

THERMOLABILE KOHLENWASSERSTOFFE. XXIX. * VERBRENNUNGSENTHALPIE UND SUBLIMATIONSENTHALPIE VON TRI-TERT-BUTYLMETHAN

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

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

(Eingegangen am 22 April 1986)

ZUSAMMENFASSUNG

Die Verbrennungsenthalpie der Titelverbindung **1** $\Delta H_c^0(c) = -2120.8 (\pm 0.6) \text{ kcal mol}^{-1}$ wurde kalorimetrisch gemessen, die Verdampfungsenthalpie $\Delta H_{\text{sub}} = 1.84 (\pm 0.02) \text{ kcal mol}^{-1}$ aus Dampfdruckmessungen bei 22 bis 57°C abgeleitet. Die daraus erhaltene Bildungsenthalpie $\Delta H_f^0(g) = -56.4 (\pm 0.6) \text{ kcal mol}^{-1}$ entspricht einer Spannungsenthalpie $H_s = 37.1 \text{ kcal mol}^{-1}$, verursacht durch sterische Repulsion zwischen den drei tert-Butylresten.

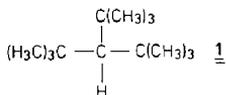
ABSTRACT

The heat of combustion of the title compound **1** $\Delta H_c^0(c) = -2120.8 (\pm 0.6) \text{ kcal mol}^{-1}$ was measured by calorimetry, its heat of sublimation $\Delta H_{\text{sub}} = 1.84 (\pm 0.02) \text{ kcal mol}^{-1}$ was derived from vapour pressure measurements at 22 to 57°C. The resulting heat of formation, $\Delta H_f^0(g) = -56.4 (\pm 0.6) \text{ kcal mol}^{-1}$, corresponds to a strain enthalpy of $H_s = 37.1 \text{ kcal mol}^{-1}$, which is due to steric repulsion between the three tert-butyl groups.

EINLEITUNG

Tri-tert-butylmethan **1** fand als besonders hochverzweigte Verbindung vielfaches Interesse [2–7]. Die auffallend geringe thermische Stabilität [2] dieses Alkans [3], sein verzerrtes Molekülgerüst [4,5], sowie die dynamischen Aspekte seiner Struktur [6,7] sind Konsequenzen starker intramolekularer Van der Waals Repulsionen zwischen den drei geminal verknüpften tert-Butylresten. Das Ausmaß der van der Waals Spannung ist an einer erhöhten Bildungsenthalpie direkt als Überschußenthalpie bzw. Spannungsenthalpie [8,9] meßbar. Aus Kraftfeldrechnungen [10] wurde eine Spannungsenthalpie $H_s = 37.1 \text{ kcal mol}^{-1}$ [2] (MM2-Kraftfeld [11]) vorhergesagt; eine experimentelle Bestimmung fehlt jedoch bis heute.

* XXVIII Mitteil. s. Lit. 1.



Wir unternahmen deshalb thermochemische Messungen zur Bestimmung von $\Delta H_f^0(\text{g})$ von **1**. Messungen der Verbrennungswärme $\Delta H_c^0(\text{c})$ mit einem Mikrokolorimeter [12] lieferten die Standard-Bildungsenthalpie $\Delta H_f^0(\text{c})$, und die Sublimationsenthalpie ΔH_{sub} ergab sich aus Dampfdruckmessungen mit einer Überführungsmethode [13,14].

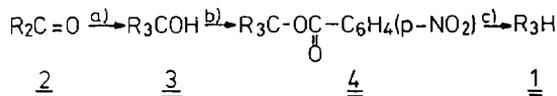
SYNTHESE UND REINIGUNG

Die Synthese erfolgte, wie schon früher [2] beschrieben, durch Reduktion des *p*-Nitrobenzoats **4** von Tri-tert-butylcarbinol **3**. Verbesserte Aufarbeitung und Reinigung führte zu einer vierfach höheren Ausbeute (früher nur 6% [2]) dieses extrem flüchtigen Alkans mit paraffinartiger Konsistenz.

Synthese von 2,2,4,4-Tetramethylpentan-3-on (2) (nach Lit. 15)

Magnesiumspäne (46.6 g, 2.00 mol) wurden im Mörser zerrieben und in einem 1 l Dreihalskolben im Ölpumpenvakuum auf ca. 150°C erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde mit Stickstoff belüftet und mit einem Körnchen Jod versetzt. Nach ca. 1 h wurden die Magnesiumspäne mit Ether benetzt. Dann wurde die Reaktion bei Raumtemperatur durch Zugabe von 2 ml tert-Butylchlorid gestartet und das restliche tert-Butylchlorid — insgesamt 186 g (2.00 mol) — mit 300 ml Ether verdünnt unter Rühren bei leichtem Rückfluß eingetropt. Nach beendeter Zugabe ließ man auf Raumtemperatur abkühlen.

Unter Stickstoffatmosphäre gab man 136 g (1.1 mol) frisch destilliertes Pivalinsäurechlorid zusammen mit Ether und vorher getrocknetem Kupfer-I-chlorid in einen Kolben. Diese Mischung wurde unter Rühren auf -25°C abgekühlt und das Grignard-Reagens tropfenweise zugegeben. Das Starten der Reaktion zeigte sich durch einen plötzlichen Temperaturanstieg. Das Grignard-Reagens wurde so langsam zugetropft, daß die Temperatur unter 0°C blieb. Anschließend ließ man über Nacht bei 0°C rühren.



R = t-C₄H₉

a) RL₁, H⁺/H₂O. b) CH₃Li; 4-NO₂-C₆H₄-COCl. c) Li/C₂H₅NH₂

Der violette Brei wurde auf 500 g Eis and ca. 1 l gesättigte Ammoniumchloridlösung gegossen. Die etherische Phase entfärbte sich, wurde von der wässrigen abgetrennt und dreimal mit je 200 ml Ether extrahiert. Die vereinigten Etherextrakte wurden solange mit 2 N Natronlauge geschüttelt, bis die wässrige Phase nicht mehr blau gefärbt war (dreimal mit je 250 ml). Die Etherphasen wurden über Magnesiumsulfat getrocknet und über eine Vigreux-Kolonnen abdestilliert. Man destillierte das Pivalon im Wasserstrahlvakuum über eine Drehbandkolonne.

Ausbeute: 110 g (70%); Sdp: 40°C/14 Torr (Lit. [16] 154°C); IR (Film): 1685 (CO) cm^{-1} ; $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4 , HMDS): $\delta = 1.30$ (s; $\text{C}(\text{CH}_3)_3$).

Darstellung von Tri-tert-butylcarbinol (3) [17]

Zu 190 ml (302.5 mmol) tert-Butyllithium (15 %ig in n-Pentan) wurden bei -78°C mit Rühren unter Stickstoffatmosphäre 35.5 g (255 mmol) Di-tert-butylketon (2) in 210 ml abs. Ether langsam eingetropf. Es wurde über Nacht bei -78°C weitergerührt, danach mit 120 ml Wasser hydrolysiert, so daß die Temperatur nicht über 0°C anstieg.

Die Phasen wurden getrennt und die wässrige viermal mit Ether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden neutral gewaschen und über MgSO_4 getrocknet. Der Ether wurde abdestilliert, durch kurzzeitiges Erhitzen im Wasserstrahlvakuum ($80\text{--}90^\circ\text{C}$ Ölbadtemperatur) wurden die niedersiedenden Nebenprodukte abgedampft. Der farblose Rückstand wurde zur Reinigung bei $70^\circ\text{C}/12$ Torr sublimiert.

Ausbeute: 31.1 g (61%); Schmp.: $118\text{--}119^\circ\text{C}$ (Lit. [17] $113\text{--}117^\circ\text{C}$); IR (KBr): 3625 (OH) cm^{-1} ; $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4 , HMDS): $\delta = 1.28$ (s; $\text{C}(\text{CH}_3)_3$).

Darstellung von Tri-tert-butylcarbinyll-p-nitrobenzoat (4) [17]

Aus einer Lösung von 40 g (200 mmol) Tri-tert-butylcarbinol (3) in 300 ml abs. Ether wurde durch Eintropfen von 130 ml (210 mmol) Methyl-lithium (1.6 m Lösung in Ether) zwischen -10°C und -5°C unter Stickstoffatmosphäre das Lithiumsalz des Alkohols erzeugt. Es wurde noch 1 h bei -5°C gerührt, danach bei -30°C eine Lösung von 35.9 g (210 mmol) frisch hergestelltem *p*-Nitrobenzoylchlorid in 200 ml abs. Ether eingetropf. Anschließend wurde über Nacht bei -5°C weitergerührt.

Am nächsten Tag wurde soviel Eiswasser zugegeben, bis das ausgefallene Lithiumchlorid in Lösung ging. Die Phasen wurden getrennt und die wässrige Phase mit Ether extrahiert, bis alles Produkt daraus entfernt war (ca. 1500 ml). Die vereinigten Etherphasen wurden mit eiskalter gesättigter Kochsalzlösung und anschließend mit Wasser zum Neutralpunkt gewaschen. Nach dem Trocknen über MgSO_4 wurde der Ether abdestilliert und der gelbliche Rückstand dreimal aus Petrolether umkristallisiert.

Ausbeute: 42 g (62%); (Lit. [17] 55%); Schmp.: 105–106°C (Lit. [17] 105–106°C, Zers. 108°C); $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4 , TMS): $\delta = 1.42$ (s; 27H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 8.10 (q; 4H; ArH).

Darstellung von Tri-tert-butylmethan (I) [2,18]

In einem Dreihalskolben, bestückt mit Aceton-Trockeneis-Kühler, Magnetrührstab, Tropftrichter ohne Druckausgleich sowie Schliffolive mit Hahn wurden unter Stickstoffatmosphäre 17.4 g (2.5 mol) feingeschnittenes Lithium vorgelegt. Dazu wurden 750 ml wasserfreien Ethylamins (Fa. Fluka AG), das zuvor über KOH-Plättchen geleitet wurde, bei -20°C einkondensiert. Das tiefblaue Reaktionsgemisch wurde 2 h bei Raumtemperatur gerührt. Dazu wurde eine gesättigte Lösung von 17.4 g (50 mmol) Tri-tert-butyl-*p*-nitrobenzoat in Tetrahydrofuran (zuvor über LiAlH_4 absolutiert) bei Raumtemperatur eingetropfelt. Es wurde noch 4 h gerührt danach mit *n*-Pentan verdünnt und unter Eiskühlung mit Eiswasser hydrolysiert.

Zum Erzielen einer guten Ausbeute ist die hohe Flüchtigkeit von **1** zu beachten. Die Phasen wurden getrennt, die wässrige viermal mit Pentan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit Ammoniumchloridlösung und Wasser neutral gewaschen und über MgSO_4 getrocknet. Nach dem Abfiltrieren des Trockenmittels wurde das Pentan an einer Drehbandkolonne abdestilliert. Über einen Mikrodestillationsaufsatz — Kühler Temperatur 0°C — wurde der Rückstand weiter konzentriert. Die Ölbadtemperatur wurde dabei von 40°C bis auf 120°C gesteigert. Dabei wurde magnetisch gerührt. Danach wurde Wasserstrahlvakuum angelegt und eine längere in die Lösung eintauchende und eine kürzere über der Lösung endende Siedekapillare benutzt, um den sich bildenden Schaum zu brechen. Das Produkt konnte bei 130°C Ölbadtemperatur übergetrieben werden. Es erstarrte sofort im Kühler.

Ein Großteil wurde durch anschließendes Aufschmelzen isoliert. Die Reste wurden in Pentan aufgenommen und durch Einengen gewonnen. Zur weiteren Reinigung wurde das Produkt in einer Kühlmantelsäule über Kieselgel mit Pentan als Laufmittel chromatographiert. Abschließend wurde **1** bei 18°C und 20 Torr sublimiert.

Ausbeute: 21 g (23%); (Lit [2] 6%); Schmp.: $83\text{--}84^\circ\text{C}$ (Lit. [18] $83\text{--}85^\circ\text{C}$); IR (CCl_4): = 2880, 1455 (breit), 1393, 1369, 1183 cm^{-1} ; $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS): $\delta = 1.23$ (s; 27H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 1.37 (s; 1H, CH); $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , TMS): $\delta = 64.86$ (d; CH), 38.34 (s; $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 34.79 (q; $\text{C}(\text{CH}_3)_3$).

Nach GC (Quarzglaskapillare 50 m \times 0,23 mm, SE54, 120°C) enthält das Produkt noch 0.2% 2,4,4-Trimethyl-3-(2,2-dimethylethyl)-pent-1-en (**5**) sowie ein weiteres Olefin ähnlicher Struktur zu 0.05%. Eine weitere Aufreinigung gelang nicht.

MESSUNG DER VERBRENNUNGSENTHALPIE

Das verwendete isoperibole aneroide Mikrokalorimeter, sowie die Arbeitstechnik wurden bereits beschrieben [12]. Die Eichmessungen mit Benzoesäure (National Bureau of Standards, SRM 93i) ergaben ein Wärmeäquivalent von $320.290 (\pm 0.050) \text{ cal K}^{-1}$.

Proben von ca. 50–70 mg **1** wurden zu einer Tablette von 5 mm ϕ gepreßt (8 t) und in eine Folie aus Polymethacrylat (MYLAR, Fa. DuPont) eingeschweißt. Versuche mit unversiegelten Proben von **1** ergaben sehr stark streuende Meßwerte. Eine Ursache war die langsame Oxidation von **1** in der Verbrennungsbombe (under 30 atm O_2) vor der Verbrennung—nachweisbar an der Gewichtszunahme der Tablette. Zudem wurde durch die Versiegelung einer Sublimation von **1** vorgebeugt.

Die zur Berechnung des isothermen Bombenprozesses und zur Korrektur der Daten auf Standardbedingungen [19] benötigten Hilfsgrößen finden sich in [12]. Die Dichte von **1** wurde mit der Schwebemethode [13] zu 0.851 g cm^{-3} und die spezifische Wärme mit dem Differential-Scanning-Kalorimeter (DSC-2, Fa. Perkin-Elmer) zu $c_p = 0.46 \text{ cal g}^{-1} \text{ K}^{-1}$ bestimmt. Die Resultate der einzelnen Verbrennungsexperimente finden sich in Tabelle 1.

Der Beitrag der olefinischen Verunreinigungen zur Verbrennungsenthalpie läßt sich zu $-0.11 \text{ kcal mol}^{-1}$ abschätzen. Diese Differenz entspricht einem Anteil von 0.3% **5** bei einem $\Delta H_c^0(c)$ (**5**) von $-2082.5 \text{ kcal mol}^{-1}$. (Diese Verbrennungsenthalpie ergibt sich aus der berechneten Bildungsenthalpie $\Delta H_f^0(g)$ **5** = $-53.5 \text{ kcal mol}^{-1}$ (EFF-Berechnung) und der Annahme einer gleich großen Sublimationsenthalpie von **1** und **5**.) In Tabelle 3 finden sich die auf dieser Basis errechneten Bildungsenthalpien von **1**.

MESSUNG DER SUBLIMATIONSENTHALPIE

Die Apparatur und das Verfahren zur Bestimmung von Gleichgewichtsdampfdrücken wurde ausführlich beschrieben [13,14]. Wir leiteten einen N_2 -Gasstrom ($0.5\text{--}2 \text{ l h}^{-1}$) durch eine fein gemörserte Probe von **1** (ca. 0.1 g) vermischt mit ca. 1 g Glasperlen (ϕ 0.5–1 mm), die sich in einem temperierten Rohr ($\pm 0.2^\circ\text{C}$) befand. Der Gasstrom wurde auf -50°C abgekühlt, das anfallende Kondensat ausgewogen und mit GC auf Reinheit überprüft.

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 -50.0°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

TABELLE 1
 Resultate der Verbrennungsexperimente des Tri-tert-butylmethans 1

	1	2	3	4	5	6	7	8
m (I) (g)	0.069891	0.050399	0.051624	0.056212	0.055347	0.054926	0.052118	0.051874
m (Mylar) (g) ^a	0.012450	0.012494	0.012530	0.012595	0.012564	0.012563	0.012570	0.012515
m (Faden) (g)	0.000468	0.000611	0.000495	0.000541	0.000462	0.000494	0.000561	0.000521
Δt_c (K) ^b	2.72072	2.02710	2.06842	2.22993	2.20164	2.18540	2.08622	2.07542
ϵ (calor) ($-\Delta t_c$) (cal)	-871.88	-649.61	-662.85	-714.60	-705.54	-700.33	-668.55	-665.09
ϵ (cont) ($-\Delta t_c$) (cal) ^c	-1.78	-1.30	-1.33	-1.44	-1.42	-1.41	-1.34	-1.33
ΔE (Korr. Std. Bedg.) (cal) ^d	0.31	0.23	0.24	0.25	0.25	0.25	0.24	0.24
$-m \Delta u_c$ (Mylar) (cal)	68.22	68.47	68.66	68.47	68.85	68.84	68.88	68.58
$-m \Delta u_c$ (Faden) (cal)	1.90	2.48	2.01	2.19	1.87	2.00	2.27	2.11
Δu_c^0 (cal g ⁻¹)	-11487.6	-11495.8	-11485.1	-11470.3	-11484.5	-11475.4	-11476.6	-11472.7
ΔH_c^0 (cal g ⁻¹)	-2121.93	-2123.46	-2121.48	-2118.74	-2121.36	-2119.68	-2119.90	-2119.18
Mittelwert: $\Delta \bar{H}_c^0 = -2120.72 (\pm 0.56)$ kcal mol ⁻¹ (0.0267%)								

^a Korrigiert auf trockene Luft (rel. Luftfeuchtigkeit = 0%) [20].

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

^c ϵ (cont) ($-\Delta t_c$) = ϵ^1 (cont) ($t_i - 25^\circ\text{C}$) + ϵ^f (cont) ($25^\circ\text{C} - t_f + \Delta t_{\text{korr}}$).

^d Summe der Posten 81-85, 87-90, 93 und 94 in Lit 19.

TABELLE 2

Dampfdruck von **1** bestimmt mit der Überführungsmethode [13,14] (N₂-Strom 0.5 bis 2 l h⁻¹)

$T(^{\circ}\text{C})$	$m(8)$ (mg l ⁻¹) ^a	p' (Torr) ^b
57.4	21.042	2.842
40.3	16.975	2.433
28.5	14.322	2.165
22.0	13.031	2.035
22.0	12.914	2.023

^a Kondensat an (8) bezogen auf -50.0°C , N₂ zuvor gesättigt bei der Temperatur T .

^b Der scheinbare Dampfdruck (Restdampfdruck bei der Kondensationstemperatur -50.0°C berücksichtigt).

ergaben sich schließlich die in Tabelle 2 angegebenen Dampfdrucke und die Sublimationsenthalpie ΔH_{sub} von **1** (Tabelle 3).

DISKUSSION

Aus den Resultaten der kalorimetrischen Messungen (Tabelle 3) ergibt sich als Standardbildungsenthalpie des gasförmigen Tri-tert-butylmethan (**1**) $\Delta H_f^0(\text{g}) = -56.4 (\pm 0.6)$ kcal mol⁻¹. Legt man Schleyer's Definition [9] des spannungsfreien Referenzwertes zugrunde ($\Delta H_f^{\text{N}} = -93.51$ kcal mol⁻¹), so entspricht dies einer Spannungsenthalpie von 37.1 kcal mol⁻¹. Der aus Kraftfeldrechnungen—MM2 [11]—erhaltene identische Wert [2] $H_s = 37.1$ kcal mol⁻¹ war also eine ausgezeichnete Vorhersage. Anders als bei 1,1,2,2,-Tetra-tert-butylethan [14] dessen fast doppelt so hohe Spannungsenthalpie von 66 kcal mol⁻¹ durch MM2-Rechnungen um mehr als 10% zu niedrig erhalten wurde [14], gehört **1** noch in den Bereich von gespannten Alkanen, die von dem Rechenverfahren richtig behandelt werden (vgl. z.B. Lit. 13).

Bemerkenswert sind die äußerst niedrigen Werte der Schmelzwärme $H_m = 0.73$ kcal mol⁻¹ und der Verdampfungsenthalpie von **1** $\Delta H_v = 1.11$ kcal mol⁻¹. Dies ist wohl durch die kugelförmige Struktur von **1** bedingt.

TABELLE 3

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

$\Delta H_c^0(\text{c})$ ^a	$\Delta H_f^0(\text{c})$	ΔH_{sub} (22–57 ^o C)	ΔH_m ^b (84 ^o C)	$\Delta H_f^0(\text{g})$	H_s ^c
-2120.83	-58.3	1.84	0.73	-56.4	37.1
± 0.64	± 0.6	± 0.02	± 0.02	± 0.6	

^a Messungen s. Tab. 1, Korrektur um $-0.11(\pm 0.05)$ für 0.3% **5** berücksichtigt (s. Text).

^b gemessen mit DSC.

^c Spannungsenthalpie berechnet mit Schleyer's Inkrementen [9].

DANKSAGUNG

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für die Unterstützung dieser Arbeit und Frl. P. Faller und Herrn E. Hickl für wertvolle experimentelle Mithilfe.

LITERATUR

- 1 M.A. Flamm-ter Meer, H.-D. Beckhaus, K. Peters, H.-G.v. Schnering, H. Fritz und C. Röchardt, *Chem. Ber.*, 119 (1986) 1492.
- 2 S. Hellmann, H.-D. Beckhaus und C. Röchardt, *Chem. Ber.*, 116 (1983) 2219.
- 3 C. Röchardt und H.-D. Beckhaus, *Top. Curr. Chem.*, 130 (1986) 1.
- 4 C. Röchardt und H.-D. Beckhaus, *Angew. Chem.*, 97 (1985) 531; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 24 (1985) 529.
- 5 L.S. Bartell und H.-D. Bürgi, *J. Am. Chem. Soc.*, 94 (1972) 5236, 5239.
- 6 R.J. Wroczynski und K. Mislow, *J. Am. Chem. Soc.*, 101 (1979) 3980.
- 7 R.B. Nachbar, C.A. Johnson und K. Mislow, *J. Org. Chem.*, 47 (1982) 4829 (und dort zitierte Lit.).
- 8 A. Greenberg und J.F. Liebmann, *Strained Organic Molecules*, Academic Press, New York, 1978.
- 9 P.v.R. Schleyer, J.E. Williams und K.R. Blanchard, *J. Am. Chem. Soc.*, 92 (1970) 2377.
- 10 U Burkert und N.L. Allinger, *Molecular Mechanics*, ACS Monogr. 177, Washington, DC, 1982.
- 11a N.L. Allinger, *J. Am. Chem. Soc.*, 99 (1977) 8127.
- b N.L. Allinger und Y.H. Yuh, *QCPE*, 12 (1980) 395.
- 12 H.-D. Beckhaus, C. Röchardt und M. Smisek, *Thermochim. Acta*, 79 (1984) 149.
- 13 H.-D. Beckhaus, G. Kratt, K. Lay, J. Geiselmann, C. Röchardt, B. Kitschke und H.J. Lindner, *Chem. Ber.*, 113 (1980) 3441.
- 14 M.A. Flamm-ter Meer, H.-D. Beckhaus und C. Röchardt, *Thermochim. Acta*, 80 (1984) 81.
- 15 J.E. Dubois, M. Bossu und C. Lion, *Tetrahedron Lett.*, (1971) 829.
- 16 P.D. Bartlett und A. Schneider, *J. Am. Chem. Soc.*, 67 (1945) 141.
- 17 P.D. Bartlett und E.B. Lefferts, *J. Am. Chem. Soc.*, 77 (1955) 2804.
- P.D. Bartlett und M. Stiles, *J. Am. Chem. Soc.*, 77 (1955) 2806.
- 18 H. Lee, Dissertation Universität Michigan, 1971.
- 19 W.N. Hubbard, D.W. Scott und G. Waddington, in F.D. Rossini (Herausg.), *Combustion Calorimetry*, Vol. I, Pergamon Press, Oxford, 1956, S. 79.
- 20 W.D. Good, D.R. Doushn, D.W. Scott, A. George, J.L. Lacina, J.P. Dawson und G. Waddington, *J. Phys. Chem.*, 63 (1959) 1133.