹ schwanken. Unser Wert stammt aus kinetischen Messungen der Thermolyse von 14 Modellverbindungen mit NH₂-, NHR- oder NR₂-Gruppen und ist durch den Austausch einer Methyl- durch eine Aminogruppe definiert, im Gegensatz zu den Werten der Literatur, die den Austausch von Wasserstoff und der Aminogruppe zugrundelegen. Dieser Unterschied in der Definition führt allein zu 1.6–4.5 kcal mol⁻¹ Unterschied in der RSE je nach dem Substitutionsgrad. Unsere Methode der Bestimmung von Substituenteneffekten ist frei von polaren Effekten. Wir vermuten, daß dies bei den Literaturmethoden nicht immer der Fall ist.
^[20] P. v. R. Schleyer, J. E. Williams, K. P. Blanchard, *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, *92*, 2377–2386.
^[21] ^[21a] J. B. Pedley, R. D. Naylor, S. P. Kirby, *Thermochemical Data*

- of *Organic Compounds*, 2. Aufl., Chapman and Hall, London, 1986. Die $\Delta H_f^0(g)$ -Werte folgender Ketone gingen in die Berechnung der Gruppeninkremente ΔH_{Keton} (Tab. 6) ein (alle Werte sind in kJ mol^{-1} angegeben, H_S : Spannungsenthalpie aus MM2-Rechnungen, ΔH : eingeschätzte Zusammenwirkung von Alkylsubstituenten am Phenylring): Aceton (-217.3), Ethylmethylketon (-238.7), Diethylketon (-257.9), Methyl-*n*-propylketon (-259.0), Isopropylmethylketon (-262.5), 2-Hexanon (-279.8), *tert*-Butylmethylketon (-290.7), 3-Hexanon (-278.3), Ethylisopropylketon (-286.1), *tert*-Butylethylketon (-313.7), Diisopropylketon (-311.3, $H_S = 9.6$), Acetophenon (-86.7), *tert*-Butylisopropylketon (-338.3, $H_S = 13.7$), Benzylmethylketon (-100.7), Ethylphenylketon (-108.7), Di-*n*-butylketon (-344.9), Di-*tert*-butylketon (-345.8, $H_S = 30.8$), Diisobutylketon (-357.6), Phenylpropylketon (-128.2), 2,2,5,5-Tetramethyl-3-hexanon (-393.9), Isobutylphenylketon (-160.7), 2,4,5-Trimethylacetophenon (-189.0, $\Delta H = -6.3$), 2,4,6-Trimethylacetophenon (-204.9, $\Delta H = -23.0$), Diamylketon (-387.4), 2,2,6,6-Tetramethyl-4-heptanon (-421.2, $H_S = 7.5$), 2-Dodecanon (-404.3), Benzophenon (54.9, $H_S = 9.6$), Benzylphenylketon (22.3), Dibenzylketon (5.1), 2,4,6-Triisopropylbenzophenon (-188.5, $\Delta H = 16.7$), Norcampher (-170.6, $H_S = 63.6$), Campher (-267.5, $H_S = 63.6$). - [21b] J. E. Dubois, H. Herzog, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1972**, 932-933; Di-*n*-propylketon (-298.3), *sec*-Butylmethylketon (-284.1), Isobutylmethylketon (-291.2), 4,4-Dimethyl-2-pentanone (-320.5), 3,3,4-Trimethyl-2-pentanone (-328.4, $H_S = 20.9$), 3,3,4,4-Tetramethyl-2-pentanone (-347.7, $H_S = 37.4$).
- [22] J. B. Pedley, R. D. Naylor, S. P. Kirby, *Thermochemical Data for Organic Compounds*, 2. Aufl., Chapman and Hall, London, 1986. Die $\Delta H_f^0(g)$ -Werte folgender Amine gingen in die Berechnung der Gruppeninkremente ΔH_{Alkyl} (Tab. 6) ein (alle Werte sind in kJ mol^{-1} angegeben, H_S : Spannungsenthalpie aus MM2-Rechnungen): Methylamin (-23.0), Ethylamin (-47.4), Dimethylamin (-18.6), Propylamin (-70.2), Isopropylamin (-83.8), Trimethylamin (-23.7), *n*-Butylamin (-92.0), 1-Methyl-*n*-propylamin (-104.9), *tert*-Butylamin (-28.9), Diethylamin (-72.5), Isobutylamin (-98.7) Pyrrolidin (-3.4, $H_S = 31.0$), Piperidin (-47.2, $H_S = 2.1$), Triethylamin (-92.8), Di-*n*-propylamin (-116.1), Diisopropylamin (-144.0), *N,N*-Dimethylanilin (100.5), Butylisobutylamin (-171.0), Di-*n*-butylamin (-156.6), Diisobutylamin (-179.2), Tri-*n*-propylamin (-161.0), *N*-Cyclohexylpiperidin (-113.4, $H_S = 4.2$), Diphenylamin (219.3), Diaminoethan (-17.6), 1-Ethyl-1,2-diaminoethan (-74.0), 1,1-Dimethyl-1,2-diaminoethan (-90.2).
- [23] J. A. Seetula, J. J. Russell, D. Gutmann, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 1347-1353.
- [24] R. Gleißner, Dissertation, Univ. Freiburg, 1988.
- [25] R. Schulze, Dissertation, Univ. Freiburg, 1992.
- [26] [26a] N. B. Chapman, D. J. Trigg, *J. Chem. Soc.* **1963**, 1385-1400. - [26b] T. Thompson, T. S. Stevens, *J. Chem. Soc.* **1932**, 1932-1940.
- [27] W. R. Bergmark, C. deWan, D. G. Whitten, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 8810-8812.
- [28] S. Sunner in *Combustion Calorimetry* (Ed.: S. Sunner, M. Mansson), Pergamon Press, Oxford, 1979, S. 13.
- [29] W. N. Hubbard, S. W. Scott, G. Waddington in *Experimental Thermochemistry* (Ed.: F. D. Rossini), Interscience, New York, 1956, Bd. 1, S. 79.
- [30] Vollständige Ergebnisse siehe F. Welle, Dissertation, Univ. Freiburg, in Vorbereitung.
- [31] [31a] H.-D. Beckhaus, G. Kratt, K. Lay, J. Geiselmann, C. Rüchardt, B. Kitschke, H. J. Lindner, *Chem. Ber.* **1980**, *113*, 3441-3455. - [31b] H.-D. Beckhaus, C. Rüchardt, M. Smisek, *Thermochim. Acta* **1984**, *79*, 149-159.
- [32] [32a] J. Coops, D. Mulder, J. W. Dieneske, J. Smittenberg, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas*, **1946**, *65*, 128. - [32b] G. S. Parks, T. J. West, B. F. Naylor, P. S. Fujii, L. A. McClaine, *J. Am. Chem. Soc.* **1946**, *68*, 2524-2527. - [32c] G. S. Parks, J. R. Mosley, *J. Am. Chem. Soc.* **1950**, *72*, 1850. - [32d] J. S. Chicos, R. Annunziata, L. H. Ladon, A. S. Hyman, J. F. Liebman, *J. Org. Chem.* **1986**, *51*, 4311-4314.
- [33] H.-D. Beckhaus, B. Dogan, J. Schaezter, S. Hellmann, C. Rüchardt, *Chem. Ber.* **1990**, *123*, 137-144; Berechnete Werte ($\text{cal mol}^{-1} \text{K}^{-1}$) für **8h**: $C_p^{298}(g) = 67.0$, $C_p^{364}(g) = 79.9$, für **8i**: $C_p^{298}(g) = 75.9$, $C_p^{374}(g) = 94.0$.
- [34] H.-D. Beckhaus, *Chem. Ber.* **1983**, *116*, 86-96.
- [35] N. L. Allinger, H. L. Flanagan, *J. Comput. Chem.* **1983**, *4*, 399.
- [36] M. C. Burla, M. Camalli, G. Cascarano, C. Giacobozzo, G. Polidori, R. Spagna, D. Viterbo, *J. Appl. Chem.* **1989**, *22*, 389-393.
- [37] MOLEN, Enraf-Nonius, Delft 1991.
- [38] Weitere Einzelheiten zur Röntgenstrukturanalyse wurden deponiert beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen. Dieses Material kann dort unter Angabe des vollständigen Literaturzitats sowie der Deponienummer CSD-400202 angefordert werden.

[351/93]