

THERMOLABILE KOHLENWASSERSTOFFE. XVII. VERBRENNUNGSENTHALPIE UND BILDUNGSENTHALPIE VON ZEHN *sym.*-TETRAALKYL-1,2-DIARYLETHANEN

G. KRATT, H.-D. BECKHAUS, W. BERNLÖHR und C. RÜCHARDT

Chemisches Laboratorium, Universität Freiburg, D-7800 Freiburg i.Br. (B.R.D.)

(Eingegangen am 28 August 1982)

ABSTRACT

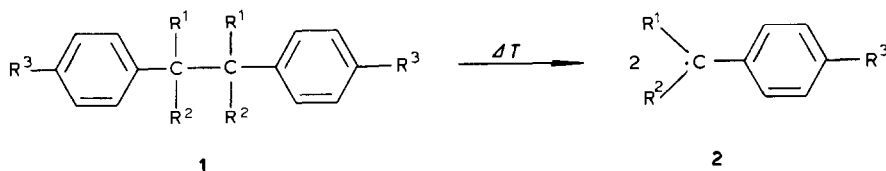
The title compounds, **1a–1k**, were prepared in high purity and the newly synthesized homologues, **1c–1g**, were characterized by their NMR and mass spectra. $\Delta H_c^0(c)$ of **1** was measured using an isoperibolic calorimeter and ΔH_m was obtained using a DSC calorimeter. ΔH_{sub} of **1a** was obtained from the temperature function of the vapour pressure measured in a flow system. These data combined with the ΔH_v values of **1b–1k** estimated by a group increment procedure provide the following results: $\Delta H_f^0(c)$, $\Delta H_f^0(g)$ and H_s (kcal mole⁻¹) for **1a** = -9.40 (± 0.72), 13.70 (± 0.8), 10.5; **1b** = -72.02 (± 0.64), -33.3, 19.7; **1c** = -104.34 (± 1.15), -60.6, 27.1; **1d** = -80.72 (± 0.31), -40.6, 32.9; **1e** = -97.23 (± 0.83), -53.6, 30.2; **1f** = -98.23 (± 1.45), -50.8, 43.2; **1g** = -136.54 (± 0.53), -83.8, 30.7; **1h** = -7.17 (± 0.24), 26.6, 24.2; **1i** = -25.54 (± 0.38), 10.4, 18.3; **1k** = -25.08 (± 0.56), 16.6, 45.0. The outstandingly high values of the excess strain enthalpy (H_s) reveal strong van der Waals repulsions in these highly crowded alkylbenzenes.

ZUSAMMENFASSUNG

Die Titelverbindungen **1a–1k** wurden hochrein dargestellt und die erstmals synthetisierten Vertreter **1c–1g** anhand der NMR- und Massenspektren charakterisiert. Die Verbrennungsenthalpien $\Delta H_c^0(c)$ der Titelverbindungen **1** wurden mit einem isoperibolen Kalorimeter, die Schmelzenthalpien ΔH_m mit einem DSC-Kalorimeter gemessen. Die Bestimmung von ΔH_{sub} durch Dampfdruckmessungen mit der Überführungsmethode gelang nur für **1a**. Aus diesen experimentellen Daten sowie den nach einem Gruppeninkrementverfahren abgeschätzten ΔH_v -Werten von **1b–1k** ergaben sich $\Delta H_f^0(c)$, $\Delta H_f^0(g)$ und H_s (kcal mole⁻¹) für **1a** = -9.40 (± 0.72), 13.70 (± 0.8), 10.5; **1b** = -72.02 (± 0.64), -33.3, 19.7; **1c** = -104.34 (± 1.15), -60.6, 27.1; **1d** = -80.72 (± 0.31), -40.6, 32.9; **1e** = -97.23 (± 0.83), -53.6, 30.2; **1f** = -98.23 (± 1.45), -50.8, 43.2; **1g** = -136.54 (± 0.53), -83.8, 30.7; **1h** = -7.17 (± 0.24), 26.6, 24.2; **1i** = -25.54 (± 0.38), 10.4, 18.3; **1k** = -25.08 (± 0.56), 16.6, 45.0. Die hohen Spannungsenthalpien belegen die starke van-der-Waals-Repulsion in den hochverzweigten Alkylbenzolen **1**.

EINLEITUNG

Tetraalkyl-1,2-diarylethane **1** zeichnen sich durch auffallend geringe thermische Stabilität [1a,3,4] aus; sie zerfallen mit vergleichsweise kleiner Aktivierungsenthalpie [1a,2] ($\Delta H^\ddagger = 35\text{--}45 \text{ kcal mole}^{-1}$) [5] unter Homolyse der zentralen C–C-Bindung in Benzylradikale **2**.



	1a	1b	1c	1d	1e	1f	1g	1h	1i	1k	
R ¹	CH ₃	CH ₃	CH ₃	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	<i>n</i> -C ₃ H ₇	<i>n</i> -C ₄ H ₉	} (CH ₂) ₄ (CH ₂) ₅ (CH ₂) ₇			
R ²	CH ₃	CH ₃	<i>i</i> -C ₄ H ₉	C ₂ H ₅	<i>n</i> -C ₃ H ₇	<i>n</i> -C ₃ H ₇	<i>n</i> -C ₄ H ₉				
R ³	H	<i>t</i> -C ₄ H ₉	<i>t</i> -C ₄ H ₉	<i>t</i> -C ₄ H ₉	<i>t</i> -C ₄ H ₉	<i>t</i> -C ₄ H ₉	<i>t</i> -C ₄ H ₉		H	H	H

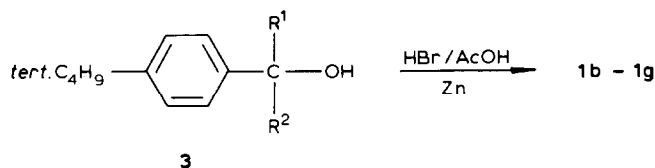
Für die Schwächung der C—C-Bindung in **1** wird neben der Stabilisierung der Radikale **2** durch Benzylresonanz vor allem die bei der Dissoziation nachlassende Spannungsenthalpie H_s (**1**) [1–4] verantwortlich gemacht. Diese sterische Beschleunigung der Homolyse gibt sich qualitativ an der Abnahme der Stabilität von **1** mit zunehmender Gruppengröße von **1a–1g** [1,3] zu erkennen und an dem Einfluss der Ringgröße auf die Zerfallsgeschwindigkeit der 1,1'-Diphenyldicycloalkyle [4] (**1h–1k**). Zur quantitativen Abgrenzung des sterischen Effektes von dem Einfluss der elektronischen Stabilisierung der Radikale **2** ist die genaue Kenntnis der Spannungsenthalpie (H_s) der Verbindungen **1** erforderlich. Diese lässt sich auch der Bildungsenthalpie $\Delta H_f^0(\text{g})$ durch Vergleich mit dem spannungsfreien Referenzwert [6] ableiten. Experimentell zugänglich ist $\Delta H_f^0(\text{g})$ über die Bestimmung der Verbrennungsenthalpie $\Delta H_c^0(\text{c})$ sowie der Sublimationsenthalpie ΔH_{sub} (298 K).

Wir berichten in dieser Arbeit über die Messungen von $\Delta H_c^0(\text{c})$ für **1a–1k** mit einem isoperibolen Kalorimeter [7]. Die Versuche zur Bestimmung von ΔH_{sub} waren wegen der geringen Flüchtigkeit der Verbindungen **1** und deren geringer thermischer Stabilität besonders erschwert. Es gelang die Messung von ΔH_{sub} von **1a** bei 298 K durch Dampfdruckmessungen mit der Überführungsmethode [7,8]. Für **1b–1k** errechneten wir die Verdampfungsenthalpien ΔH_v aus Gruppeninkrementen [9] und bestimmten die Schmelzenthalpie ΔH_m mit einem Differential-Scanning-Kalorimeter.

SYNTHESEN

Die schon beschriebenen Ethane 2,3-Dimethyl-2,3-diphenylbutan (**1a**) [10], 1,1'-Diphenyl-1,1'-bicyclopentyl (**1h**) [4], 1,1'-Diphenyl-1,1'-bicyclohexyl (**1i**)

[4] und 1,1'-Diphenyl-1,1'-bicyclooctyl (**1k**) [4] wurden nach Literatur-Vorschriften hergestellt. Die Darstellung der Diphenylethane **1b–1g** erfolgte nach bewährter Methode [2,4,11] durch Reduktion der entsprechenden *tert.*-Benzylalkohole **3** mit Zink in einer Bromwasserstoff-Eisessig-Lösung.



Die *tert.*-Butylreste in **1b–1g** (bzw. **3b–3g**) bewirkten durch ihre sterische Abschirmung der *para*-Position eine entscheidende Erhöhung der Ausbeute im Vergleich zur Darstellung der unsubstituierten Homologen [2a,11,12] und erleichterten die Isolierung und Reinigung der Ethane **1b–1g**. Unsubstituierte Diphenylethane mit grösserer Spannungsenergie liessen sich dagegen nur schwer in den zur Verbrennungskalorimetrie benötigten Mengen und in der geforderten Reinheit darstellen [2a,12].

2,3-Dimethyl-2,3-bis(4-*tert.*-butylphenyl)-butan (**1b**)

32 g (0.17 mole) 2-(4-*tert.*-Butylphenyl)-2-propanol (**3b**) [13] wurden in 40 ml absol. Ether gelöst und bei 0 bis -8°C unter Rühren in 140 ml einer 40% HBr-Lösung in Eisessig eingetropfelt. Nach beendeter Zugabe wurde weitere 0.5 h bei 0°C gerührt. Danach wurden in die stark gerührte Mischung 17 g (0.26 mole) Zink-Pulver in kleinen Portionen so langsam eingetragen, dass die Temperatur nicht über 5°C anstieg. Anschliessend wurde Eiswasser zugegeben, dreimal mit Ether extrahiert und die vereinigten Etherphasen wurden mit wässriger NaHCO_3 -Lösung und mit H_2O gewaschen. Nach Trocknen über MgSO_4 wurde der Ether abgedampft und der Rückstand wiederholt aus Ethanol umkristallisiert. Ausbeute: 12.4 g (42%); Schmelzpunkt: $219\text{--}220^{\circ}\text{C}$.

$\text{C}_{26}\text{H}_{38}$ (350.6): Ber. C 89.07%, H 10.93%

Gef. C 88.89%, H 10.72%

MS(Cl, NH_3 , 0.15 Torr): $m/e = 349(100\%, \text{M} - 1^-)$, 175 (12%, $\text{M}/2^-$).

2,4,5,7-Tetramethyl-4,5-bis(4-*tert.*-butylphenyl)-octan (**1c**)

4-Methyl-2-(4-*tert.*-butylphenyl)-2-pentanol (**3c**): In Abwandlung einer Grundvorschrift [14] wurde zu einer etherischen Lösung von 2-Methylpropylmagnesiumchlorid, hergestellt aus 0.21 mole 2-Methylbrompropan und 0.21 mole Magnesium, eine etherische Lösung von 0.17 mole *p-tert.*-Butylacetophenon unter Eiskühlung zugetropft und über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Anschliessend wurde noch 2 h zum Sieden erhitzt und auf eiskalte, gesättigte Ammoniumchloridlösung gegossen. Die etherische Phase

wurde abgetrennt und die wässrige Phase zweimal mit Ether extrahiert. Die vereinigten Etherphasen wurden mit NaHCO_3 -Lösung und Wasser gewaschen. Nach dem Trocknen über MgSO_4 wurde der Ether abgedampft und der Rückstand nach einer säulenchromatographischen Auftrennung (Kieselgel, Petrolether: Essigester 10:1) im Vakuum destilliert. Ausbeute: 69% **3c**; Siedepunkt: 77–78°C (0.2 Torr).

10 g (43 mmole) **3c** wurden mit 18 ml HBr /Eisessig (40%) und 4.5 g (65 mmole) Zinkpulver umgesetzt, wie bei der Darstellung von **1b** beschrieben. Ausbeute: 4.4 g **1c** (47%); Schmelzpunkt: 120–121°C, nach NMR-Analyse 1:1-Gemisch der meso- und D,L-Form.

$\text{C}_{32}\text{H}_{50}$ (434.8): Ber. C 88.41%, H 11.59%

Gef. C 88.23%, H 11.37%

MS(Cl, NH_3 , 0.15 Torr): $m/e = 433$ (100%, $\text{M} - 1^-$), 217 (60%, $\text{M}/2^-$).

3,4-Diethyl-3,4-bis(4-tert.-butylphenyl)-hexan (**1d**) [12]

3-(4-tert.-Butylphenyl)-3-pentanol [12] (**3d**) wurde, wie für **3c** beschrieben, aus 0.18 mole *p*-tert.-Butyl-propiofenon und 0.5 mole Ethylmagnesiumbromid in 86% Ausbeute dargestellt. Siedepunkt: 78°C (0.05 Torr); Schmelzpunkt: 37°C.

10 g **3d** (91 mmole) wurden in 10 ml absol. Ether gelöst und mit 36 ml HBr /Eisessig (40%) und 9.1 g (0.14 mole) Zink umgesetzt, wie für **1b** beschrieben. Ausbeute: 4.4 g (51%); Schmelzpunkt: 127°C.

$\text{C}_{30}\text{H}_{46}$ (406.7): Ber. C 88.60%, H 11.40%

Gef. C 88.62%, H 11.40%

MS(Cl, NH_3 , 0.15 Torr): $m/e = 405$ (82%, $\text{M} - 1^-$), 203 (100%, $\text{M}/2^-$).

4,5-Diethyl-4,5-bis(4-tert.-butylphenyl)-octan (**1e**)

3-(4-tert.-Butylphenyl)-3-hexanol (**3e**) wurde aus 0.48 mole *p*-tert.-Butylpropiofenon und 0.66 mole Propylmagnesiumbromid in 69% Ausbeute dargestellt (siehe Darstellung von **3c**). Siedepunkt: 106°C (0.4 Torr).

47 g (0.20 mole) **3e** wurden mit 80 ml HBr /Eisessig (40%) und 20 g (0.31 mole) Zinkpulver umgesetzt (siehe Darstellung von **1b**). Ausbeute: 15.4 g (40%); Schmelzpunkt: 119–120°C; nach NMR-Analyse 1:1-Gemisch von meso- und D,L-Form.

$\text{C}_{32}\text{H}_{50}$ (434.8): Ber. C 88.41%, H 11.59%

Gef. C 88.34%, H 11.52%

MS(Cl, NH_3 , 0.15 Torr): $m/e = 433$ (100%, $\text{M} - 1^-$), 217 (43%, $\text{M}/2^-$).

4,5-Dipropyl-4,5-bis(4-tert.-butylphenyl)-octan (**1f**)

4-(4-tert.-Butylphenyl)-4-heptanol (**3f**) wurde aus 0.2 mole *p*-tert.-Butylbenzoesäuremethylester und 0.5 mole *n*-Propylmagnesiumbromid, wie für **3c**

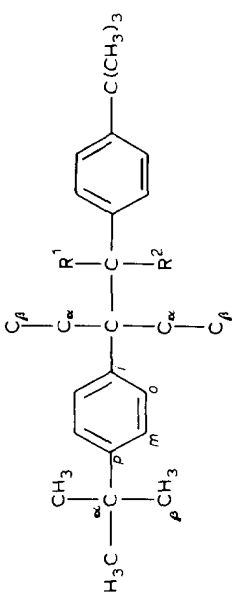
TABELLE 1

¹H- und ¹³C-NMR-chemische Verschiebungen der sym.-Tetraalkyl-1,2-bis(*p*-*tert*-butylphenyl)ethane **1b–1g** gegen TMS (in p.p.m.)^a

	R ¹	R ²	Kern	C _e	Aryl	i			
						o	m	p	p
1b	CH ₃	CH ₃	¹ H ¹³ C	43.33	143.94	6.95 128.15	7.10 123.43		148.11
1c^b	CH ₃	<i>i</i> -C ₄ H ₉	¹ H			6.82	7.08		
			¹³ C	48.67/ 48.47	141.93/ 141.70	128.74 129.23	123.01/ 123.14		147.84/ 147.94
1d	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	¹ H ¹³ C	51.35	141.89	6.75 129.32	7.05 123.13		147.67
1e^b	C ₂ H ₅	<i>n</i> -C ₃ H ₇	¹ H ¹³ C	51.18	142.36	6.80 129.04	7.10 123.18		147.68
1f	<i>n</i> -C ₃ H ₇	<i>n</i> -C ₃ H ₇	¹ H			6.82	7.03		
1g	<i>n</i> -C ₄ H ₉	<i>n</i> -C ₄ H ₉	¹³ C ¹ H	51.00	143.01	128.84 6.93	123.30 7.11		147.86
			¹³ C	50.54	143.24	128.95	123.42		147.86

	\bar{R}^1				\bar{R}^2			
	α	β	α	δ	α	β	γ	δ
1b	34.22	1.30	1.25		1.25			
		31.47	25.19		25.19			
1c^b		1.32	1.28/		1.45/	1.20	0.65/	
			1.20		2.06		0.83	
							0.68/	
							0.86	
	34.15	31.50	21.70/		43.54/	25.56	25.03/	
			22.09		42.77		24.95	
1d		1.30	1.95		1.95	0.65		
		31.47	25.21		25.21	10.43		
1e^b		1.31	1.98		1.83	0.81/	0.81	
					1.04	1.04		
	34.13	31.47	25.50/		36.09/	18.59	15.39	
			25.29		35.92			
1f		1.31	1.85		1.85	0.75/	0.79	
						1.03		
	34.15	31.50	36.20		36.20	18.53	15.31	
1g		1.32	1.89		1.89	0.52/	1.19	0.78
						0.94		
	34.18	31.55	33.49		33.49	27.48	24.18	14.19
								14.19

^a ¹H: δ -Werte bei 90 und 250 MHz in CCl₄ bzw. CDCl₃, $c \approx 0.1$ g ml⁻¹; ¹³C: δ -Werte bei 25.16 MHz in CDCl₃, $c \approx 0.15$ g ml⁻¹; Bezeichnung der Positionen bezieht sich auf die Ethan-C-Atome (C₂).



^b 1:1-Gemisch der Diastereomeren meso und D. I.

beschrieben, hergestellt. Ausbeute: 79%; Siedepunkt: 90°C (0.1 Torr).

35 g (0.14 mole) **3f** wurden mit 130 ml HBr/Eisessig (40%) und 16 g (0.24 mole) Zinkpulver umgesetzt (siehe Darstellung von **1b**). Ausbeute: 15.4 g **1f** (48%); Schmelzpunkt: 146°C.

$C_{34}H_{54}$ (462.8): Ber. C 88.24%, H 11.76%

Gef. C 88.21%, H 11.70%

MS(Cl, NH_3 , 0.15 Torr): $m/e = 461$ (52%, $M - 1^-$), 231 (100%, $M/2^-$).

5,6-Dibutyl-5,6-bis(4-tert.-butylphenyl)-decan (**1g**)

5-(4-tert.-Butylphenyl)-5-nonanol (**3g**) wurde aus 0.15 mole *p*-tert.-Butylbenzoesäure-methylester und 0.4 mole *n*-Butylmagnesiumbromid in 77% Ausbeute hergestellt (siehe **3c**). Siedepunkt: 113°C (0.04 Torr).

20 g (72 mmole) **3g** wurden mit 30 ml HBr/Eisessig (40%) und 7.2 g (0.11 mole) Zinkpulver umgesetzt (siehe Darstellung von **1b**). Ausbeute: 7.8 g (42%); Schmelzpunkt: 112–113°C.

$C_{38}H_{62}$ (518.9): Ber. C 87.96%, H 12.04%

Gef. C 87.95%, H 11.92%

MS(Cl, NH_3 , 0.15 Torr): $m/e = 517$ (6%, $M - 1^-$), 259 (100%, $M/2^-$).

Die 1H - und ^{13}C -NMR-spektroskopischen Daten für **1b–1g** wurden in Tabelle 1 zusammengestellt.

Zur Zuordnung der Signale wurden auch die mit der "off-resonance"-Technik aufgenommenen ^{13}C -NMR-Spektren herangezogen. Besonders auffallend sind die besonders in α -Position grossen Verschiebungsdifferenzen diastereotoper Methylenprotonen in **1c** und **1e–1g**. Die diastereotopen γ - CH_3 -Gruppen der Isobutylreste in **1c** unterscheiden sich sowohl im 1H - als auch im ^{13}C -NMR-Spektrum. Die Grösse dieser Diastereotopie-Effekte rührt wahrscheinlich von der Anisotropie der Phenylgruppen her, die sich wegen der Gruppnhäufung in **1** besonders deutlich auswirkt.

PROBENVORBEREITUNG UND REINHEITSKONTROLLE

Die Proben von **1a–1k** wurden mehrfach aus Ethanol umkristallisiert (Löslichkeit in der Siedehitze ca. 1–2 g 100 ml $^{-1}$). **1b** zeigte nach Umkristallisieren aus Ethanol, 2-Propanol und Methanol immer noch Verunreinigungen. Erst die anschliessende Umkristallisierung aus Cyclohexan lieferte das reine Produkt. Die letzte Reinigung erfolgte bei allen Ethanen durch Umkristallisieren aus absol. Ethanol unter sorgfältigem Ausschluss von Schliffett. Die heissen Lösungen wurden durch Glaswolle und eine G3-Fritte filtriert.

Die Kristalle wurden fein gemörsert und im Vakuum (ca. 0.1 Torr) über P_4O_{10} vom Lösungsmittel befreit. Zur Kontrolle des restlichen Ethanolgehaltes wurden 50% Lösungen von **1b–1k** (**1a** ca. 15%) in absol. Toluol

TABELLE 2

Hilfsgrößen für die Verbrennungskalorimetrie

	$d(20^\circ\text{C})$ (g cm ⁻³)	$c_p(25^\circ\text{C})^a$ (cal K ⁻¹ g ⁻¹)	$(dv/dT)_p^b$ (mm ³ g ⁻¹ K ⁻¹)
1a	1.09	0.322	0.1
1b	1.05	0.361	0.1
1c	0.95	0.376	0.1
1d	1.05	0.371	0.1
1e	0.93	0.340	0.1
1f	1.00	0.374	0.1
1g	0.97	0.371	0.1
1h	0.91	0.309	0.1
1i	0.93	0.303	0.1
1k	1.02	0.313	0.1
Benzoessäure	1.32 [17]	0.287 [19]	0.1
Paraffinöl ^c	0.88 [18a]	0.20	0.85
Baumwolle ^d	1.50 [18a]	0.40 [18a]	1.00

^a Für **1a–1k** Mittelwert aus 3 Messungen, Standardabweichung ± 0.0002 cal K⁻¹ g⁻¹.^b Geschätzt.^c CH_{1.94}; Elementaranalyse C, 86.28%; H, 13.99%; $\Delta u_c^0 = -10975.1 \pm 1.9$ cal g⁻¹.^d CH_{1.774} O_{0.887} [18a]; $\Delta u_c^0 = -4052$ cal g⁻¹ [20].

hergestellt und gaschromatographisch analysiert (gepackte Stahlsäule, 2 m, SE 30 15%, 80°C). Es war weder Ethanol noch eine andere niedrigsiedende Verunreinigung nachweisbar (Nachweisgrenze ca. 0.005%).

TABELLE 3

Zusammenfassung typischer Verbrennungsexperimente der Diphenylethane **1a–1k**^a

	1a	1b	1c	1d
m' (Subst.) (g) ^b	0.353494	0.336704	0.157916	0.341952
m'' (Öl) (g) ^b	0.031839	0.093384	0.056399	0.105178
m''' (Faden) (g) ^b	0.000720	0.001181	0.001066	0.001021
Δt_c (K) ^c	1.78192	2.04863	1.03301	2.15151
ϵ (calor)($-\Delta t_c$)(cal)	3953.11	4544.80	2293.77	4773.03
ϵ (cont)($-\Delta t_c$)(cal) ^d	6.46	7.49	3.62	7.84
ΔE (korr.)(cal) ^c	1.73	1.73	0.76	1.75
$-m''\Delta u_c^0$ (Öl)(cal)	349.43	1024.90	618.98	1154.34
$-m'''\Delta u_c^0$ (Faden)(cal)	2.92	4.78	4.32	4.13
Δu_c^0 (Subst.)(cal g ⁻¹)	-10198.1	-10455.4	-10593.1	-10586.6

^a Bezeichnung der Größen siehe Lit. 15 und 18; $t_h = 25^\circ\text{C}$, $V(\text{Bombe}) = 0.3004$ l, $p^i(\text{gas}) = 30.00$ atm., $m^i(\text{H}_2\text{O}) = 0.98$ g, $E_{\text{Zünd}} = 0.52$ cal.^b Auftriebskorrektur vorgenommen.^c Korrigierte Temperaturerhöhung des Kalorimeters: $\Delta t = t^f - t^i - \Delta t_{\text{korr.}}$

Zur Prüfung auf höhersiedende Verunreinigungen wurden **1a**, **1h** und **1i**, welche sich als einzige aus der Serie **1** unzersetzt gaschromatographieren liessen, in ca. 50% etherischer Lösung der GC-Analyse unterzogen (gepackte Säulensäulen, SE 30; (**1a**): 15%, 2 m; (**1h**): 1%, 2 m; (**1i**): 1%, 1 m). Es waren keine Verunreinigungen nachweisbar (Nachweisgrenze ca. 0.005%).

Die Verbindungen **1b–1g** wurden ersatzweise einer HPLC-Analyse unterzogen in 5–15% Lösung in THF mit einer μ -Bondapack-Säule RP 18 (Waters) und Methanol/H₂O 95:5 als Solvens. Mit UV-Detektor wurden keine Verunreinigungen nachgewiesen (Nachweisgrenze ca. 0.01%).

MESSUNG DER VERBRENNUNGSENTHALPIEN [15,16]

Das verwendete isoperibole Kalorimeter sowie die Arbeitstechnik wurden bereits beschrieben [7]. Die isoperibole Versuchsführung wurde gewährleistet durch einen mit ca. 50 l Wasser gefüllten Mantel ($T_m = 25^\circ\text{C}$) mit sehr kleiner und während des Versuchs konstanter Temperaturdrift ($\delta T_m/\delta t < 2 \times 10^{-5} \pm 10^{-6} \text{ K s}^{-1}$), der den Kalorimeterkessel allseitig umschliesst. Die Temperaturmessung erfolgte mit einem Quarzthermometer (Hewlett-Packard 2804 A) mit integraler Messung über 10 s-Intervalle (Auflösung 10^{-4} K). Vor-, Haupt- und Nachperiode dauerten jeweils 12 min.

Als Hilfssubstanz zur Erzielung einer vollständigen Verbrennung wurde Paraffinöl (UVASOL, Merck) verwendet, dessen Verbrennungsenthalpie zuvor bestimmt wurde. In Vergleichsexperimenten ohne Öl-Zusatz entstanden stets beträchtliche Russniederschläge innerhalb und ausserhalb des Platintiegels.

1e	1f	1g	1h	1i	1k
0.150719	0.343103	0.352306	0.390572	0.207416	0.220353
0.139885	0.103326	0.099742	0.027562	0.014827	0.017482
0.001101	0.001191	0.001151	0.000455	0.000362	0.000467
1.41223	2.16090	2.19062	1.91916	1.02633	1.11729
3135.81	4793.87	4859.79	4262.07	2280.21	2485.79
4.99	7.92	8.07	7.04	3.69	4.00
1.00	1.72	1.72	1.93	0.94	0.97
1535.25	1134.01	1094.68	302.49	162.73	191.87
4.46	4.82	4.66	1.84	1.47	1.89
-10612.9	-10669.4	-10690.4	-10144.9	-10212.3	-10413.0

^d $\epsilon(\text{cont})(-\Delta t) = \epsilon^i(\text{cont})(t_i - t_h) + \epsilon^f(\text{cont})(t_h - t_f + \Delta t_{\text{korrr}})$ [18a].

^e Korrektur auf Standardbedingungen (Summe der Posten 81–85, 87–90, 93 und 94 in Lit. 18a).

Die Kalibrierung des Kalorimeters erfolgte durch Eichmessungen mit Benzoessäure (National Bureau of Standards, SRM 39i) in regelmässigen Abständen zwischen den Messserien. Die Abweichungen der Bombenbedingungen bei den Eichversuchen von den Zertifikatsbedingungen [17] wurden durch eine vollständige Korrektur auf Standardbedingungen [18] in jedem Kalibrierungsversuch berücksichtigt.

Hilfsgrössen: Die Wärmekapazitäten c_p (25°C) der Verbindungen **1** wurden mit einem Differenz-Leistungs-Scanning-Kalorimeter (DSC-2, Perkin-Elmer) bestimmt. Die Eichung erfolgte mit Saphir, die Heizrate betrug 20 K min^{-1} . Die Messergebnisse wurden in Tabelle 2 zusammengestellt. Die zur Auftriebskorrektur benötigten Dichten wurden mit der Schwebemethode bestimmt. Durch Zumischen von Methanol bzw. konz. Kochsalzlösung zu auf 20°C temperiertem Wasser wurde dessen Dichte so eingestellt, dass eingebrachte Kristalle von **1** darin schwebten. Die Dichte der Flüssigkeit wurde anschliessend mit einem Aräometer bestimmt (Fa. Amarell, Auflösung 0.005 g cm^{-3}). Die Messwerte befinden sich ebenfalls in Tabelle 2, ebenso die übrigen benötigten Hilfsgrössen.

Resultate: Um Platz zu sparen, wird für jede Substanz nur ein typisches Verbrennungsexperiment wiedergegeben (Tabelle 3). Die Resultate aller zur Auswertung herangezogenen Versuche sind in Tabelle 4 aufgelistet. Dort finden sich auch die daraus errechneten Mittelwerte sowie deren Standardabweichungen, die die Streubreite aller in die Auswertung eingehenden Messgrössen berücksichtigt.

MESSUNG DER SUBLIMATIONSENTHALPIE VON **1a**

Die zur Messung von ΔH_v bzw. ΔH_{sub} beschriebenen Methoden (vgl. z.B. Lit. 21a) eignen sich in ihrer Mehrzahl nicht für thermolabile Substanzen mit geringen Dampfdrücken. Eine direkte kalorimetrische Messung [22] versagte bereits bei Dicumyl (**1a**) [23], dem Homologen mit dem kleinsten Molekulargewicht aus der Serie **1**. Wir benutzten die Überführungsmethode [7,8,21,24] zur Messung der Sublimationsenthalpie von **1a**. Dazu leiteten wir einen N_2 -Gasstrom konstanter Strömungsgeschwindigkeit über die Substanz. Die dabei überführte Substanzmenge ist dem Dampfdruck proportional [21b] und gestattet damit die Bestimmung der Sublimationsenthalpie aus der Zunahme der überführten Menge mit steigender Temperatur [7,8,24]. Als besonders empfindliches Nachweisinstrument diente ein FID eines Gaschromatographen [8].

Apparatur und Durchführung

Der mit zwei FID versehene Gaschromatograph F22 (Perkin-Elmer) wurde mit einem Sättigungsrohr aus Messing (s. Abb. 1) bestückt, das zur guten

TABELLE 4

Spezifische Verbrennungsenergie (Δu_c^0) und molare Verbrennungsenthalpie (ΔH_c^0) der Diphenylethane 1a–1k

1a	1b	1c	1d	1e	1f	1g	1h	1i	1k
$-\Delta u_c^0(\text{cal g}^{-1})$									
10196.3	10460.2	10582.7	10587.0	10614.9	10669.4	10685.2	10143.3	10207.8	10412.1
10198.1	10463.0	10598.8	10586.6	10617.4	10663.2	10685.2	10143.2	10208.0	10413.2
10211.8	10461.8	10589.4	10588.7	10612.9	10648.4	10688.1	10145.6	10212.3	10416.2
10206.4	10461.5	10602.4	10582.2	10608.6	10668.7	10687.4	10144.2	10209.0	10409.9
10197.9	10455.6	10593.1	10589.8	10610.0	10669.8	10689.9	10144.9	10213.9	10413.0
	10449.6	10600.1	10584.5	10618.0	10649.1	10692.3	10145.1	10214.3	10416.1
	10453.2	10605.0	10582.9	10620.1	10685.0	10690.4			
	10448.0	10604.0	10587.3	10608.3	10673.6	10683.4			
	10455.4	10584.4	10589.8	10600.4	10667.6	10693.4			
		10587.9	10586.2	10616.4	10669.5	10689.1			
			10587.8	10606.1	10663.8				
				10600.6					
Mittel	10202.1	10456.5	10586.6	10611.1	10666.2	10688.4	10144.4	10210.9	10413.4
$-\Delta H_c^0 \pm s (\text{kcal mole}^{-1})^a$									
2434.99	3671.29	4613.17	4312.05	4620.28	4944.01	5555.15	2950.05	3256.41	3906.34
± 0.72	± 0.64	± 1.15	± 0.31	± 0.83	± 1.45	± 0.53	± 0.24	± 0.38	± 0.56

^a Die Standardabweichung berücksichtigt die Streubreite sämtlicher in die Auswertung eingehender Messungen.

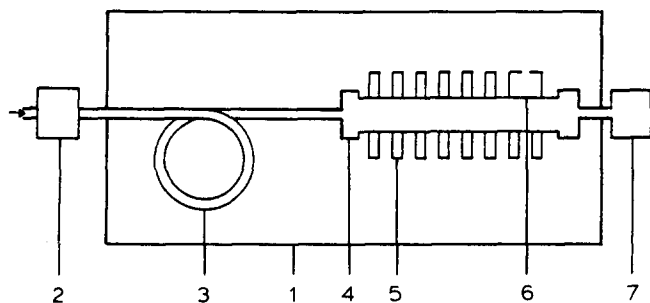


Abb. 1. Schematische Darstellung der Apparatur zur Bestimmung der Sublimationsenthalpie. 1, Ofen des Gaschromatographen; 2, Strömungsregler; 3, leere Stahlsäule; 4, Messingsäule; 5, Rippen; 6, Ansatz für Temperatormessfühler; 7, FID.

Wärmeleitung zum umgebenden Luftthermostaten mit Rippen versehen wurde. Das Rohr enthielt zwischen zwei Pfropfen aus Glaswolle 0.1–0.2 g der fein gemörserten Substanz vermisch mit ca. 0.8 g Glaskugeln ($\phi = 0.17\text{--}0.18$ mm), um ein Zusammenbacken zu verhindern. Am Ausgang war das Rohr mit einer Metallfritte verschlossen, um feste Partikel zurückzuhalten. Die Strömungsgeschwindigkeit des N_2 -Gasstroms wurde für das Sättigungsrohr und ein leeres Vergleichsrohr mit Strömungsreglern konstant gehalten. Die beiden FID von Mess- und Vergleichsgasstrom wurden auf Kompensation geschaltet, um eine Drift des Signals bei der Temperaturerhöhung im Verlauf der Messung auszuschliessen. Der Luftthermostat des Gaschromatographen wurde mit einer Heizrate von 0.4 K min^{-1} aufgeheizt (Temperaturprogramm, Fa. Perkin-Elmer). Die Temperatur des Probenrohres wurde mit einem Quarz-Thermometer (Hewlett-Packard 2804 A, Auflösung 10^{-3} K) gemessen und in Abständen von 0.05°C das FID-Signal in digitalisierter Form von einem Tischrechner abgespeichert. Die Messungen wurden mehrfach wiederholt, auch mit unterschiedlichen Strömungsgeschwindigkeiten des Trägergases.

Auswertung und Messergebnisse

Die im Rechner gespeicherten Messwerte wurden nach der Methode von Guggenheim [25] ausgewertet. Dazu wurde für äquidistante $1/T$ -Intervalle von $\Delta(1/T) = 3.4 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ eine lineare Regression für die Beziehung [8]

$$\ln\{x(1/T) - x[1/T + \Delta(1/T)]\} = C - \frac{\Delta H_{\text{sub}}}{RT}$$

errechnet. (Dabei ist x die Höhe des Messsignals im i -ten Temperaturintervall und C eine Konstante.) Ausreisser von dieser Beziehung wurden mittels Nalimov-Test [26] eliminiert. Die Tabelle 5 enthält die Resultate für **1a** und zwei Vergleichsverbindungen, Dibenzyl und *trans*-Stilben, die sich durch ähnlich hohe Sublimationsenthalpien auszeichnen.

TABELLE 5

Sublimationsenthalpie (ΔH_{sub}) von **1a**, Dibenzyl und *trans*-Stilben

	Methode	Lit.	ΔH_{sub} (kcal mole ⁻¹)	T^a (°C)	v^b (ml min ⁻¹)
1a	Überführung	Diese Arbeit	23.1 ± 0.2	20–75	6–20
Dibenzyl	Überführung	Diese Arbeit	21.8 ± 0.1	0–45	20–40
	Kalorimetrisch	22	21.84 ± 0.11	25	
<i>trans</i> - Stilben	Überführung	Diese Arbeit	24.8 ± 0.6	20–65	20–40
	Kalorimetrisch	22	23.71 ± 0.19	25	

^a Temperatur-Messbereich.^b Strömungsgeschwindigkeit des Trägergases (N₂).

Die befriedigende Übereinstimmung der erhaltenen ΔH_{sub} -Werte dieser drei Verbindungen mit Literatur-Werten belegt die Verlässlichkeit der Messmethode für Sublimationsenthalpien dieser Größenordnung. Messversuche an Ethanen mit deutlich höheren Sublimationsenthalpien schlugen jedoch fehl. So wurden für **1b**, **1h** und **1i** nur Werte von ca. 26–30 kcal mole⁻¹ erhalten. Möglicherweise wird in diesen Fällen entweder wegen zu geringer Verdampfungsgeschwindigkeit der Sättigungsdampfdruck nicht erreicht, oder das Messsignal wird durch thermische Spaltprodukte verfälscht. Wir entwickeln deshalb z.Zt. zur Bestimmung kleinerer Dampfdrücke eine statische Methode mit anschliessender Konzentrationsbestimmung durch gaschromatographische Analyse, um weitere hochsubstituierte Ethane vermessen zu können.

DISKUSSION DER RESULTATE

Die auf die Gasphase bezogenen Bildungsenthalpien $\Delta H_f^0(\text{g}) = \Delta H_f^0(\text{c}) + \Delta H_{\text{sub}}$ gestatten genaue Angaben über die in den Ethanen **1a**–**1k** enthaltenen Spannungsenthalpien H_s . Diese errechnen sich als Differenz von $\Delta H_f^0(\text{g})$ zu spannungsfreien Referenzwerten ΔH_f^N , die sich aus Gruppeninkrementen [6] errechnen lassen. Unter Verwendung der aus einfachen Alkylbenzolen abgeleiteten Inkremente [6] ergeben sich die in Tabelle 6 angegebenen H_s -Werte. Diese Daten bestätigen die aufgrund qualitativer Konzepte erwarteten Spannungsunterschiede in der Serie **1**.

Danach steigt die Spannung sowohl bei der Einführung von *tert.*-Butylgruppen an den Phenylringen $H_s(\mathbf{1a}) = 10.5$, $H_s(\mathbf{1b}) = 19.7$ kcal mole⁻¹ als auch bei der Vergrößerung der Alkylreste an den Ethan-C-Atomen R¹ und R² [vgl. $H_s(\mathbf{1b}) = 19.7$ kcal mole⁻¹ mit R¹ = R² = CH₃ und $H_s(\mathbf{1k}) = 45$

TABELLE 6

Bildungsenthalpie $\Delta H_f^0(c)$ und $\Delta H_f^0(g)$ der Diphenylethane **1a–1k** und die zu ihrer Ableitung benötigte Sublimationsenthalpie ($\Delta H_{s,ub}$) bzw. Schmelzenthalpie (ΔH_m) und Verdampfungsenthalpie (ΔH_v), sowie die daraus errechnete Spannungsenthalpie (H_s) (kcal mole⁻¹)

	1a	1b	1c	1d	1e	1f	1g	1h	1i	1k
$\Delta H_f^0(c)^a$	-9.40	-72.02	-104.34	-80.72	-97.23	-98.23	-136.54	-7.17	-25.54	-25.08
	± 0.72	± 0.64	± 1.15	± 0.31	± 0.83	± 1.45	± 0.53	± 0.24	± 0.38	± 0.56
ΔH_m^b	6.1	10.5	9.0	7.1	8.2	9.7	10.3	7.5	7.1	8.6
(T°C)	(119)	(220)	(120)	(127)	(119)	(146)	(112)	(141)	(182)	(159)
ΔH_v^c		28.2	34.7	33.0	35.4	37.7	42.5	26.3	28.3	33.0
$\Delta H_{s,ub}^d$	23.1	38.7	43.7	40.1	43.6	47.4	52.8	33.8	35.9 ^e	41.7
	± 0.2									
(T °C)	(20–75)									
$\Delta H_f^0(g)$	13.70	-33.3	-60.6	-40.6	-53.6	-50.8	-83.8	26.6	10.4	16.6
	± 0.8									
H_s^f	10.5	19.7	27.1	32.9	30.2	43.2	30.7	24.2	18.3	45.0

^a Aus ΔH_c^0 (Tabelle 4).

^b Messungen mit dem Differenz-Leistungs-Scanning-Kalorimeter (DSC-2), Standardabweichung ≤ 0.1 kcal mole⁻¹.

^c Abgeschätzt aus Gruppeninkrementen Lit. 9.

^d Bei **1a** gemessen (Tabelle 6), sonst errechnet aus $\Delta H_{s,ub} = \Delta H_v + \Delta H_m$.

^e Addiert wurde die gemessene Umwandlungsenthalpie $\Delta H_l = 0.48$ kcal mole⁻¹ (140°C).

^f $H_s = \Delta H_f^0(g) - \Delta H_l^N$; die "spannungsfreie" Normalbildungsenthalpie ΔH_l^N errechnet sich aus Gruppeninkrementen [6].

kcal mole⁻¹ mit R¹, R² = (CH₂)₇]. Der Hauptteil dieser Spannungsenthalpie beruht auf der Repulsion nicht miteinander verbundener Atome im Molekül, d.h. der van-der-Waals-Repulsion, die hier wegen der grossen Gruppenthäufung (sterische Überlastung) besonders hohe Werte annimmt. In den 1,2-Diphenyl-dicycloalkanen mit den fünf- (**1h**) bzw. acht-gliedrigen Ringen (**1k**) ist zudem noch Ringspannung [27] enthalten. Die zum Teil beträchtlichen Spannungsenthalpien geben sich auch an deformierten Strukturen dieser hochsubstituierten Ethane [1a,1b,2,6,7] zu erkennen. Die quantitative Erfassung der Spannungsenthalpien von **1** ermöglicht nun die quantitative Analyse der eingangs erwähnten thermischen Dissoziation [1,2] von **1**. Sie stellt damit das reaktionsmechanistische Studium dieser Thermolyse auf eine quantitative Basis und gestattet die Separierung der sterischen Beschleunigung der Reaktion von dem Einfluss der elektronischen Stabilisierung der Radikale **2** [2].

Die vorliegende Arbeit macht nun Bildungsenthalpien von hochgespannten Alkylbenzolen verfügbar, die sich durch einfache empirische Regeln nicht herleiten lassen. $\Delta H_f^0(g)$ von Molekülen mit geringer Spannung sind dagegen mit dem Gruppeninkrement-Verfahren [21a,28] leicht abzuschätzen. Insbesondere lassen sich mit den vorgelegten Daten empirische Rechenverfahren testen und entwickeln, die ihrerseits dann die Berechnung der Spannungsenthalpie weiterer Homologen von **1** gestatten (vgl. Lit. 6).

DANKSAGUNG

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die Unterstützung dieser Arbeit und Frl. P. Faller und Frau K. Lay für experimentelle Mithilfe.

LITERATUR

- 1 a. Übersicht: C. Rüchardt und H.-D. Beckhaus, *Angew. Chem.*, 92 (1980) 417.
 b. XVI Mitteilung: G. Hellmann, S. Hellmann, H.-D. Beckhaus und C. Rüchardt, *Chem. Ber.*, 115 (1982) 3364.
 c. XV Mitteilung: H.-D. Beckhaus, M.A. Flamm und C. Rüchardt, *Tetrahedron Lett.*, (1982) 1805.
- 2 Aus den Dissertationen: (a) G. Kratt, Universität Freiburg, 1981; (b) W. Bernlöhr, Universität Freiburg, 1983.
- 3 K. Ziegler, *Angew. Chem.*, 61 (1949) 168.
- 4 H.-D. Beckhaus, J. Schoch und C. Rüchardt, *Chem. Ber.*, 109 (1976) 1369.
- 5 Zum Vergleich: Die homolytische Spaltung von Ethan erfordert eine Aktivierungsenthalpie von $\Delta H^* = 87$ kcal mole⁻¹; A. Burcat, G.B. Skinner, R.W. Crossley und K. Scheller, *Int. J. Chem. Kinet.*, 5 (1973) 345.
- 6 H.-D. Beckhaus, *Chem. Ber.*, 115 (1982).
- 7 H.-D. Beckhaus, G. Kratt, K. Lay, J. Geiselmann, C. Rüchardt, B. Kitschke und H.J. Lindner, *Chem. Ber.*, 113 (1980) 3441.

- 8 T. Clark, T.M.O. Knox, H. Mackle, M.A. McKervey und J.J. Rooney, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1*, 71 (1975) 107.
- 9 M. Ducros, J.F. Gruson und M. Sannier, *Thermochim. Acta*, 36 (1980) 39.
- 10 J.H. Raley, F.F. Rust und W.E. Vaughan, *J. Am. Chem. Soc.*, 70 (1948) 88.
- 11 K. Ziegler und W. Deprade, *Liebigs Ann. Chem.*, 567 (1950) 123.
- 12 H.-D. Beckhaus, Dissertation, Universität Freiburg, 1975.
- 13 M. Walther, *J. Pharm. Chim.*, 27 (1938) 476; *Chem. Abstr.*, 32 (1938) 6237³.
- 14 *Organikum*, VEB Verlag der Wissenschaften, Berlin, 1974, S. 555.
- 15 S. Sunner und M. Månsson (Herausg.), *Combustion Calorimetry*, Vol. I, Pergamon Press, Oxford, 1979.
- 16 S. Sunner, in S. Sunner und M. Månsson (Herausg.), *Combustion Calorimetry*, Vol. I, Pergamon Press, Oxford, 1979, S. 13.
- 17 Certificate of Analysis of Standard Sample 39i, Benzoic Acid, National Bureau of Standards, Washington, DC, 1968.
- 18 a. W.N. Hubbard, D.W. Scott und G. Waddington, in F.D. Rossini (Herausg.) *Experimental Thermochemistry*, Interscience, New York, 1956.
b. M. Månsson und W.N. Hubbard, in S. Sunner und M. Månsson (Herausg.), *Combustion Calorimetry*, Vol. I, Pergamon Press, Oxford, 1979, S. 79.
- 19 G.T. Furukuwa, R.E. McCoskey und G.J.J. King, *J. Res. Natl. Bur. Stand.*, 27 (1951) 256.
- 20 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.
- 21 a. J.D. Cox und G. Pilcher, *Thermochemistry of Organic and Organometallic Compounds*, Academic Press, London, New York, 1970.
b. J.L. Hales, R.C. Cogman und W.J. Frith, *J. Chem. Thermodyn.*, 13 (1981) 591.
- 22 E. Morawetz, *J. Chem. Thermodyn.*, 4 (1972) 455.
- 23 M. Månsson, persönliche Mitteilung 1980. Wir danken Dr. Månsson für die leider vergeblichen Versuche zur Messung von ΔH_{sub} (**1a**) mit dem "Morawetz"-Kalorimeter [22].
- 24 E. Marti und H. Szelagiewicz, Ciba Geigy AG, Basel, persönliche Mitteilung, 1980.
- 25 E. Guggenheim, *Philos. Mag.*, 2 (1926) 539.
- 26 R. Kaiser und T. Gottschalk, *Elementare Tests zur Beurteilung von Messdaten*, Bibliographisches Institut, Mannheim, 1972, S. 13.
- 27 $H_s(\text{Cyclopentan}) = 7.0$, $H_s(\text{Cyclooctan}) = 11.3 \text{ kcal mole}^{-1}$, errechnet mit den in dieser Arbeit verwendeten spannungsfreien Inkrementen [6] aus den bekannten $\Delta H_f^0(\text{g})$ -Werten [21a].
- 28 S.W. Benson und J.H. Buss, *J. Chem. Phys.*, 29 (1958) 546.