

THERMOLABILE KOHLENWASSERSTOFFE. XXVI *. BILDUNGSENTHALPIE VON 1,1,2,2-TETRA-*TERT*-BUTYLETHAN

M.A. FLAMM-TER MEER, H.D. BECKHAUS und C. RÜCHARDT

Institut für Organische Chemie und Biochemie, Universität Freiburg, Albertstr. 21, D-7800 Freiburg i.Br. (B.R.D.)

(Eingegangen am 13 April 1984)

ABSTRACT

The title compound (**1**) was prepared in high purity by reducing 3,3-dibromo-2,2,4,4-tetra-methylpentane (**2**) with magnesium in the last step. The heat of combustion, $\Delta H_c^0(c)$, of **1** was measured using an aneroid isoperibol microcalorimeter and the heat of sublimation, ΔH_{sub} , was obtained from the vapour pressure (35–93°C) measured in a flow system. The results: $\Delta H_c^0(c) = -2913.3(\pm 0.9)$, $\Delta H_f^0(c) = -77.6(\pm 0.9)$ and $\Delta H_f^0(g) = -59.9(\pm 0.9)$ kcal mol⁻¹ lead to an outstandingly high value for the excess strain enthalpy ($H_s = 66.3$ kcal mol⁻¹) revealing strong van der Waals repulsions in this highly crowded alkane.

ZUSAMMENFASSUNG

Die Titelverbindung (**1**) wurde hochrein durch Reduktion von 3,3-Dibromo-2,2,4,4-tetra-methylpentan (**2**) mit Magnesium hergestellt. Die Verbrennungswärme $\Delta H_c^0(c)$ von **1** wurde mit einem isoperibol arbeitenden aneroiden Mikrokcalorimeter gemessen. Die Verdampfungsenthalpie ΔH_{sub} von **1** wurde aus dem Dampfdruck abgeleitet, der zwischen 35 und 93°C mit einer Überführungsmethode gemessen wurde. Die Resultate $\Delta H_c^0(c) = -2913.3 (\pm 0.9)$, $\Delta H_f^0(c) = -77.6 (\pm 0.9)$ und $\Delta H_f^0(g) = -59.9 (\pm 0.9)$ kcal mol⁻¹ ergeben die ausserordentlich hohe Spannungsenthalpie $H_s = 66.3$ kcal mol⁻¹. Diese belegt die Wirkung starker van der Waals-Repulsionen in diesem hochverzweigten Alkan.

EINLEITUNG

Hochverzweigte Kohlenwasserstoffe [1] zeichnen sich durch starke sterische Repulsion zwischen nicht miteinander gebundenen Atomen aus. Sie bieten daher die Möglichkeit zum Studium intramolekularer van der Waals-Kräfte und der daraus entstehenden sterischen Spannung. Wegen der beachtlichen Häufung sperriger Gruppen besitzt das 1,1,2,2-Tetra-*tert*-butylethan (**1**) [2–4] deshalb eine hohe Überschussenergie im Vergleich zu einem *n*-Alkan als

* XXV. Mitteilg. s. Lit. 1b.

ungespanntem Referenzwert [5]. Die hohe Spannungsenthalpie (H_s) [6] beschleunigt die homolytische Spaltungsreaktion [2,3] von **1** in Di-*tert*-butylmethylradikale und bedingt damit dessen geringe thermische Stabilität.

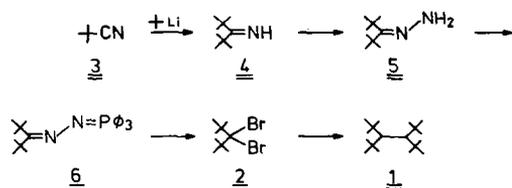
In dieser Arbeit berichten wir über die direkte Bestimmung der Spannungsenthalpie der Titelverbindung durch Messung der Bildungsenthalpie $\Delta H_f^0(c)$ durch Verbrennungskalorimetrie mit einem kürzlich entwickelten Mikrokalorimeter [7]. Die Sublimationsenthalpie leiteten wir aus der Temperaturfunktion des Dampfdrucks von **1** ab, den wir mit einer schon früher [8] entwickelten Transportmethode bestimmten. Zusätzlich bestimmte Månsson ΔH_{sub} durch direkte Kalorimetrie [9]. Die Darstellung von **1** nach dem früher verwendeten Verfahren [2,4] bereitete beträchtliche Schwierigkeiten [10]. Die kürzlich von Maier et al. beschriebene [11] reduktive Dimerisierung von 3,3-Dibromo-2,2,4,4-tetramethylpentan (**2**) mit Magnesium erwies sich als Schlüsselschritt einer wesentlich verbesserten Synthese von **1**.

SYNTHESE

In Anlehnung an Literaturvorschriften wurde **1** in folgender Reaktionsfolge dargestellt.

Darstellung von Pivalonitril (3) nach [12a]

102 g (1.00 mol) Pivalinsäure wurden zusammen mit 51.4 g (400 mmol) Phosphortrichlorid über Nacht gerührt. Das Säurechlorid wurde abdekantiert und destilliert, Sdp. 101–103°C, Ausb. 86.5 g (71%). 82.5 g (800 mmol) des Pivalinsäurechlorids wurden in 300 ml eiskalte Ammoniaklösung eingetroffen. Der ausgeschiedene Niederschlag wurde nach 2 h abfiltriert und das Filtrat zur Trockne eingedampft. Die vereinigten und getrockneten Feststoffe wurden dreimal mit insgesamt 1 l trockenem Essigester aufgeköcht und das verbliebene NH_4Cl wurde abfiltriert. Aus den vereinigten Extrakten kristallisierte das Pivalinsäureamid in weissen Nadeln, Ausb. 51.0 g (74%), Schmp. 153°C (Lit. [13] 154–155°C). 73.2 g (720 mmol) Pivalinsäureamid wurden mit 115 g (800 mmol) Phosphorpentoxid in einem Rundkolben gut vermischt, der Kolben mit einer luftgekühlten Brücke und eisgekühlter Vorlage versehen und in ein auf 220°C vorgeheiztes Ölbad eingetaucht. Die Reaktion setzte nach ca. 5 min ein, freigesetztes **3** wurde kontinuierlich



abdestilliert. Nach ca. 2 h wurde das restliche Produkt im Wasserstrahlvakuum aus dem Reaktionsgefäß in die Vorlage getrieben. Zur Reinigung wurde das Nitril unter Normaldruck destilliert, Ausb. 40.1 g (69%); Sdp. 102–103 °C (Lit. [12b] 104–104.5 °C); IR (Film) $\bar{\nu}$ = 2220 cm^{-1} .

Darstellung von Di-tert-butylketimin (4) [14]

In einem 1 l Kolben versehen mit Intensivkühler, Magnetrührstab und Tropftrichter wurden unter Stickstoffatmosphäre 405 ml (600 mmol) *tert*-Butyllithium (15%ig in *n*-Pentan) vorgelegt und unter Eiskühlung und Rühren 58.0 g (600 mmol) **3** zugetropft. Dann wurde 4 h bei Raumtemperatur gerührt und anschliessend in 350 ml Eiswasser gegossen. Die Phasen wurden getrennt und die wässrige fünfmal mit 150 ml Petrolether 30–50 °C extrahiert. Die vereinigte organische Phase wurde über Magnesiumsulfat getrocknet, das Lösungsmittel an einer Vigreuxkolonne (ϕ = 5 cm, Länge = 70 cm) abdestilliert und das Rohprodukt über eine Brücke bei schwachem Vakuum fraktioniert. Ausb. 49.8 g (59%); Sdp. 78–80 °C/40 Torr (Lit. [15] 62–63 °C/19 Torr); IR (Film $\bar{\nu}$ = 1605 cm^{-1}); $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4 , HMDS): δ = 1.2 (s, 18 H, CH_3), 8.9 (breit s, 1 H, NH).

Darstellung von Di-tert-butylketonhydrazon (5) [16]

Zu 44.9 g (318 mmol) **4** wurden unter Eiskühlung zuerst 17.4 g (348 mmol) Hydrazinhydrat (100%ig) und anschliessend 4 Tropfen 2 N H_2SO_4 zugegeben. Danach wurde das Gemisch 36 h unter Rückfluss gehalten mit Intensivkühler von 0 °C. Nach dem Abkühlen wurde mit Ether verdünnt und Wasser (125 ml) zugefügt. Die wässrige Phase wurde fünfmal mit je 120 ml Ether extrahiert, die vereinigten Etherextrakte wurden neutral gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Es wurde vom Trockenmittel abfiltriert und der Ether in einer Vigreuxkolonne abdestilliert. Der weisse Rückstand wurde aus Petrolether (Sdp. 30–50 °C) umkristallisiert. Ausb. 41.7 g (84% d.Th.) Schmp. 68–69.5 °C (Lit. [16b] Schmp. 68–69 °C); $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4 , HMDS): δ = 5.3 (breit, 2 H, NH_2), 1.37 (s, 9 H, CH_3), 1.13 (s, 9 H, CH_3); (Lit. [16b] δ = 5.3 (s, 2 H, NH_2), 1.39 (s, 9 H, CH_3), 1.20 (s, 9 H, CH_3); IR, $\bar{\nu}$ = 3395, 3245, 1640, 1580, 1365 und 1390 cm^{-1} .

Darstellung von Di-tert-butylketonphosphazin (6) [16a]

21 g (80 mmol) wasserfreies Triphenylphosphin, zuvor bei 60 °C und 0.2 Torr 18 h über P_2O_5 getrocknet, wurden in 250 ml wasserfreiem Benzol gelöst und bei 0 °C unter Rühren tropfenweise innerhalb von 45 min mit 12.8 g (80 mmol) Brom in 100 ml abs. Benzol versetzt. Dabei bildete sich ein farbloser Niederschlag von Triphenylphosphindibromid. Nach beendeter Zugabe wurde die Aufschlammung noch 30 min bei Raumtemperatur gerührt. Dann

wurde eine Lösung aus 12.5 g (80.1 mmol) **5** und 17.8 g (176 mmol) abs. Triethylamin in 80 ml abs. Benzol innerhalb von 1 h zugetropft. Die Temperatur stieg dabei nicht über 20 °C. Anschliessend wurde noch 5 h bei Raumtemperatur gerührt. Der Niederschlag von Triethylammoniumbromid wurde abgesaugt und das gelbe Filtrat eingengt, bis **6** auskristallisierte. Es wurde aus Petrolether/Chloroform (1 : 1) umkristallisiert. In der Kälte bildeten sich grosse, zitronengelbe Kristalle. Ausb. 26 g (78%); Schmp. 109–110 °C (Lit. [16a] 109–110 °C); ¹H-NMR (CCl₄, HMDS): δ = 7.85–7.18 (m, 15 H, ArH), 1.57 (s, 9 H, CH₃), 1.05 (s, 9 H, CH₃); (Lit. [16a] = 7.9–7.3 (m, 15 H, ArH), 1.60 (s, 9 H, CH₃), 1.12 (s, 9 H, CH₃)).

Darstellung von 3,3-Dibrom-2,2,4,4-tetramethylpentan(2) [11]

Zu einer Lösung von 37.5 g (90 mmol) **6** in 200 ml abs. CCl₄ wurden unter Stickstoffatmosphäre und bei starkem Rühren zwischen 6 und 10 °C 28.5 g (180 mmol) Brom in 370 ml abs. CCl₄ eingetropft. Das Reaktionsgemisch wurde noch 5 h bei Raumtemperatur gerührt und anschliessend von dem zähen gelblichen Niederschlag abfiltriert und eingengt. Der ölige Rückstand wurde über Kieselgel mit Methylenchlorid als Laufmittel chromatographiert und dann bei 50 °C und 12 Torr sublimiert. Ausb. 17.2 g (69%); (Lit. [11] 65%); Schmp. 174 °C (Lit. [11] 175 °C); ¹H-NMR (CCl₄, HMDS): δ = 1.43 (s, CH₃) (Lit. [11] (CDCl₃, TMS): δ = 1.49 (s, CH₃)).

Darstellung von 1,1,2,2-Tetra-tert-butylethan (I) [11]

In einem 250 ml Dreihalskolben, versehen mit Magnetührstab, Tropftrichter und Rückflusskühler wurden 2.4 g (100 mmol) Magnesiumspäne vorgelegt. Die Apparatur wurde im Vakuum ausgeheizt und mit Argon belüftet. Unter Argonschutzgas wurde bei Raumtemperatur eine Lösung von 17 g (60 mmol) **2** in 80 ml abs. Ether, die zuvor 12 h über Molekularsieb 4 Å getrocknet worden war, eingetropft. Nach etwa 2 min trübte sich die Reaktionslösung, und der Ether begann zu sieden. Es wurde noch 36 h gerührt und unter Eiskühlung mit 100 ml Eiswasser hydrolysiert. Die wässrige Phase wurde abgetrennt und 5 mal mit 100 ml Ether extrahiert. Die vereinigten Etherextrakte wurden neutral gewaschen, getrocknet und eingengt.

Es wurden 3.5 g eines zähen, gelben Öls erhalten, welches über Kieselgel mit Pentan als Elutionsmittel chromatographiert wurde. Das so erhaltene farblose Öl wurde 4 mal aus Methanol umkristallisiert. Ausb. 990 mg (13%) (Lit. [11b] 17%); Schmp. (DSC) 152 °C (Zers.), (Lit. [4b] 168–172 °C (Zers.); ¹H-NMR (CCl₄, TMS): δ = 1.17 (s, 18 H, CH₃), 1.27 (s, 18 H, CH₃), 2.26 (s, 2 H, CH); (Lit. [4b] (CCl₄, TMS): δ = 1.13 (s, CH₃), 1.23 (s, CH₃), 2.30 (s, CH₃)). MS (CI-Methan) *m/e* = 141 (6%, (C₄H₉)₂ CHCH₂⁺); 128 (5.5); 127 (42, M/2⁺); 126 (6, M/2 – 1); 113 (30.5); 112 (27); 111 (10.3); 97 (15); 96 (3); 85 (18); 72 (7.5); 71 (100, C₄H₉CH₂⁺).

TABELLE 1

Resultate der Verbrennungsexperimente des 1,1,2,2-Tetra-*tert*-butylethan (1), Bezeichnung der Grössen nach [18]

	1	2	3	4	5	6	7
m (l) (g)	0.044727	0.041337	0.047901	0.044352	0.050225	0.051184	0.038808
m (Mylar) (g) ^a	0.012793	0.012634	0.012525	0.012477	0.012553	0.012543	0.012567
m (Faden) (g)	0.000614	0.000525	0.000582	0.000594	0.000536	0.000601	0.000608
Δt_c (K) ^b	1.83083	1.69335	1.92617	1.80015	2.00948	2.04613	1.60497
ϵ (calor)($-\Delta t_c$)(cal)	-583.51	-542.65	-617.26	-576.88	-643.96	-655.71	-514.33
ϵ (cont)($-\Delta t_c$)(cal)	-1.17	-1.07	-1.24	-1.15	-1.28	-1.32	-1.02
ΔE (Korr. Std. Bedg.) (cal)	0.21	0.20	0.23	0.21	0.23	0.24	0.19
$-m\Delta u_c$ (Mylar) (cal)	70.10	69.07	68.63	68.37	68.78	68.73	68.86
$-m\Delta u_c$ (Faden) (cal)	2.49	2.13	2.36	2.41	2.17	2.44	2.46
Δu_c (l) (cal g ⁻¹)	-11436.2	-11417.6	-11417.8	-11424.1	-11422.4	-11434.4	-11427.3
ΔH_c (l) (kcal mol ⁻¹) ^c	-2915.96	-2911.23	-2911.27	-2912.88	-2912.46	-2915.49	-2913.69
ΔH_f (l) (kcal mol ⁻¹)	-74.94	-79.67	-79.64	-78.03	-78.45	-75.41	-77.21

^a korrigiert auf trockene Luft (rel. Feuchtigkeit = 0%) [17].

^b $\Delta t_c = t_r - t_i + \Delta t_{\text{korr}}$.

^c ϵ (cont)($-\Delta t_c$) = ϵ (cont)($t_i - 25^\circ\text{C}$) + ϵ (cont)($25^\circ\text{C} - t_i + \Delta t_{\text{korr}}$).

^d Summe der Posten 81-85, 87-90, 93 u. 94 in [18].

^e Mittelwert $-2913.28 (\pm 0.71, 0.024\%)$ kcal mol⁻¹.

MESSUNG DER VERBRENNUNGSENTHALPIE

Die Reinheit der Probe von **1** (mehrfach aus abs. Methanol umkristallisiert und im Vakuum getrocknet) wurde durch gaschromatographische Analyse (Fraktometer F 20, Fa. Perkin-Elmer, FID-Detektor, 2 m-Stahlsäule, 1% SE 30 auf Volaspher, 40–130 °C) zu $\geq 99.95\%$ bestimmt. Proben von ca. 40–50 mg **1** wurden zu einer Tablette gepresst (8 t, Presswerkzeug 5 mm ϕ) und in eine Folie aus Mylar (Fa. DuPont) [17] eingeschweisst.

Das verwendete isoperibole aneroide Mikrokalorimeter, sowie die Arbeitstechnik wurden bereits beschrieben [7].

Die Eichmessungen mit Benzoesäure (National Bureau of Standards, SRM 93i) ergaben ein Wärmeäquivalent von 318.714 (± 0.040) cal K⁻¹ (Versuch Nr. 1) bzw. nach einer Änderung des Versuchsaufbaues 320.461 (± 0.054) cal K⁻¹ (Versuch Nr. 2 bis 7).

Die Berechnung des isothermen Bombenprozesses und die Korrektur der Daten auf Standardbedingungen erfolgten in der üblichen Weise [18]. Die dazu benötigte Dichte von **1** wurde mit der Schwebemethode [8] zu 0.869 g cm⁻³ und die spezifische Wärme mit dem Differential-Scanning-Kalorimeter (DSC-2, Fa. Perkin-Elmer) zu $c_p = 0.46$ cal g⁻¹ K⁻¹ bestimmt. Alle übrigen verwendeten Hilfsgrößen finden sich in [7].

Die Resultate der einzelnen Verbrennungsexperimente finden sich in Tabelle 1, die daraus errechneten Bildungsenthalpien in Tabelle 2.

THERMISCHES VERHALTEN UND SUBLIMATION VON **1**

Beim Erwärmen von **1** im Differential-Scanning-Kalorimeter (Heizrate 5 K min⁻¹) wurden zwei thermische Prozesse beobachtet. Bei 45 °C erfolgt eine endotherme Phasenumwandlung mit $\Delta H_U = 0.43$ (± 0.02) kcal mol⁻¹ in die Hochtemperaturmodifikation von **1** und bei 152 °C beginnt die stark

TABELLE 2

Bildungs- und Sublimationswärmen von **1** (kcal mol⁻¹)

$\Delta H_c^0(c)$	$\Delta H_f^0(c)$	ΔH_{sub}		$\Delta H_f^0(g)$	H_s^d
		25 °C	30–93 °C		
-2913.3	-77.6	17.75 ^a	17.18 ^b	-59.9	66.3
± 0.86	± 0.9	± 0.13	± 0.33	± 0.9	
		17.61 ^c			

^a kalorimetrisch bestimmt [9].^b abgeleitet aus dem Dampfdruck der Hochtemperaturmodifikation von **1** (Tab. 3).^c bezogen auf die bei 25 °C vorliegende Modifikation, Umwandlungsenthalpie $\Delta H_U = 0.43$ (± 0.02) addiert.^d Berechnet mit Schleyer's Inkrementen [5b].

TABELLE 3

Dampfdruck von **1**^a bestimmt mit der Überführungsmethode [8] (N₂-Strom 0.5 bis 2 l h⁻¹)

$T(^{\circ}\text{C})$	$m \mathbf{1} \text{ (mg l}^{-1}\text{)}^{\text{b}}$	$p' \text{ (Torr)}^{\text{c}}$
93.3	8.604	0.775
82.1	4.305	0.388
69.1	1.582	0.1424
57.5	0.5866	0.0528
47.9	0.2529	0.0228
31.2	0.04549	4.09×10^{-3}
22.5	—	$2.70 \times 10^{-3}^{\text{d}}$

^a In der Hochtemperaturmodifikation, $\Delta H_{\text{U}} 0.43 \pm 0.02 \text{ kcal mol}^{-1}$ (45 °C), s. Text.^b Kondensat an **1** aus 1 l bezogen auf 22.5 °C. N₂ zuvor gesättigt bei der Temperatur T .^c scheinbarer Dampfdruck (Restdampfdruck bei der Kondensationstemperatur von 22.5 °C berücksichtigt) ergibt $\Delta H_{\text{sub}} = 17.18 \pm 0.38 \text{ kcal mol}^{-1}$.^d Extrapoliert.

exotherme Zersetzung, begleitet vom Schmelzvorgang. Die beim Auskristallisieren erhaltene und für die Verbrennungsexperimente verwandte Tieftemperaturform bildet sich durch Abkühlen der Hochtemperaturform auf 20 °C wieder zurück. Oberhalb von 30 °C war jedoch die Hochtemperaturform einige Tage beständig. Die Dampfdruckmessungen wurden deshalb an der letzteren vorgenommen.

Die Apparatur und das Verfahren zur Bestimmung von Gleichgewichtsdampfdrücken wurde ausführlich beschrieben [8]. Wir leiteten einen N₂-Gasstrom (0.5–2 l h⁻¹) durch eine fein gemörserte und temperierte Probe von **1** (ca. 0.1 g), kühlten den Gasstrom auf 22.5 °C ab und wogen das dabei erhaltene Kondensat aus. Um daraus den scheinbaren Dampfdruck $p'(T)$ zu errechnen wurde zunächst durch Extrapolation der erhaltenen linearen Beziehung zwischen dem Kehrwert der absoluten Temperatur und p' auf 22.5 °C der Restdruck an **1** bei der Kondensationstemperatur abgeschätzt. Um diesen Wert wurde jeder Dampfdruck p' korrigiert und erneut der Restdruck extrapoliert. Durch mehrmalige Anwendung dieses iterativen Verfahrens ergaben sich schliesslich die in Tabelle 3 angegebenen Dampfdrucke und aus deren Temperaturfunktion $\Delta H_{\text{sub}} = 17.18 \text{ kcal mol}^{-1}$. Für die Tieftemperaturmodifikation von **1** ergibt sich damit nach Addition von ΔH_{U} $\Delta H_{\text{sub}} = 17.61 \text{ kcal mol}^{-1}$. Dieser Wert stimmt ausgezeichnet mit der bei 25 °C an der Tieftemperaturmodifikation von **1** kalorimetrisch gemessenen Sublimationsenthalpie [9] überein (Tabelle 2).

DISKUSSION

Aus den Resultaten der kalorimetrischen Messungen (Tab. 2) ergibt sich als Standardbildungsenthalpie des gasförmigen 1,1,2,2-Tetra-*tert*-butylethan

(1) $-59.9 (\pm 0.9)$ kcal mol⁻¹. Legt man Schleyer's Definition [5b] des spannungsfreien Referenzwertes zugrunde [2], so entspricht dies einer Spannungsenthalpie von 66.3 kcal mol⁻¹. Das thermisch sehr labile Tetra-*tert*-butylethan [2] besitzt damit die höchste, experimentell ermittelte Spannungsenthalpie aller nichtcyclischen Kohlenwasserstoffe [1,19]. Deshalb ist es auch nicht verwunderlich, dass für **1** erstmals eine grössere Diskrepanz zwischen den experimentell bestimmten und der mit dem Kraftfeld MM2 berechneten [2,20] Bildungsenthalpie für einen nicht cyclischen Kohlenwasserstoff festgestellt wird. Eine Optimierung des Kraftfeldes zur Überwindung dieser Diskrepanz und damit eine Vergrößerung des Parametrisierungsbereichs des Kraftfeldes ist in Bearbeitung.

DANKSAGUNG

Wir danken Frau Dr. M. Månsson für die kalorimetrische Messung der Sublimationsenthalpie, der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für die Unterstützung dieser Arbeit und Frl. P. Faller und Herrn E. Hickl für experimentelle Mithilfe. Prof. Dr. G. Maier gilt unser Dank für seinen Hinweis auf den neuen Syntheseweg von **1** vor der Publikation [11a].

LITERATUR

- 1a Übersicht: C. Rüchardt und H.-D. Beckhaus, *Angew. Chem.*, 92 (1980) 417; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 19 (1980) 429.
- b XXV Mitteilung: W. Bernlöhr, H.-D. Beckhaus und C. Rüchardt, *Chem. Ber.*, im Druck.
- 2 H.-D. Beckhaus, G. Hellmann und C. Rüchardt, *Chem. Ber.*, 111 (1978) 72.
- 3 G. Hellmann, S. Hellmann, H.-D. Beckhaus und C. Rüchardt, *Chem. Ber.*, 115 (1982) 3364.
- 4a G.D. Mendenhall, D. Griller, D. Lindsay, T.T. Tidwell und K.U. Ingold, *J. Am. Chem. Soc.*, 96 (1974) 2441.
- b S. Brownstein, J. Dunogues, D. Lindsay und K.U. Ingold, *J. Am. Chem. Soc.*, 99 (1977) 2073.
- 5 Zu unterschiedlichen Definitionen des spannungsfreien Referenzwertes siehe:
 - a U. Burkert und N.L. Allinger, *Molecular Mechanics*, American Chemical Society, Monograph Series 177, Washington, DC, 1982.
 - b P.v.R. Schleyer, J.E. Williams und K.R. Blanchard, *J. Am. Chem. Soc.*, 92 (1970) 2377. ΔH_f° : CH₃, -10.05 ; CH, -2.16 ; und C, -0.04 kcal mol⁻¹.
- 6 Orientierende Messungen [2] an **1** zur Ermittlung von $\Delta H_f^\circ(c)$ waren wegen experimentellen Schwierigkeiten recht ungenau, und die Sublimationsenthalpie von **1** wurde früher nur geschätzt [2].
- 7 H.-D. Beckhaus, C. Rüchardt und M. Smisek, *Thermochim. Acta*, 79 (1984) 149.
- 8 H.-D. Beckhaus, G. Kratt, K. Lay, J. Geiselmann, C. Rüchardt, B. Kitschke und H.J. Lindner, *Chem. Ber.*, 113 (1980) 3441.
- 9 M. Månsson, Privatmitteilung.

- 10 Die Reduktion des 3-Chlor-2,2,4,4-tetra-methylpentan mit Natrium [4,2] verlief mit geringer und stark wechselnder Ausbeute. M.A. Flamm-ter Meer, Dissertation Universität Freiburg, in Vorbereitung.
- 11a H.-O. Kalinowski, E. Röcker und G. Maier, *Org. Magn. Reson.*, 21 (1983) 64.
b G. Maier, Privatmitteilung, 1983.
- 12a R.E. Kent und S.M. McElvain, *Org. Synth. Coll. Vol. 3*, Wiley, New York, 1955, S. 490.
b J. Vekemans und A. Bruylants, *Bull. Soc. Chim. Belg.*, 68 (1959) 541.
- 13 H.S. Mosher, *J. Am. Chem. Soc.*, 73 (1951) 3948.
- 14 G.D. Mendenhall und K.U. Ingold, *J. Am. Chem. Soc.*, 95 (1973) 2963.
- 15 D.H.R. Barton, F.S. Guziec und I. Shahak, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, (1974) 1794.
- 16a T.G. Back, D.H.R. Barton, M.R. Britten-Kelly und F.S. Guziec, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, (1976) 2079.
b H.D. Hartzler, *J. Am. Chem. Soc.*, 93 (1971) 4527.
- 17 W.D. Good, D.R. Douslin, D.W. Scott, A. George, J.L. Lacina, J.P. Dawson und G. Waddington, *J. Phys. Chem.*, 63 (1959) 1133.
- 18 W.N. Hubbard, D.W. Scott und G. Waddington, in F.D. Rossini (Herausg.), *Combustion Calorimetry, Vol. I*, Pergamon Press, Oxford, 1979, S. 79.
- 19 T.T. Tidwell, *Tetrahedron*, 34 (1978) 1855.
- 20 E. Osawa, H. Shirahama und T. Matsumoto, *J. Am. Chem. Soc.*, 101 (1979) 4824.