

Thermolabile Kohlenwasserstoffe, VIII¹⁾

Thermolysen von 1,2-Dialkyl-1,2-diphenylethanen

Goetz Hellmann, Hans-Dieter Beckhaus und Christoph Rüchardt*

Chemisches Laboratorium der Universität Freiburg,
Albertstr. 21, D-7800 Freiburg i. Br.

Eingegangen am 10. August 1978

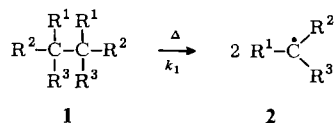
Eine Reihe 1,2-Dialkyl-1,2-diphenylethane **3** wurde durch Dimerisationsreaktionen dargestellt. Teilweise wurden die reinen Diastereomeren isoliert und ihre Konfigurationen aufgeklärt. Der thermische Zerfall der Kohlenwasserstoffe **3** wurde präparativ und kinetisch untersucht, er erfolgt fast ausschließlich durch primäre Spaltung der zentralen C–C-Bindung. Die Zerfallskonstanten steigen semiquantitativ parallel mit den sterischen Substitutionskonstanten E_s^c und \mathcal{S}_t der Molekülhälften an. Eine bessere Korrelation geben die experimentell bzw. durch Kraftfeldrechnungen ermittelten Spannungsenthalpien. Der Vergleich dieser Korrelation mit der entsprechenden früher⁴⁾ für reine Alkane ermittelten gestattet eine Separierung von sterischen und Resonanzeffekten auf die thermische Stabilität von **3**. Es wird gefolgert, daß die Lage der Übergangszustände der Thermolysen auf der Reaktionskoordinate mit der Gruppengröße stark variiert.

Thermolabile Hydrocarbons, VIII¹⁾

Thermolyses of 1,2-Dialkyl-1,2-diphenylethanes

A series of 1,2-dialkyl-1,2-diphenylethanes **3** was prepared by dimerisation procedures. In several cases pure diastereomers were isolated and their configuration was determined. The analyses of the thermolysis products show that bond cleavage occurs primarily at the central C–C-bond. The rates of thermolysis increase parallel with the steric substituent constants E_s^c and \mathcal{S}_t of the halves of the molecules. An even better correlation is observed between rates and strain enthalpies of **3** as obtained from combustion experiments or force field calculations. A comparison of this correlation with a similar one of aliphatic hydrocarbons published recently⁴⁾ allows the separation of steric and resonance effects on the thermal stabilities of **3**. It is concluded that the position of the transition state on the reaction coordinate depends strongly on group sizes.

In vorangehenden Arbeiten^{1–5)} wurde über den thermischen Zerfall aliphatischer Kohlenwasserstoffe **1** ($R^1 - R^3 = \text{Alkyl}$; $C_q - C_q$ -Reihe) und **1** ($R^1, R^2 = \text{Alkyl}$, $R^3 = H$; $C_t - C_t$ -Reihe) in *tert*-Alkyl- bzw. *sec*-Alkyl-Radikale **2** berichtet.

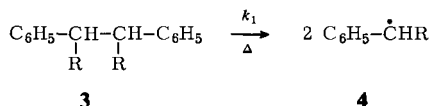


Durch präparative und kinetische Studien wurde dabei festgestellt, daß die Logarithmen der Zerfallskonstanten k_1 linear mit den sterischen Substitutionskonstanten²⁾ oder den experimentell^{3, 5)} bzw. durch Kraftfeldrechnungen⁴⁾ bestimmten Spannungsenthalpien von **1** im Grundzustand ansteigen. Und zwar zeigte sich, daß $\Delta\Delta G^\ddagger$, der Unterschied der freien Aktivierungsenthalpie der Thermolyse von zwei Kohlenwasserstoffen **1**, 60% des Unterschieds an Spannungsenthalpie der beiden Verbindungen **1** im Grundzustand entspricht⁴⁾. Demnach bleibt im Übergangszustand der Thermolysereaktionen noch 40% der Spannungsenthalpie erhalten. Sofern die Radikale **2** spannungsfrei sind, sollte ihre Dimerisation daher andererseits einer, diesem Betrag entsprechenden Aktivierungsenthalpie bedürfen.





Ersetzt man R^1 durch einen mit dem radikalischen Elektron in **2** zur Konjugation befähigten Substituenten (z. B. C_6H_5 , CN, CO_2CH_3), so ist anzunehmen, daß neben dessen sterischer Wirkung auch sein Resonanzeffekt die Zerfallsgeschwindigkeit von **1** erhöht. Da sich der sterische Effekt nach unseren Erfahrungen⁴⁾ voraussagen läßt, ist zu hoffen, daß es gelingt, den Resonanzeffekt des Substituenten auf k_1 quantitativ zu separieren.

Die klassische Frage, inwieweit die Dissoziation von „Hexaphenylethan“^{6–8)} durch Spannung im Grundzustand bzw. Resonanzstabilisierung der Trityl-Radikale verursacht ist, könnte auf diese Weise im Prinzip beantwortet werden.

Um diese Problemstellung zu bearbeiten, haben wir eine Reihe 1,2-Dialkyl-1,2-diphenylethane **3** (C_1 – C_1 -Reihe⁴⁾), teilweise als reine Diastereomere, dargestellt und deren Thermolyse in 1-Phenylalkyl-Radikale **4** präparativ und kinetisch untersucht.



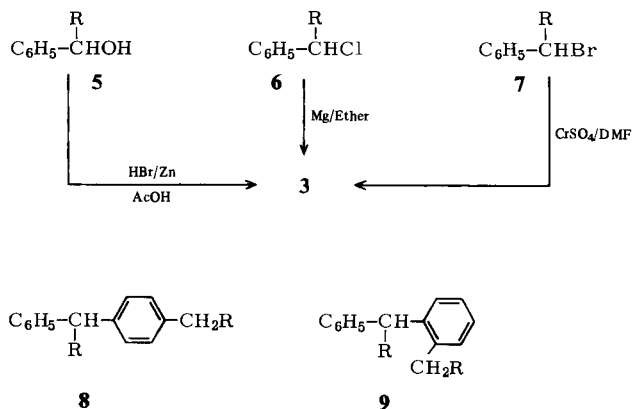
3	a	b	c	d	e	f
R	CH ₃	C ₂ H ₅	–CH ₂ CH(CH ₃) ₂	–CH ₂ C(CH ₃) ₃	–CH(CH ₃) ₂	–CH(CH ₃)C ₂ H ₅

3	g	h	i	k	l	m
R		–C(CH ₃) ₃		–C(CH ₃) ₂ C ₂ H ₅		

Synthesen

Zur Synthese der 1,2-Dialkyl-1,2-diphenylethane **3** wurden drei Dimerisierungsverfahren mit teilweise unterschiedlichem Ergebnis verwendet. Entweder wurden nach Klages und Ziegler die Carbinole **5** in Eisessig mit HBr und Zink behandelt⁹⁾ oder die *tert*-Chloride **6** in Ether mit Magnesium¹⁰⁾ oder die Bromide **7** in DMF mit $CrSO_4$ ¹¹⁾.

Die Ausbeuten sind wegen verschiedener Störreaktionen meist gering. Hierzu gehören die als Nebenreaktionen beobachteten Reduktionen, Disproportionierungen und α , p -Dimerisierungen von **4** oder Umlagerungsreaktionen. Das Auftreten von *meso*- und *racem*-Diastereomeren **3** erschwert die Isolierung einheitlicher Verbindungen.



Die Dimerisierung der Carbinole **5** nach dem einfachen Eintopf-Verfahren von Klages und Ziegler⁹⁾ führte zu Schwierigkeiten, da neben der üblichen Reduktion (40–60%) und Alkenbildung (ca. 5%) auch aromatische α,p -Dimere **8** und entsprechende α,o -Dimere **9** festgestellt wurden. Die Ausbeute an **8** und **9** war besonders hoch bei $\text{R} = \text{CH}_3$ (ca. 50%) und nahm bei größeren Resten R (z. B. $\text{R} = i\text{-C}_3\text{H}_7$ ca. 25%) ab.

Wir nehmen deshalb an, daß eine durch ZnBr_2 ausgelöste Friedel-Crafts-Alkylierung für den großen Anteil dieser Nebenprodukte verantwortlich ist. Die durch α,p - bzw. α,o -Kupplung der Radikale **4** entstehenden Methylencyclohexadienderivate¹²⁾ würden ebenfalls unter den Reaktionsbedingungen zu **8** bzw. **9** aromatisieren; die Ausbeute dieser Kupplungsprodukte steigt jedoch mit zunehmender Gruppengröße R ^{12b)}. Bei der Verwendung von Benzylalkohol unter gleichen Bedingungen mit HBr/Zn in Eisessig machten *o*- und *p*-Benzyltoluol sogar 90% der Dimerenfraktion aus. Sie entstehen ebenfalls vorwiegend durch Friedel-Crafts-Alkylierung des durch Reduktion gebildeten Toluols. Bei der Dimerisierung von Benzyl-Radikalen entstehen Benzyltoluole nur zu maximal 20%, wie Langhals und Fischer^{12a)} feststellten. Benzylalkohol führte mit HBr in Eisessig mit und ohne ZnBr_2 -Zusatz unter vergleichbaren Reaktionsbedingungen nur zu 90–95% Benzylbromid und 6–9% Benzylacetat.

Bei besonders großen Resten R (z. B. $\text{R} = \text{tert-Pentyl}$) stieg die Ausbeute an α,p -Dimerem **8** wieder an, ohne daß jedoch α,o -Dimere **9** feststellbar wäre. Dies dürfte auf die charakteristische Abhängigkeit der radikalischen Dimerisation von der Gruppengröße zurückzuführen sein^{2, 12b)}.

Die Bildung der Dimeren **3** verläuft jedoch auch in diesen Fällen sicher nicht ausschließlich über Radikale, da für **3e**, **h** und **k** das thermodynamisch weniger stabile *meso*-Diastereomere in höherer Ausbeute entsteht (GC) als das stabilere racemische (s. Tab. 6).

Im Falle der Dimerisierung von 1-(4-Chlorphenyl)-2,2-dimethylpropanol mit HBr/Zn in Eisessig isolierte man *meso*- und DL-3,4-Bis(4-chlorphenyl)-2,2,5,5-tetramethylhexan im Verhältnis *meso*:DL = 2.3:1, während die beiden Diastereomeren bei der Thermolyse von 1,1'-Bis-(4-chlorphenyl)-2,2,2',2'-tetramethylazopropan (135°C, Decan) im Verhältnis *meso*:DL = 1:1.66 gebildet wurden¹³⁾.

Einfacher war die Isolierung der Diastereomeren **3** aus der Umsetzung von sek. Benzylchloriden **6** mit Magnesium in Ether. Dabei war die Ausbeute am besten, wenn das Chlorid im molaren Überschuß eingesetzt wurde. Die Bildung von α,p -Dimeren **8** war stark reduziert (5–15% Relativausbeute) und hatte nur bei größeren Resten R Bedeutung, was für einen radikalischen Dimerisationsweg spricht. Andererseits entstand aus **6h** *meso*- und DL-Diastereomeres im Verhältnis 52:35. Ob dies auf eine begleitende Dimerisierung über Ionenpaare³⁾, eventuell mit Elektronenübertragung¹⁴⁾, oder auf einen Angriff der Benzyl-Radikale am Grignard-Reagens selbst zurück-

zuführen ist, bleibt unentschieden. Erstaunlich war die Beobachtung, daß bei der Reduktion der sek. Benzylbromide **7** mit Chrom(II)-sulfat in DMF keine α,p -Dimeren **8** entstehen. Häufig kristallisierte ein Teil des *meso*-Diastereomeren von **3** bei diesem Verfahren direkt rein aus der Lösung aus. Auf die schwierige Reinigung der öligen *racem.*-Diastereomeren wurde daher oft verzichtet, und die meisten kinetischen Messungen wurden in der *meso*-Reihe durchgeführt.

Die Isolierung von *racem.*-**3h** gelang am besten durch thermische Isomerisierung des weniger stabilen *meso*-**3h** bei 300 °C ohne Solvens unter N₂.

Konfigurationsbestimmung

Die 1,2-Dialkyl-1,2-diphenylethane **3** sind nach der Zahl der Chiralitätszentren in zwei Klassen einzuteilen. **3a–e** und **3h–k** besitzen zwei Chiralitätszentren und bilden deshalb zwei Diastereomere, eine *meso*- und eine *racem.*-Form. In den Verbindungen **3f, g, l, m** enthalten die Alkylseitenketten ein weiteres Chiralitätszentrum. Es existieren dann sechs Diastereomere, je zwei *meso*- und vier *racem.*-Formen¹⁵⁾.

Die Konfiguration beider Diastereomere von **3a**¹⁶⁾, **3b**¹⁷⁾ und **3h**¹⁸⁾ ist durch Röntgenstrukturanalyse bestimmt. Für die kristallinen *meso*-Formen von **3c** und **3e** wurde die *meso*-Konfiguration jüngst ebenfalls röntgenographisch festgelegt¹⁹⁾. Auch durch Racemattrennung^{16a, 20)} und IR-Spektroskopie^{19, 21)} ließen sich die Konfigurationen der Diastereomeren von **3a** und **3b** bestimmen.

Als weitere Kriterien zur Konfigurationsfestlegung dienten die NMR-Spektren, die Retentionszeiten in der GC und die Schmelzpunkte. Unabhängig von uns beschrieben Gouverneur und Mitarbb.¹⁹⁾ jüngst deren Brauchbarkeit an ähnlichen Systemen.

Tab. 1. GC-Retentionszeiten und Schmelzpunkte von Diastereomerenpaaren **3**

3	R	$\frac{R_i \text{ (meso)}}{R_i \text{ (racem.)}}$	Schmp. [°C]
<i>meso</i> - 3a	CH ₃	1.12	124–125
DL- 3a	CH ₃		flüssig
<i>meso</i> - 3b	C ₂ H ₅	1.09	91–92
DL- 3b	C ₂ H ₅		flüssig
<i>meso</i> - 3e	i-C ₃ H ₇	1.18	150–151
DL- 3e	i-C ₃ H ₇		95–96
<i>meso</i> - 3h	t-C ₄ H ₉	1.29	178.5–179.5
DL- 3h	t-C ₄ H ₉		56–57
<i>meso</i> - 3k	t-C ₅ H ₁₁	1.13	77
DL- 3k	t-C ₅ H ₁₁		—

Die Ergebnisse der Tab. 1 zeigen, daß die *meso*-Diastereomeren einerseits die längere Retentionszeit in der GC (Silikonöl SE 52) besitzen und andererseits den höheren Schmelzpunkt aufweisen. Die Diastereomeren **3c, d, f, g, i** und **m** konnten im GC nicht getrennt werden, bei **3l** waren zwar zwei Peaks zu beobachten, sie sind aber wegen der Existenz von 6 Diastereomeren nicht einfach zuzuordnen. Bei **3f, g, i, k, l** und **m** war kein reines DL-Diastereomeres isolierbar.

In den ¹H-NMR-Spektren lassen sich sowohl aus der chemischen Verschiebung der Alkylprotonen als auch aus dem Muster der Aromatenprotonen Rückschlüsse auf die Konfiguration ziehen²²⁾. Man stellt fest, daß die Signale der Alkylprotonen von *meso*-**3** in β -, γ - oder δ -Stellung zum Ethankohlenstoff stets bei höherem Feld erscheinen als die der *racem.*-Formen (s. Lit.¹⁹⁾

und Tab. 2). Außerdem haben die Phenylsignale der *meso*-Isomeren **3** mit R = prim. und sek. Alkyl Singulett-, die der DL-Isomeren Multipllettcharakter (s. Lit.¹⁹⁾ und Tab. 2).

Tab. 2. ¹H-NMR-Spektren der Diastereomeren **3** (τ-Werte gegen TMS)

3	R	H _β	H _γ	H _δ	Aromatenbereich
<i>meso</i> - 3a	CH ₃	8.98	—	—	s 2.75
DL- 3a	CH ₃	8.75	—	—	m 2.7–3.2
<i>meso</i> - 3b	C ₂ H ₅	8.4–9.0	9.64	—	s 2.85
DL- 3b	C ₂ H ₅	7.9–8.6	9.24	—	m 2.7–3.2
<i>meso</i> - 3c	i-C ₄ H ₉	—	—	9.35	s 2.85
DL- 3c	i-C ₄ H ₉	—	—	9.15	mc 2.75
<i>meso</i> - 3d	neo-C ₅ H ₁₁	8.4–8.65	—	9.45	mc 2.8
DL- 3d	neo-C ₅ H ₁₁	8.2–8.4	—	9.31	m 2.75–3.2
<i>meso</i> - 3e	i-C ₃ H ₇	8.1–8.65	9.34, 9.42	—	s 2.8
DL- 3e	i-C ₃ H ₇	7.65–8.25	9.01, 9.26	—	m 2.85–3.4
<i>meso</i> - 3f	sec-C ₄ H ₉	—	9.3–9.5	—	s 2.7
DL- 3f ^{a)}	sec-C ₄ H ₉	—	9.05–9.3	—	m 2.7–3.3
<i>meso</i> - 3h	t-C ₄ H ₉	—	9.47	—	s. Text
DL- 3h	t-C ₄ H ₉	—	9.08	—	s. Text
<i>meso</i> - 3k	t-C ₅ H ₁₁	—	9.45	—	s. Text
DL- 3k ^{a)}	t-C ₅ H ₁₁	—	9.05, 9.22	—	s. Text

^{a)} Nur im Gemisch spektroskopisch analysiert.

Die ¹H-NMR-Spektren der Diastereomeren von **3h** und **3k** ähneln einander jeweils im Aromatenbereich völlig. Die magnetische Äquivalenz der beiden *o*- und *m*-Positionen ist aufgehoben. Das gleiche gilt für die Signale der entsprechenden ¹³C-Atome in den ¹³C-NMR-Spektren (s. Tab. 3)²².

Tab. 3. Chemische Verschiebungen der Phenyl-H- und -C-Atome in *meso*- und *racem.*-**3h** (ppm; Standard TMS)

Position	C-1 s	<i>o</i>	<i>m</i>	<i>p</i>	<i>m'</i>	<i>o'</i>
<i>meso</i> ¹ H [τ]	—	2.52	—	2.73–2.83	—	—
¹³ C [δ]	145.26	129.06	127.56	125.97	126.91	132.08
<i>racem.</i> ¹ H [τ]	—	3.60	3.08	2.86	2.77	2.75
¹³ C [δ]	142.52	132.32	127.06 ^{a)}	125.68	125.68 ^{a)}	133.72

^{a)} Auch umgekehrt möglich.

Damit bleiben nur noch die Konfigurationen von **3g**, **i**, **l** und **m** ungeklärt. Von **3g** und **i** konnte jeweils nur ein bevorzugt auskristallisiertes Diastereomeres rein isoliert werden. Da von **3** stets die *meso*-Diastereomere leichter auskristallisierten und den höheren Schmelzpunkt hatten (Tab. 1 und Lit.¹⁹⁾), ordnen wir auch hier den isolierten scharf schmelzenden Verbindungen *meso*-Konfiguration zu. Auf die *meso*-Konfiguration des einzig rein isolierten Isomeren von **3l** wurde geschlossen, weil es sich thermisch in ein anderes, vermutlich das *racem.*-Isomere überführen ließ, wie es auch für **3h** und **3k** festgestellt wurde (s. o.). Die racemischen Isomeren von **3** mit großen

Gruppen R sind thermisch stabiler als die *meso*-Formen (z. B. bei **3h**, R = *t*-C₄H₉, $\Delta\Delta G^\ddagger$ (300°C) = 2.5 kcal/mol; vgl. Tab. 6). Das ¹³C-NMR-Spektrum von *meso*-**3l** läßt auf eine C₁- oder C₂-Symmetrie schließen. **3m** wurde nicht als reines Isomeres isoliert. Es liegt also ein Gemisch vor, das vermutlich nach der geringen Löslichkeit und dem hohen Schmelzpunkt an *meso*-Diastereomerem angereichert ist.

Thermolyse der Kohlenwasserstoffe 3

Quantitative Produktbestimmungen wurden bei den Thermolysen von *meso*-**3d**, *meso*-**3f** und *meso*-**3h** durchgeführt. Die Produkte wurden durch gekoppelte GC-MS-Analyse oder mit Hilfe von Vergleichsproben in der GC identifiziert und die Ausbeuten durch quantitative GC bestimmt. Die Ergebnisse finden sich in Tab. 4.

Tab. 4. Quantitative Analyse der Thermolyseprodukte von 3

3	T [°C]	Solvens	R-H (%)	R(-H) (%)	Sonstige Produkte (%)
<i>meso</i> - 3d	340	Tetralin	81	< 2	11 ^{a)}
<i>meso</i> - 3f	335	Dodecan (Thiophenol)	93	4	—
<i>meso</i> - 3h	300	Tetralin	88	—	—
		Mesitylen	88	—	—

^{a)} Nach GC-MS-Kopplungsexperimenten handelt es sich um ein Dimeres von Tetralyl-Radikalen mit 3,3-Dimethyl-1-phenylpropyl-Radikalen.

Die Produkte sind durch Dimerisation und Disproportionierung der primär entstehenden Radikale **4** zu deuten.

Die Spaltung der zentralen Bindung in **3a**, **e** und **h** beim Erhitzen auf 300°C ohne Solvens wurde auch durch thermische Isomerisierung der *meso*- in die DL-Diastereomeren bestätigt. Bei **3h** stellt man erst nach längerem Erhitzen auch konkurrierenden Zerfall unter Bildung von Stilben fest. Diese Reaktion wird vermutlich durch die primäre Abspaltung eines *tert*-Butyl-Radikals eingeleitet. Bei der Thermolyse der **3h** entsprechenden gesättigten Verbindung 3,4-Dicyclohexyl-2,2,5,5-tetramethylhexan konnte der analoge Zerfallsweg stärker mit der Homolyse der zentralen Bindung konkurrieren, da letztere in diesem Fall nicht zu Benzyl-Radikalen führt. Bei der Thermolyse der anderen Verbindungen **3** wurden die Produkte nur qualitativ im Rahmen der gaschromatographisch durchgeführten kinetischen Experimente verfolgt. Alle Ergebnisse deuten darauf hin, daß in allen Fällen die Spaltung der zentralen C—C-Bindung der einleitende Schritt der Thermolyse von **3** ist. Auch die Massenspektren der Verbindungen **3** in Tab. 5 zeigen durch die Abwesenheit oder geringe Intensität von Peaks zwischen M⁺ und M⁺/2, daß die Spaltung der zentralen C—C-Bindung der wichtigste einleitende Fragmentierungsprozeß ist. Bei **3** mit R = *tert*-Alkyl gewinnt zusätzlich die Konkurrenz der primären Abspaltung von R(-H) an Bedeutung.

Kinetisch wurde die Thermolyse der Ethane **3** an deren Konzentrationsabnahme verfolgt. In der Regel diente Tetralin als Solvens und H-Donor. Dabei wurde die früher

Tab. 5. Massenspektren (70 eV, rel. Int. in %) der 1,2-Dialkyl-1,2-diphenylethane 3^{a)}

3	R	M ⁺	M ⁺ - R(-H)	$\frac{e/m}{178-182^{b)}}$	$\frac{M^+}{2}$	$\frac{M^+}{2} - 1$	R ⁺
M-3c ^{c)}	i-C ₄ H ₉	3	—	1	53	52	100
meso-3d	neo-C ₅ H ₁₁	<1	—	—	20	25	100
meso-3e	i-C ₃ H ₇	6	—	6	100	40	20
DL-3e		10	—	7	100	38	22
meso-3h	t-C ₄ H ₉	1	16	9	9		100
DL-3h		5	22	14	86		100
meso-3i	1-Ad	<1	3 ^{d)}	2	10		100
meso-3k	t-C ₅ H ₁₁	<1	29	59	10		100
meso-3l	2-endo-CH ₃ - 2-exo-Nb	—	5	2	11		100

a) In allen Spektren treten die für Alkylaromaten typischen Fragmente 105 und 91 auf.

b) Molpeaks von Bibenzyl bis Tolan; angegeben ist die Intensität des jeweils größten Signals.

c) M = Diastereomerengemisch reich an meso-Verbindung.

d) M⁺ - RH.

beschriebene^{3,5)} Ampullentechnik angewendet. Die Proben der 0.05–0.12 M Lösungen wurden definierte Zeiten im Hochtemperaturthermostaten erhitzt und nach Zugabe eines inneren Standards gaschromatographisch analysiert. In allen Fällen war die 1. Ordnung über mindestens drei Halbwertszeiten erfüllt. Bei den hohen Temperaturen ist nicht mit Käfigrekombination in nennenswertem Umfang zu rechnen²³⁾. Die Messungen wurden zur Ermittlung der Aktivierungsparameter über einen Temperaturbereich von 30–70°C durchgeführt. Jede Geschwindigkeitskonstante wurde durch 8–10 Meßpunkte bestimmt.

Da die thermischen Stabilitäten der Verbindungen 3 anhand der freien Aktivierungsenthalpien ΔG^* (300°C) verglichen werden sollen, die nur durch Extrapolation zu erhalten sind, mußte der Nachweis einer isokinetischen Beziehung²⁴⁾ für die Thermolysereaktion erbracht werden. Nach Exner²⁵⁾ wurden hierfür die $\lg k$ -Werte aller Verbindungen 3 bei 150°C und bei 450°C gegeneinander aufgetragen. Dabei wurde die Beziehung:

$$\delta_R \lg k(T_1) = 1.790 \delta_R \lg k(T_2)$$

mit $r = 0.987$ gefunden. Es wurden in diesem Exner-Test²⁵⁾ für die isokinetische Beziehung²⁴⁾ allerdings auf 150°C bzw. 450°C extrapolierte RG-Konstanten eingesetzt.

Aus der isokinetischen Beziehung $\delta_R \Delta S^* = 1/(\beta - T) \delta_R \Delta G^*$ ergibt sich mit den Werten aus der Tab. 6:

$$\delta_R \Delta S^* = 8 \cdot 10^{-5} \delta_R \Delta G^* (300^\circ\text{C})$$

Demnach kann man die Thermolysereaktion als *isentropisch* mit $\bar{\Delta S}^* = 14.2 \pm 4.0$ e.u. betrachten, wenn alle Verbindungen aus Tab. 6 berücksichtigt werden. Verwendet man nur diejenigen Verbindungen 3, deren Aktivierungsparameter besonders gründlich mit Hilfe von acht Messungen für k bestimmt wurden, so ergibt sich $\bar{\Delta S}^* = 15.8 \pm 2.6$ e.u. Diese Beziehung führt dazu, daß die Aktivierungsparameter aus nur einer kinetischen Messung abgeschätzt werden können (s. Tab. 6, Fußnote c)), daß $\delta_R \Delta G^* = \delta_R \Delta H^*$ gilt und daß eine lineare Beziehung zwischen ΔG^* (300°C) und $T(\tau_{1/2} = 1 \text{ h})$ besteht mit $r = 0.9998$:

$$\delta_R T(\tau_{1/2} = 1 \text{ h}) = 10.81 \delta_R \Delta G^* (300^\circ\text{C})$$

Tab. 6. Kinetik der Thermolyse von 1,2-Dialkyl-1,2-diphenylethanen **3** in Tetralin

3	R	$n^a)$	ΔT [°C]	k (300°C) [s ⁻¹]	ΔG^+ (300°C) [kcal/mol]	ΔH^+ (300°C) [kcal/mol]	ΔS^+ [e. u.]	$T(\tau_{1/2} = 1 \text{ h})$ [°C]
<i>meso</i> - 3a	CH ₃	8	330–399	$9.8 \cdot 10^{-7}$	50.0	58.1	14.1	365
<i>meso</i> - 3b	C ₂ H ₅	5	330–381	$1.3 \cdot 10^{-6}$	49.7	59.4	16.9	360
M^{b)} - 3c	i-C ₄ H ₉	5	327–362	$5.8 \cdot 10^{-6}$	47.9	58.6	18.5	341
<i>meso</i> - 3d	neo-C ₅ H ₁₁	5	304–336	$6.8 \cdot 10^{-5}$	45.3	57.0	20.6	312
<i>meso</i> - 3e	i-C ₃ H ₇	8	301–365	$9.6 \cdot 10^{-6}$	47.4	57.4	17.4	335
<i>meso</i> - 3f	<i>sec</i> -C ₄ H ₉	5	297–320	$4.2 \cdot 10^{-5}$	45.8	53.2	13.0	319
M^{b)} - 3g	2- <i>endo</i> -Nb	2	301–339	$4.8 \cdot 10^{-5}$	45.5	55.0	16.4	316
<i>meso</i> - 3h	t-C ₄ H ₉	8	251–303	$9.0 \cdot 10^{-4}$	42.1	50.4	14.2	281
DL- 3h	t-C ₄ H ₉	1	300	$1.0 \cdot 10^{-4}$	44.6	53.5 ^{c)}	^{c)}	308 ^{c)}
<i>meso</i> - 3i	1-Ad	5	247–293	$1.8 \cdot 10^{-3}$	41.6	46.3	8.4 ^{d)}	271
<i>meso</i> - 3k^{e)}	t-C ₅ H ₁₁	5	245–284	$4.6 \cdot 10^{-3}$	40.3	44.3	6.8 ^{d)}	258
<i>meso</i> - 3l	2- <i>endo</i> -CH ₃ - 2- <i>exo</i> -Nb	5	215–262	$1.6 \cdot 10^{-2}$	39.0	42.8	6.7 ^{d)}	241
M^{b)} - 3m	2- <i>exo</i> -CH ₃ - 2- <i>endo</i> -Nb	2	252–295	$3.0 \cdot 10^{-3}$	40.8	45.7	8.4 ^{d)}	263

^{a)} Anzahl der kinetischen Messungen im Temperaturbereich ΔT .

^{b)} M = Isomerenmischung, wahrscheinlich vorwiegend *meso* (s. Text).

^{c)} Für DL-**3h** wurde ΔH^+ errechnet unter der Annahme $\Delta S^+ = 15$ e. u. (s. Text). Unsere Annahme, daß die unterschiedliche Stabilität der Diastereomeren **3h** hauptsächlich auf einer unterschiedlichen Aktivierungsenthalpie beruht, wird gestützt durch die gemessenen Aktivierungsdaten der Thermolyse der diastereomeren 3,4-Bis(4-chlorphenyl)-2,2,5,5-tetramethylhexan¹³⁾: $\Delta H^+ = 47.8$ (*meso*) und 50.0 kcal/mol (DL), $\Delta S^+ = 18.0$ (*meso*) und 18.5 e. u. (DL).

^{d)} Diese Ethane sind extrem schwerlöslich; die Fehler in ΔH^+ und ΔS^+ sind daher größer (s. exp. Teil). Es ist möglich, daß darauf die auffällig von den anderen abweichenden ΔS^+ -Werte zurückzuführen sind.

^{e)} Als Wasserstoffdonor wurde Thiophenol, als Lösungsmittel bei zwei Messungen Toluol, bei den anderen drei Mesitylen verwendet.

Diskussion der Ergebnisse

Die Ergebnisse in Tab. 6 zeigen den großen Einfluß des Restes R auf die thermische Stabilität von **3**. So zerfällt *meso*-**3l** mit gleicher Geschwindigkeit bei einer um 124°C niedrigeren Temperatur als *meso*-**3a**. Der Unterschied an freier Aktivierungsenthalpie $\Delta\Delta G^+$ beträgt 11 kcal/mol. Dabei fällt auf, daß die Zerfallsgeschwindigkeit grob parallel zur Gruppengröße von R ansteigt. Wie bei der Thermolyse unsubstituierter Alkane^{2–5, 23)} dürfte wieder die mit der Größe von R wachsende Grundzustandsspannung in **3** für die sinkende Stabilität verantwortlich sein.

Interessant ist auch die Feststellung, daß *meso*- und *racem.*-**3h** bei einer um 27°C unterschiedlichen Temperatur zerfallen. $\Delta\Delta G^+$ ist mit etwa 2.5 kcal/mol allerdings kleiner als es früher für 3,4-Dicyclohexyl-2,2,5,5-tetramethylhexan festgestellt wurde⁵⁾. $\Delta\Delta G^+$ entspricht dem durch thermische Gleichgewichtseinstellung aus *K* ermittelten Unterschied an freier Energie $\Delta\Delta G^\circ = 2.8$ kcal/mol der beiden Diastereomeren (s. exp. Teil).

Zur quantitativen Diskussion der Struktur-Reaktivitätsbeziehung von Tab. 6 wurde als erstes eine Korrelation der Zerfallsgeschwindigkeit von **3** mit den sterischen Substituentenkonstanten $E_s^{26)$ versucht, wie es in der aliphatischen C_q–C_q-Reihe früher bereits mit gewissem Erfolg durchgeführt worden war²⁾. In Abb. 1a erkennt man, daß

wieder eine brauchbare Korrelation zwischen T ($\tau_{1/2} = 1$ h) bzw. ΔG^\ddagger und den E_s^\ddagger -Konstanten der Molekülhälften C_6H_5CHR von *meso*-3 besteht.

Es sei jedoch die höchst empirische Natur dieser Korrelation betont, da der größte Teil der E_s^\ddagger -Konstanten der Molekülhälften von 3 wieder nach der empirischen Gleichung von Fujita et al.^{26b)} inclusive der teilweisen Verwendung „effektiver Gruppengrößen“ berechnet wurde (s. exp. Teil). Zudem hat sich herausgestellt, daß die empirische Gleichung^{26b)} aus teilweise falschen Meßdaten hergeleitet wurde^{26c)}.

Trotz ihres empirischen Charakters bestärkt uns diese Korrelation in der Annahme, daß die thermische Stabilität von 3 durch die Spannung beeinflusst wird, die aus der Abstoßung der beiden Molekülhälften resultiert, also durch ein F-Strain-Phänomen bestimmt ist.

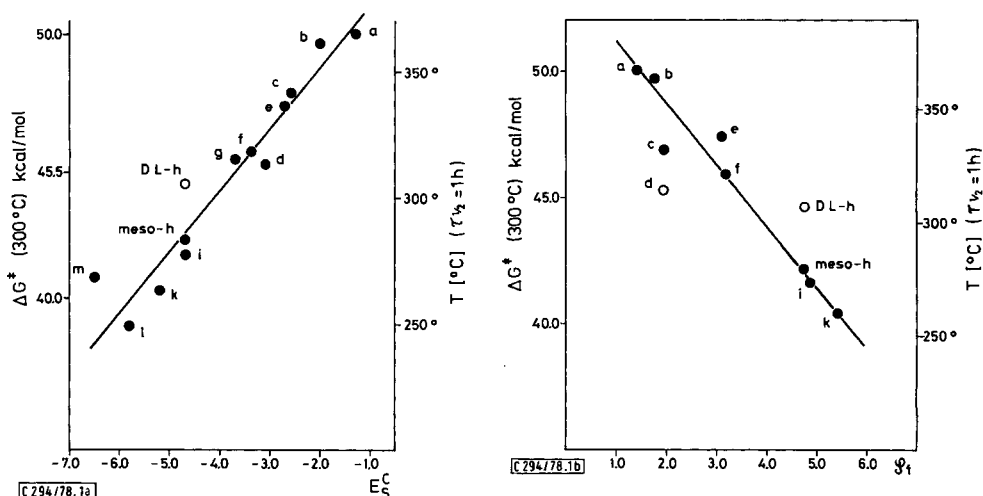


Abb. 1a und 1b. Korrelation der Zerfallstemperatur T [$^\circ\text{C}$] (für $\tau_{1/2} = 1$ h) bzw. von ΔG^\ddagger (300°C) der Thermolyse von 3 mit den sterischen Substituentenkonstanten E_s^\ddagger ²⁶⁾ (Abb. 1a) und S_f ²⁷⁾ (Abb. 1b). Die Regressionsrechnung liefert für die schwarz gezeichneten Punkte (nur *meso*-Diastereomere) folgende Gleichungen:

$$\begin{aligned}\Delta G^\ddagger (300^\circ\text{C}) &= 2.29 E_s^\ddagger + 53.3 \\ (n = 12; \text{Korrelationskoeffizient } r &= 0.962; \text{Student-Faktor } t = -11.08) \\ \Delta G^\ddagger (300^\circ\text{C}) &= -2.44 S_f + 53.7 \\ (n = 8; r &= 0.985; t = 14.03)\end{aligned}$$

Deshalb versuchten wir eine analoge Korrelation mit den S_f -Werten²⁷⁾ der Molekülhälften einiger Ethane 3 (Abb. 1b). S_f -Werte reflektieren definitionsgemäß die Spannungsenthalpie, die bei der Verknüpfung der C_6H_5CHR -Gruppen mit einem *tert*-Butyl-Rest entsteht. Der weitgehend lineare Zusammenhang zwischen S_f -Werten und ΔG^\ddagger von 3 liefert ein weiteres Argument für den F-Strain als Ursache der unterschiedlichen Stabilität von 3. Weil die S_f -Werte eine präzise definierte sterische Wirkung wiedergeben, lassen sich sogar die Abweichungen von dieser linearen Beziehung (Abb. 1b) qualitativ deuten.

Sie ergeben sich aus der unterschiedlichen Größe des Molekülumpfes (sterisches Widerlager), an dem sich der F-Strain ausbildet. Die Einführung von Methylgruppen in die γ -Position der Gruppen $C_6H_5CH(R)$ – beim Übergang von **3b** nach **3c** und **3d** erhöht deutlich die Vorderseitenspannung mit der relativ großen Molekülhälfte in **3**, wirkt sich jedoch geringer in der Repulsion der vergleichsweise kleinen *tert*-Butylgruppe aus und beeinflußt damit die \mathcal{H} -Werte nur gering (vgl. Tab. 10).

Wegen der unterschiedlichen Abstufung des F-Strain-Effektes der Reste R bei der Variation des sterischen Widerlagers muß bei der quantitativen Beschreibung der sterisch verursachten Reaktivitätsunterschiede der Thermolyse von **3** der Einfluß der zweiten Molekülhälfte berücksichtigt werden.

Deshalb wurden die Spannungsenergien E_{sp} einer Reihe von Kohlenwasserstoffen **3** ermittelt. Einerseits experimentell über die Verbrennungswärmen^{28a)}, andererseits durch Kraftfeldberechnungen^{29b, c)}. In Tab. 7 finden sich die Ergebnisse zusammen mit den Vergleichsdaten von aliphatischen C_1-C_r -Kohlenwasserstoffen **10**⁴⁾.

Tab. 7. Thermische Stabilität und Spannungsenthalpie^{a)} von Kohlenwasserstoffen **3** und **10** der C_1-C_r -Reihe⁴⁾: $R^1R^2CH-CHR^1R^2$

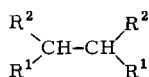
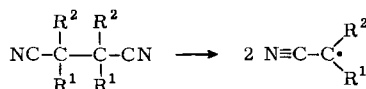
Verb.	R ¹	R ²	ΔG^* (300°C) ^{b)} [kcal/mol]	E_{sp} ^{a)} [kcal/mol]		ES-EFF ^{d)}	aus $\Delta H_{f,exp}^{\circ}$ ^{e)}
				AM-EFF ^{c)} SET B	SET C		
<i>meso</i> - 3a	C ₆ H ₅	CH ₃	50.0	2.8	0.9	—	—
<i>meso</i> - 3b	C ₆ H ₅	C ₂ H ₅	49.7	4.0	0.6	—	—
<i>meso</i> - 3e	C ₆ H ₅	<i>i</i> -C ₃ H ₇	47.4	7.6	3.1	—	8.1
<i>meso</i> - 3h	C ₆ H ₅	<i>t</i> -C ₄ H ₉	42.1	21.4	13.4	—	18.7
DL- 3h	C ₆ H ₅	<i>t</i> -C ₄ H ₉	44.6	18.5	13.4	—	—
<i>meso</i> - 3k	C ₆ H ₅	<i>t</i> -C ₅ H ₁₁	40.3	—	—	—	26.2
10a ⁴⁾	CH ₃	CH ₃	68	—	—	2.0	—
<i>meso</i> - 10b ^{28b, 30)}	CH ₃	<i>c</i> -C ₆ H ₁₁	59	—	—	10.7	—
10c	<i>c</i> -C ₆ H ₁₁	<i>c</i> -C ₆ H ₁₁	52.1 ³⁰⁾	—	—	21.5 ³¹⁾	—
DL- 10d ^{4, 5)}	<i>t</i> -C ₄ H ₉	<i>c</i> -C ₆ H ₁₁	46.7	—	—	32.6	—
<i>meso</i> - 10d ^{4, 5)}	<i>t</i> -C ₄ H ₉	<i>c</i> -C ₆ H ₁₁	42.6	—	—	38.5	41.4
<i>meso</i> - 10e ³⁰⁾	<i>i</i> -C ₃ H ₇	<i>c</i> -C ₆ H ₁₁	52.9	—	—	—	22.2
10f ^{3, 4)}	<i>t</i> -C ₄ H ₉	<i>t</i> -C ₄ H ₉	29.6	—	—	62.7	62

^{a)} $E_{sp} = \Delta H_f^{\circ} - \Sigma$ Gruppeninkremente (spannungsfrei): CH₃ – 10.05; CH₂ – 5.13; CH – 2.16 und C – 0.30 nach Lit.^{29d)}. Inkremente für die Phenyl-C-Atome (C_B) wurden passend hierzu aus experimentellen Bindungsenthalpien von einfachen Alkylbenzolen errechnet^{28b)}: C_B(–H) 3.28; C_B(–CH) 6.01.

^{b)} S. Tab. 6 und Lit.⁴⁾.

^{c)} Kraftfeld nach Allinger (71) ergänzt mit zwei Sätzen Phenylparametern von Mislow (SET B und SET C) nach Tab. 1 von Lit.^{29c)}; vgl. Tab. 11.

^{d)} Engler-Schleyer-Kraftfeld^{29a)}. – ^{e)} Durch Verbrennungsanalyse bestimmt^{28a)}.

**10****11****12**

Bei den Berechnungen mit dem Allinger(71)-Kraftfeld wurden zwei alternative Parametersätze für die Van-der-Waals-Wechselwirkung der Phenyl-C-Atome (SET B bzw. SET C) von Mislow^{29c)} verwendet (s. Lit.^{29c)}, Tab. 1). Obwohl Mislow mit beiden Sätzen bei der Berechnung der Strukturdaten von Alkylbenzolen gleich gute Ergebnisse erzielte, bevorzugte er bei späteren Rechnungen den SET C. Die bessere Übereinstimmung der experimentell bestimmten Bildungsenthalpien mit den Rechenergebnissen nach SET B (vgl. Tab. 7 und 11) läßt jedoch vermuten, daß SET B zu bevorzugen ist. Für eine fundierte Entscheidung zwischen beiden Sätzen fehlen jedoch bisher genügend genaue thermochemische Meßdaten von hochgespannten Alkylbenzolen^{28b)}.

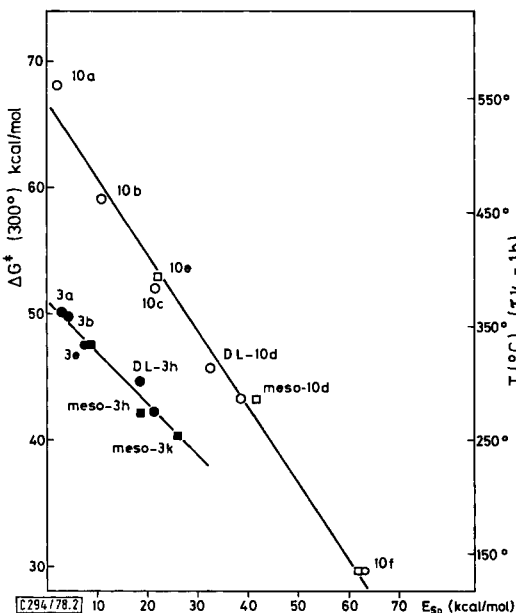


Abb. 2. Korrelation der Zerfallstemperatur T [$^{\circ}\text{C}$] ($\tau_{1/2} = 1$ h) bzw. von ΔG^{\ddagger} (300°C) der Thermolyse der Kohlenwasserstoffe **3** (● ■) und **10** (○ □) mit ihrer Spannungsenthalpie: □ ■ experimentell bestimmt²⁸⁾, ○ ● berechnet²⁹⁾ (s. Tab. 7). Die Regressionsanalyse liefert für **3** die Gleichung:

$$\Delta G^{\ddagger} (300^{\circ}\text{C}) = -0.41 E_{\text{Sp}} + 51.0$$

($n = 8$; Korrelationskoeffizient $r = -0.982$; Student-Faktor $t = -14.70$)

Die vollen Punkte in Abb. 2 zeigen, daß zwischen ΔG^{\ddagger} (300°C) der Thermolyse und der Spannungsenthalpie der Kohlenwasserstoffe **3** eine lineare Beziehung besteht. Die experimentell und die rechnerisch (SET B) bestimmten Spannungsenthalpien erfüllen gemeinsam die Gleichung:

$$\Delta G^{\ddagger} (300^{\circ}\text{C}) = 51 - 0.4 E_{\text{Sp}} [\text{kcal/mol}] \quad (1)$$

Daraus folgt, daß die unterschiedliche thermische Stabilität der Verbindungen **3** primär auf unterschiedliche Grundzustandsspannung zurückgeführt werden kann.

Die Korrelation ist wesentlich besser als die von Abb. 1, insbesondere wird sie sowohl von DL- als auch von *meso*-**3h** erfüllt. Dies ist mit Substituentenparametern prinzipiell nicht möglich. Eine detaillierte Diskussion der unterschiedlichen Stabilität von Diastereomeren wird in einer folgenden Publikation gegeben.

Eine ähnliche Beziehung wie Gl. (1) war früher für eine große Zahl von aliphatischen Kohlenwasserstoffen der C_1-C_7 - und der C_9-C_{10} -Reihe ermittelt worden⁴⁾. Die Korrelation für die rein aliphatischen C_1-C_7 -Kohlenwasserstoffe **10**, bei der die Spannungsenthalpien allerdings mit dem *Engler-Schleyer*-Kraftfeld^{29a)} berechnet wurden, ist in Abb. 2 zum Vergleich aufgenommen worden. Sie folgt der Geraden-Gleichung:

$$\Delta G^\ddagger (300^\circ\text{C}) = 67 - 0.6 E_{\text{Sp}} [\text{kcal/mol}] \quad (\Delta G^\ddagger = 67) \quad (2)$$

Es fällt auf, daß die beiden Verbindungsklassen **3** und **10** verschiedene Korrelationen erfüllen und daß sich diese auch in ihrer Steigung unterscheiden. Die Ursache liegt in der Resonanzstabilisierung der aus **3** entstehenden Radikale **4**, die für die geringere thermische Stabilität von **3** als von **10** verantwortlich ist. Extrapoliert man die beiden Korrelationen bis zu $E_{\text{Sp}} = 0$, so stellt man einen Unterschied $\Delta\Delta G^\ddagger$ von 16 kcal/mol fest, d. i. 8 kcal/mol pro Benzyl-Radikal. Dies ist zwar von der richtigen Größenordnung, aber doch wesentlich kleiner als der in der Literatur diskutierte Wert der Resonanzenergie des Benzyl-Radikals $13 \pm 1.5 \text{ kcal/mol}$ ^{32, 33)}.

Es war in keiner Weise vorauszusagen, daß bei einer Auftragung nach Abb. 2 überhaupt lineare Beziehungen entstehen würden. Für **10** bedeutet dies, wie schon früher bemerkt⁴⁾, daß im Übergangszustand der Thermolyse noch 40% der Spannungsenergie erhalten sind³³⁾. Warum aber besitzt die Korrelation der Thermolyse von **3** in Abb. 2 eine geringere Steigung? Die Vermutung, daß hierfür ausschließlich eine mit der Gruppengröße von R in **4** steigende sterische Behinderung der Resonanz verantwortlich ist, läßt sich nicht aufrecht erhalten. Einmal sind die meisten Radikale **4** mit Sicherheit noch planar³⁴⁾; zum andern stellten wir den gleichen Effekt bereits semiquantitativ für die Thermolyse von 1,2-Dialkyl-1,2-dicyanethanen **11** fest³⁵⁾.

Die Resonanz zwischen der linearen Nitrilgruppe und dem Radikalzentrum in **12** kann aber prinzipiell nicht sterisch behindert werden.

Wir nehmen daher an, daß das, durch unterschiedliche Spannungsenthalpie E_{Sp} verursachte unterschiedliche Ausmaß der Bindungsdehnung im Übergangszustand der Thermolyse verschiedener Kohlenwasserstoffe **3** dafür verantwortlich ist. Bei großen Resten R wie in **3h** und **3k** ist die Bindungsdehnung im Übergangszustand der Thermolyse weit weniger fortgeschritten als beim Zerfall von **3a**. Deshalb wird bei **3h** und **3k** im Übergangszustand nurmehr ein kleiner Anteil der Resonanzenergie auf **4** stabilisierend, d. h. für **3** zerfallsfördernd wirken. Diese Argumentation wird mit dem Prinzip der mikroskopischen Reversibilität anschaulicher. Der Übergangszustand der thermischen Dissoziation von **3** einerseits und der Dimerisation von **4** andererseits ist der gleiche. Unter der plausiblen Annahme, daß die Radikale **4** keine oder höchstens sehr geringe Spannungsenergie besitzen, ist zu ihrer Dimerisation eine Aktivierungsenthalpie nötig (die 40% der Spannungsenergie der entstehenden Kohlenwasserstoffe **3** entspricht⁴⁾). Je höher die Energiebarriere, um so später liegt nach dem *Hammond*-Prinzip³⁶⁾ der Übergangszustand der Dimerisation auf der Reaktionskoordinate, d. h. um so mehr Verlust an Resonanzenergie ist im Aktivierungsprozeß nötig.

Die eingangs beschriebene bevorzugte Bildung des stabileren 4-Chlorderivates des Diastereomeren DL-**3h** bei der Thermolyse von 1,1'-Bis(4-chlorphenyl)-2,2,2',2'-tetramethylazopropan¹³⁾ weist darauf hin, daß bei der Dimerisation der 1-(4-Chlorphenyl)-2,2-dimethylpropyl-Radikale ein Aktivierungsberg überwunden werden muß.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die Förderung dieser Arbeit, Herrn Prof. Dr. H. Achenbach, Freiburg, für die massenspektroskopischen und Herrn Prof. Dr. H. Fritz, Basel, für die ^{13}C -NMR-spektroskopischen Messungen.

Experimenteller Teil

Für die spektroskopischen Messungen wurden folgende Geräte benutzt: IR-Spektrometer Perkin-Elmer 547; ^1H -NMR-Spektrometer Varian A 60 D und HA 100 (60 bzw. 100 MHz; TMS als innerer Standard); ^{13}C -NMR-Spektrometer Varian 25 (25 MHz; TMS als innerer Standard); Massenspektrometer Varian MAT-SM 1. Die gaschromatographischen Analysen wurden mit Perkin-Elmer Fraktometer F 20 durchgeführt.

1. Präparative Arbeiten

Darstellung der diastereomeren 2,3-Dialkyl-2,3-diphenylethane 3

Verfahren A⁹⁾: Dimerisation von sek. Benzylalkoholen 5 mit HBr/Zink

Zu einer kräftig gerührten ca. 1.5 mol HBr enthaltenden 40proz. Lösung von HBr in Eisessig wurde in ca. 30 min unter Rühren 1 mol 5 bei 0°C eingetropft. Zur trüben Mischung gab man dann ebenfalls bei 0°C portionsweise 1.7 mol Zinkstaub, wobei das Reaktionsgemisch anfangs jeweils stark aufschäumte. Man ließ 2–5 h nachreagieren, wobei sich meist 2 Phasen bildeten oder gelegentlich sich auch bereits ein kristallines Dimeres 3 abschied. Es wurde mit Petrolether (30–50°C) und Benzol extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit verd. Na_2CO_3 -Lösung neutral gewaschen, mit MgSO_4 getrocknet und gaschromatographisch analysiert. Anschließend wurde das Solvens und der niedermolekulare Anteil abdestilliert und durch Kristallisation bzw. Destillation aufgearbeitet (s. u.).

Verfahren B¹¹⁾: Dimerisation von sek. Benzylbromiden 7 mit Chrom(II)-sulfat

199 g (0.3 mol) $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 15 \text{H}_2\text{O}$ und 33 g (0.5 mol) Zinkstaub wurden 12 h unter N_2 in 1 l Wasser gerührt. Man ließ die festen Bestandteile absetzen und entnahm der azurblauen Lösung mit der Pipette die zur Reaktion benötigte Menge des Reagens. Zur Umsetzung tropfte man zu 1 mol sek. Benzylbromid in 1.5 l DMF unter N_2 3 l des 0.6 M CrSO_4 , wobei sich sofort Kristalle und milchiges Öl abzuscheiden begannen. Nach 5–8 h Nachreaktion wurde das im allgemeinen hauptsächlich aus *meso*-3 bestehende Rohkristallisat abfiltriert und die Lösung mit Benzol extrahiert. Nach Verdampfen des Benzols wurden niedrig siedende Bestandteile i. Vak. abdestilliert. Durch fraktionierende Kristallisation trennte man das reine kristalline *meso*-Diastereomere möglichst weitgehend ab. Im Rückstand war dann das *DL*-Diastereomere stark angereichert.

Verfahren C: Die Isolierung der Dimeren 3 aus sek. Benzylchloriden 6 mit Magnesium gelang einerseits bei stöchiometrisch durchgeführter Darstellung von Grignard-Verbindungen zur Synthese von α -Alkyl- α -phenylessigsäuren. Andererseits wurde auch gezielt 1 mmol Magnesium mit 2 mmol sek. Benzylchlorid in 400 ml Ether 12–16 h zur Dimerisierung gekocht. Nach saurer Hydrolyse wurde die Ausbeute durch GC bestimmt. Anschließend isolierte man die Dimeren 3 wieder durch Abdestillieren der flüchtigen Bestandteile und Kristallisation des *meso*-3 aus Ethanol.

2,3-Diphenylbutan (3a): Nach Verfahren A wurden aus 69 g (0.57 mol) 1-Phenylethanol mit 170 g 40proz. HBr in Eisessig (0.84 mol) und 65.5 g Zinkstaub (1.0 mol) neben Ethylbenzol Dimere erhalten, die nach GC (1 m, 2.5% SE 52, 130°C) aus 20% *racem*.-3a ($R_t = 9.0$ min), 20% *meso*-3a ($R_t = 10.1$ min) und zu 50% aus mehreren Komponenten gleicher Retentionszeit ($R_t = 14.0$ min) bestanden. Ein ca. 6% entsprechender Peak mit $R_t = 12.1$ wurde durch GC-MS-Analyse dem α,α -Dimeren 1-(2-Ethylphenyl)-1-phenylethan zugeordnet³⁰⁾. *meso*-3a ließ sich mit wenig Petrolether (30–50°C) zur Kristallisation bringen und aus Ethanol umlösen. Ausb. 4.9 g (8.2%); Schmp. 124–125°C (Lit.³⁷⁾ 124–125°C).

$^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\tau = 2.75$ (s, arom. H), 7.05–7.35 (m, CH), 8.98 (d, CH_3). – $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 146.54$ (s, C–CH), 128.31 (d, C_m), 127.66 (d, C_o), 126.10 (d, C_p), 47.31 (d, CH), 21.02 (q, CH_3). Das Signal des Ethan-Kohlenstoffs ($\delta = 47.31$) ist im off-resonance-Spektrum ein geringfügig weiter aufgespaltenes Dublett.

$\text{C}_{16}\text{H}_{18}$ (210.3) Ber. C 91.38 H 8.62 Gef. C 91.56 H 8.77

Das aus der Mutterlauge der Kristallisation gewonnene Öl wurde in einer Drehbandkolonne destilliert. Aus der 1. Fraktion erhielt man durch Feindestillation 0.2 g (0.3%) *racem.-3a* mit Sdp. 90–92°C/0.2 Torr (Lit.³⁸⁾ 132–134°C/6 Torr).

$^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\tau = 2.7$ –3.2 (m, arom. H), 7.1 (dq, $J = 6$ und 2 Hz, CH), 8.75 (d, CH_3). – $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 145.85$ (s, C–CH), 127.86 (d, C_m), 127.86 (d, C_o), 125.73 (d, C_p), 46.51 (d, CH), 17.95 (q, CH_3). Das Signal bei $\delta = 46.51$ ist im off-resonance-Spektrum ein reines Dublett.

$\text{C}_{16}\text{H}_{18}$ (210.3) Ber. C 91.38 H 8.62 Gef. C 91.56 H 8.77

Die letzte Fraktion der Kolonnendestillation (5.3 g, 9%) mit Sdp. 94°C/0.2 Torr bestand nur aus dem Gemisch mit $R_t = 14$ min (M^+ : $m/e = 210$). Aus dem $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum war eine Komponente als das α,p -Dimere 1-(4-Ethylphenyl)-1-phenylethan zu identifizieren; das $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum wies die zweite Komponente als 1,3-Diphenylbutan aus, das durch Addition von α -Phenylethyl-Radikalen an Styrol entsteht.

1-(4-Ethylphenyl)-1-phenylethan: $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\tau = 2.75$ –3.2 (m, arom. H), 6.0 (q, CH), 7.45 (q, CH_2), 8.45 (d, CH_3), 8.85 (t, CH_3). – $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3)*: $\delta = 146.59$ (s, C-9), 143.61 (s, C-6), 141.74 (s, C-3); C-4, -5, -10, -11: 128.32 (d), 127.81 (d), 127.59 (2d); 125.93 (d, C-12), 44.42 (d, C-7), 28.39 (t, C-2), 21.92 (q, C-8), 15.52 (q, C-1).

1,3-Diphenylbutan: $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3)*: $\delta = 147.59$ (s, C-9), 142.47 (s, C-4); C-2, -3, -10, -11: 128.32 (3d), 127.06 (d); 125.93 (d, C-1), 125.67 (d, C-12), 40.01 (t, C-6), 39.50 (d, C-7), 33.94 (t, C-5), 22.47 (q, C-8).

Kristallines *meso-3a* wurde auch nach Verfahren C aus der Mutterlauge der Umsetzung von α -Phenylethylmagnesiumchlorid mit CO_2 in 14% Ausb. isoliert.

3,4-Diphenylhexan (3b)

Verfahren A: Aus 41 g (0.3 mol) 1-Phenylpropanol³⁹⁾, 105 g 40proz. HBr in Eisessig (0.51 mol) und 40 g (0.61 mol) Zinkstaub erhielt man nach Destillation bei 45–68°C/12 Torr Propylbenzol und β -Methylstyrol. Die GC-Analyse (1 m, 2.5% SE 52, 150°C) zeigte folgende Zusammensetzung des Rückstandes an: 20% *racem.-3b* ($R_t = 7.0$ min), 20% *meso-3b* ($R_t = 7.6$ min) neben 5 Peaks mit $R_t = 9.8, 11.3, 12.6, 14.6$ und 17.0 min, die 10, 20, 15, 10 und 5% Ausb. entsprachen.

meso-3b wurde mit Petrolether (30–50°C) bei –12°C zur Kristallisation gebracht und aus Ethanol umgelöst. Ausb. 2.2 g (6%) mit Schmp. 91–92°C (Lit.⁴⁰⁾ 91–92°C).

$^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\tau = 2.85$ (s, arom. H), 7.25–7.6 (m, CH), 8.4–9.0 (m, CH_2), 9.67 (t, CH_3).

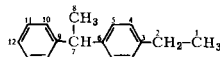
$\text{C}_{18}\text{H}_{22}$ (238.4) Ber. C 90.69 H 9.31 Gef. C 90.50 H 9.23

racem.-3b wurde in geringer Ausb. durch Drehbandfraktionierung des Kristallisationsrückstandes isoliert. 0.15 g (0.4%), Sdp. 107–108°C/0.7 Torr (Lit.⁴¹⁾ 170–172°C/13 Torr).

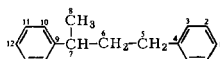
$^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\tau = 2.7$ –3.2 (m, arom. H), 7.1–7.4 (m, CH), 7.9–8.6 (m, CH_2), 9.24 (t, CH_3).

$\text{C}_{18}\text{H}_{22}$ (238.4) Ber. C 90.69 H 9.31 Gef. C 90.50 H 9.48

*¹) Numerierung der C-Atome:



**¹) Numerierung der C-Atome:



Die Konstitution der den restlichen Peaks im GC (s. o.) entsprechenden Verbindungen konnte auch durch GC-MS-Kopplungsexperimente nicht bestimmt werden. Sie haben M^+ : $m/e = 238$ oder 236.

Reines *meso*-**3b** wurde auch nach Verfahren C als Nebenprodukt der Synthese von α -Phenylbuttersäure in 12,5% Ausb. isoliert.

2,7-Dimethyl-4,5-diphenyloctan (**3c**): 41 g (0,25 mol) 3-Methyl-1-phenylbutanol⁴²⁾ wurden bei 0°C mit 150 g 40proz. HBr in Eisessig 12 h bei 0°C umgesetzt. Durch Eingießen in Wasser, Aufnehmen in Benzol und Destillation isolierte man 38 g (67%) 3-Methyl-1-phenylbutylbromid mit Sdp. 69–71°C/0,3 Torr.

¹H-NMR (CCl₄): $\tau = 2.85$ (s, arom. H), 5,1 (t, CH–Ph), 7,8–8,7 (m, CH, CH₂), 9,15 (d, CH₃).

C₁₁H₁₅Br (227,1) Ber. C 58,44 H 6,69 Br 34,87 Gef. C 58,22 H 6,80 Br 35,31

Nach Verfahren B wurden 38 g (0,17 mol) des Bromids in 400 ml DMF mit 550 ml 0,6 M CrSO₄ dimerisiert. *meso*- und *racem*-Form waren im GC nicht zu trennen. Von 9,8 g (40%) Rohprodukt kristallisierten 7,4 g (30%) aus. Umlösen aus Petrolether (30–50°C) lieferte 4,2 g (17%) 90–95% reines *meso*-**3c** mit Schmp. 117–119°C, der beim wiederholten Umlösen einer Probe auf 125 bis 126°C anstieg.

¹H-NMR (CCl₄): $\tau = 2.75$ (mc, arom. H), 7,15–7,45 (m, CH–Ph), 8,4–9,5 (m, CH, CH₂), 9,35 (d, CH₃). – MS (70 eV): $m/e = 294$ (3%, M⁺), 180 (1), 148 (6), 147 (53, M⁺/2), 146 (52), 131 (4), 105 (28), 104 (8), 92 (7), 91 (100).

C₂₂H₃₀ (294,5) Ber. C 89,75 H 10,25 Gef. C 89,64 H 10,33

Als Rückstand verblieb ein Öl, in dem laut ¹H-NMR (CCl₄) ($\tau = 9,15$, d, CH₃) *racem*-**3c** zu ca. 40% angereichert war.

2,2,7,7-Tetramethyl-4,5-diphenyloctan (**3d**): Aus 3,3-Dimethylbuttersäure und 2 Mol-Äquivv. Phenyllithium wurde Neopentylphenylketon mit Sdp. 59°C/0,15 Torr (Lit.⁴³⁾ 110–111°C/11 Torr) in 65% Ausb. erhalten.

¹H-NMR (CCl₄): $\tau = 1.9$ –2,15 (m, 2H, arom. H), 2,4–2,7 (m, 3H, arom. H), 7,2 (s, CH₂), 8,95 (s, CH₃).

0,52 mol des Ketons wurden mit 0,4 mol LiAlH₄⁴⁴⁾ in 79% Ausb. zum Alkohol reduziert. Sdp. 100–101°C/12 Torr.

C₁₂H₁₈O (178,3) Ber. C 80,84 H 10,18 Gef. C 80,98 H 10,19

Aus dem Alkohol wurde, wie oben beschrieben, mit 40proz. HBr in Eisessig das 3,3-Dimethyl-1-phenylbutylbromid bereitet. Ausb. 63%, Sdp. 67–68°C/0,1 Torr.

¹H-NMR (CCl₄): $\tau = 2.4$ –2,8 (m, arom. H), 4,86 (t, CH–Ph), 7,62 (d, CH₂), 9,16 (s, CH₃).

60 g (0,25 mol) des Bromids wurden in 400 ml DMF mit 700 ml 0,6 M CrSO₄ dimerisiert. Aus 9,5 g (24%) roher Dimerenfraktion kristallisierten 3,4 g (8,5%) *meso*-**3d** aus, die aus Petrolether (30–50°C) umkristallisiert wurden. Ausb. 1,7 g (4,2%) mit Schmp. 113–115°C.

¹H-NMR (CCl₄): $\tau = 2.8$ (mc, arom. H), 7,15–7,4 (m, CH–Ph), 8,4–8,65 (m, CH_AH_B), 9,45 (s, CH₃); Kopplungsmuster ähnlich einem ABX-System. – MS (70 eV): $m/e = 322$ (<1%, M⁺), 162 (2), 161 (20, M⁺/2), 160 (25), 145 (2), 132 (2), 105 (25), 104 (10), 91 (15), 58 (4), 57 (100).

C₂₄H₃₄ (322,6) Ber. C 89,38 H 10,62 Gef. C 89,30 H 10,67

racem-**3d** wurde aus der Endmutterlauge der Kristallisation in ca. 80% Reinheit als teilweise kristallisierendes Öl gewonnen.

¹H-NMR (CCl₄): $\tau = 2.75$ –3,2 (m, arom. H), 7,1–7,35 (m, CH–Ph), 8,2–8,4 (m, CH₂), 9,3 (s, CH₃), mit komplexerem Kopplungsmuster im ABX-Teil.

2,5-Dimethyl-3,4-diphenylhexan (**3e**)

Verfahren A: 67 g (0.45 mol) 2-Methyl-1-phenylpropanol³⁷⁾ wurden mit 130 g 40proz. HBr (0.64 mol) in Eisessig und 45 g Zink (0.69 mol) umgesetzt. Isobutylbenzol und β,β -Dimethylstyrol wurden bei der üblichen Aufarbeitung abdestilliert (57–67°C/12 Torr). Die Dimerenfraction zeigte im GC (1 m, 2.5% SE 52, 160°C) drei Signale: $R_t = 7.7$ min (35%, *racem.*-**3e**), $R_t = 9.1$ min (45%, *meso*-**3e**), $R_t = 12.2$ min (20%, α,p -Dimeres). Die Kristallisation von *meso*-**3e** wurde durch Ethanolzusatz vervollständigt. Nach Umlösen aus Ethanol isolierte man 9.7 g (16%) mit Schmp. 150–151°C (Lit.³⁷⁾ 150–150.5°C).

¹H-NMR (CCl₄): $\tau = 2.8$ (s, aromat. H), 6.95 (dd; $J < 2$ Hz, CH–Ph), 8.0–8.7 (m, CH), 9.38 bis 9.44 (d, CH₃). – ¹³C-NMR (CDCl₃): $\delta = 140.43$ (s, C–CH), 130.09 (d, C_c), 127.66 (d, C_m), 126.07 (d, C_p), 52.82 (d, CH–Ph), 28.57 (d, CH), 22.38 und 15.70 (q, CH₃). – MS (70 eV): $m/e = 266$ (6%, M⁺), 181 (3), 180 (6), 179 (6), 178 (5), 134 (11), 133 (100, M⁺/2), 132 (40), 91 (78), 43 (20).

C₂₀H₂₆ (266.4) Ber. C 90.23 H 9.77 Gef. C 90.34 H 9.84

racem.-**3e** wurde aus der Mutterlauge der Kristallisation durch Säulenchromatographie mit Al₂O₃ (neutral) und Petrolether (30–50°C) isoliert und aus Ethanol umkristallisiert. Ausb. 2.5 g (4.2%), Schmp. 95–96°C (Lit.⁴²⁾ 98–99°C).

¹H-NMR (CCl₄): $\tau = 2.85$ –3.4 (m, aromat. H), 7.08 (dd, $J = 5$ und ca. 2 Hz, CH–Ph), 7.65 bis 8.25 (m, CH), 9.01 und 9.26 (d, CH₃). – ¹³C-NMR (CDCl₃): $\delta = 140.6$ (s, C–CH), 130.57 (d, C_c), 126.89 (d, C_m), 125.55 (d, C_p), 53.05 (d, CH–Ph), 28.01 (d, CH), 22.48 und 18.61 (q, CH₃). Das Signal des Ethan-Kohlenstoffs bei $\delta = 53.05$ ist im off-resonance-Spektrum ein reines Dublett. – MS (70 eV): $m/e = 266$ (8%, M⁺), 181 (4), 180 (7), 179 (6), 178 (6), 133 (100, M⁺/2), 132 (38), 105 (12), 91 (84), 43 (22).

C₂₀H₂₆ (266.4) Ber. C 90.23 H 9.77 Gef. C 90.10 H 9.78

Aus dem Rückstand der Kugelrohrdestillation (150°C/0.3 Torr) des Restöls wurde durch Säulenchromatographie mit Al₂O₃ und Petrolether (30–50°C) 0.9 g 1-(4-Isobutylphenyl)-2-methyl-1-phenylpropan als hochviskoses Öl isoliert.

¹H-NMR (CCl₄): $\tau = 2.75$ –3.25 (m, aromat. H), 6.7 (d, $J = 10.5$ Hz, CH–Ph), 7.65 (d, CH₂–Ph), 7.3–8.0 (m, CH), 8.0–8.7 (m, CH), 9.15 (d, CH₃). – ¹³C-NMR (CDCl₃)*: $\delta = 145.25$, 142.17, 139.19 (s, C-4, -7, -11), 129.10, 128.35, 128.09, 127.71 (d, C-5, -6, -12, -13), 125.86 (C-14), 60.57 (d, C-8), 45.07 (t, C-3), 32.01 (d, C-9), 30.16 (d, C-2), 22.41, 21.90 (q, C-1, -10). – MS (70 eV): $m/e = 266$ (18%, M⁺), 223 (100%).

C₂₀H₂₆ (266.4) Ber. C 90.23 H 9.77 Gef. C 90.10 H 9.74

Kristallines *meso*-**3e** wurde in 11% Reinausb. auch aus der Umsetzung von 2-Methyl-1-phenylpropylchlorid⁴⁵⁾ mit Magnesium und anschließender Carboxylierung als Nebenprodukt isoliert.

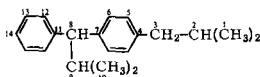
3,6-Dimethyl-4,5-diphenyloctan (3f): 2-Methyl-1-phenylbutylbromid wurde aus 2-Methyl-1-phenylbutanol⁴⁶⁾ mit HBr in Eisessig wie oben beschrieben in 51% Ausb. erhalten. Sdp. 128 bis 130°C/16 Torr; GC-Reinheit > 95%.

Nach **Verfahren B** wurden 57 g (0.25 mol) des Bromids in 300 ml DMF mit 600 ml 0.6 M CrSO₄ reduziert. Die sechs möglichen Diastereomeren von **3f**¹⁵⁾ sind im GC nicht zu trennen. Aus 12.8 g (35%) rohem Dimerengemisch kristallisierten 2.7 g (7.3%), die zweimal aus Petrolether (30–50°C) umgelöst wurden. Bei weiteren Kristallisationen änderte sich der Schmp. 148.5–149°C nicht mehr, so daß ein reines *meso*-Isomeres vorliegen dürfte. Ausb. 1.4 g (2.8%).

¹H-NMR (CCl₄): $\tau = 2.7$ (s, aromat. H), 6.83 (mc, J ca. 2 Hz, CH–Ph), 8.09–9.6 (m, CH, CH₂), 9.3–9.5 (m, CH₃).

C₂₂H₃₀ (294.5) Ber. C 89.75 H 10.25 Gef. C 89.50 H 10.32

*) Numerierung der C-Atome:



Aus dem auch nach längerer Zeit nicht kristallisierenden Anteil des Restöls erhielt man eine Fraktion, die ca. 60% Isomeres mit DL-Konfiguration enthielt. Diesem ließ sich folgendes ^1H -NMR-Spektrum zuordnen:

^1H -NMR (CCl_4): $\tau = 2.7 - 3.3$ (m, arom. H), 6.85 (dd, $J = 6$ und 1.5 Hz, CH-Ph), 8.1–9.25 (m, CH, CH_2), 9.05–9.3 (m, CH_3).

1,2-Di-(2-*endo*-norbornyl)-1,2-diphenylethan (**3g**): 2-*endo*-Norbornancarbonsäure wurde mit 2.5 Mol-Äquiv. Phenyllithium in 60% Ausb. in das (2-*endo*-Norbornyl)phenylketon übergeführt⁴⁷⁾. Sdp. 105–107°C/0.4 Torr (Lit.⁴⁸⁾ 84°C/0.003 Torr).

$\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{O}$ (200.3) Ber. C 83.95 H 8.06 Gef. C 83.68 H 8.30

Durch Reduktion mit LiAlH_4 ⁴⁴⁾ erhielt man in 84% Ausb. 1-(2-*endo*-Norbornyl)-1-phenylmethanol mit Sdp. 112–115°C/0.3 Torr.

$\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{O}$ (202.3) Ber. C 83.11 H 8.97 Gef. C 83.14 H 9.01

Dieses wurde mit HBr-Eisessig, wie oben beschrieben, in 71% Ausb. in 1-(2-*endo*-Norbornyl)-1-phenylmethylbromid (Sdp. 98–100°C/0.07 Torr) übergeführt, das nach dem NMR-Spektrum ca. 20% Olefin enthielt (Signale bei $\tau = 5.85 - 6.15$ m).

12.5 g des Bromids wurden nach Verfahren B mit CrSO_4 dimerisiert. Im GC war keine Trennung der möglichen sechs Diastereomeren feststellbar. Aus dem Rohprodukt der Dimerenfraktion (3.1 g, 45%) wurden durch Kristallisation und Umlösen mit Petrolether (30–50°C) 2.1 g (30%) einer Fraktion mit Schmp. 150–158°C isoliert, die für die kinetischen Messungen verwendet wurde.

$\text{C}_{28}\text{H}_{34}$ (370.6) Ber. C 90.75 H 9.25 Gef. C 90.83 H 9.34

Nach weiteren 3 Kristallisationen aus Petrolether (30–50°C) hatte eine Probe, der wir die *meso*-Konfiguration an der zentralen C–C-Bindung zuordnen, den Schmp. 176–176.5°C. Dieser änderte sich bei weiterem Umlösen aus Ethanol nicht mehr.

2,2,5,5-Tetramethyl-3,4-diphenylhexan (**3h**): 14 g (85 mmol) 2,2-Dimethyl-1-phenylpropanol³⁷⁾ wurden nach Verfahren A mit HBr-Eisessig dimerisiert. Beim Einengen der Extraktionslösung fiel *meso*-**3h** teilweise aus und wurde abfiltriert. Nach vollständigem Abdampfen des Solvens destillierte Neopentylbenzol ab, das durch Spaltrohrfraktionierung gereinigt wurde. Ausb. 1.9 g (15%). Sdp. 61–62°C/12 Torr (Lit.⁴⁹⁾ 185–186°C), GC-rein.

^1H -NMR (CCl_4): $\tau = 2.87$ (s, arom. H), 7.52 (s, CH_2), 9.1 (s, CH_3). – Die GC-Analyse (1 m, 2.5% SE 52, 175°C) des öligen Rückstandes zeigte drei Komponenten: $R_t = 7.6$ min (*racem*-**3h**, 30%), $R_t = 9.8$ min (*meso*-**3h**, 35%), $R_t = 11.0$ min (α , β -Dimeres 2,2-Dimethyl-1-(4-neopentylphenyl)-1-phenylpropan, 30%). *meso*-**3h** ließ sich mit Petrolether fast vollständig kristallin fällen. Es wurde aus Ethanol umgelöst, Ausb. 1.4 g (11%) mit Schmp. 178.5–179.5°C (Lit.³⁷⁾ 180–181°C).

^1H -NMR (CCl_4): $\tau = 2.3 - 2.6$ (m, 1 H, arom. H), 2.65–2.8 (m, 4 H, arom. H), 6.95 (s, CH-Ph), 9.45 (s, CH_3). Die ^{13}C -Satelliten der Methinprotonensignale zeigten $^1J(\text{C}, \text{H}) = 126$ Hz, $^3J(\text{H}, \text{H}) = 11$ Hz. – ^{13}C -NMR (CDCl_3): $\delta = 145.26$ (s, C-CH), 132.08 und 129.06 (d, C_α), 127.56 und 126.91 (d, C_β), 125.97 (d, C_γ), 57.54 (d, CH), 35.70 (s, C_{quart}), 30.91 (q, CH_3). Das Signal der Methin-C-Atome ist im off-resonance-Spektrum ein Multiplett. – MS (70 eV): $m/e = 294$ (1%, M^+), 239 (3), 238 (16), 182 (19), 181 (17), 180 (11), 179 (9), 178 (8), 167 (32), 147 (9, $\text{M}^+/2$), 119 (10), 105 (10), 91 (20), 57 (100).

$\text{C}_{22}\text{H}_{30}$ (294.5) Ber. C 89.75 H 10.25 Gef. C 89.89 H 10.47

Aus der Mutterlauge wurde *racem*-**3h** durch Säulenchromatographie an Al_2O_3 (neutral) mit Petrolether (30–50°C) isoliert. Ausb. 0.7 g (5.6%) mit Schmp. 56–57°C (aus Ethanol).

^1H -NMR (CCl_4): $\tau = 2.35 - 3.3$ (m, 4 H, arom. H), 3.45–3.7 (m, 1 H, arom. H), 6.95 (s, CH), 9.08 (s, CH_3). Die ^{13}C -Satelliten des Methinprotonensignals zeigten die Kopplungen $^1J(\text{C}, \text{H}) = 123$ Hz, $^3J(\text{H}, \text{H}) \leq 2 - 3$ Hz. – ^{13}C -NMR (CDCl_3): $\delta = 142.52$ (s, C-CH), 133.72 und 132.32

(d, C_o), 127.06 und 125.68 (d, C_m), 125.68 (d, C_p), 56.09 (d, CH), 36.42 (s, C_{quart}), 29.86 (q, CH₃). Das Signal des Methin-C-Atoms ist im off-resonance-Spektrum ein reines Dublett. — MS (70 eV): *m/e* = 294 (5%, M⁺), 239 (4), 238 (22), 182 (7), 181 (14), 180 (14), 179 (12), 178 (11), 167 (28), 148 (11), 147 (86), 119 (8), 105 (43), 91 (61), 57 (100).

C₂₀H₃₀ (294.5) Ber. C 89.75 H 10.25 Gef. C 89.70 H 10.40

Aus den späteren Fraktionen der Säulenchromatographie wurde im Kugelrohr als letzte Fraktion das aromatische α ,*p*-Dimere als hochviskoses Öl isoliert, das durch Kristallisation aus Petroläther (30–50°C) gereinigt wurde.

2,2-Dimethyl-1-(4-neopentylphenyl)-1-phenylpropan: Ausb. 0.3 g (2.4%), Schmp. 57.5–59°C.

¹H-NMR (CCl₄): τ = 2.6–3.15 (m, aromat. H), 6.35 (s, CH–Ph₂), 7.57 (s, CH₂–Ph), 9.01 (s, CH₃), 9.12 (s, CH₃). — MS (70 eV): *m/e* = 294 (8%, M⁺), 279 (5), 251 (6), 238 (33), 237 (100), 182 (13), 181 (30), 180 (8), 179 (7), 178 (7), 167 (5), 166 (6), 165 (10), 147 (3), 91 (9), 57 (42).

C₂₂H₃₀ (294.5) Ber. C 89.75 H 10.25 Gef. C 89.67 H 10.34

Nach Verfahren B isolierte man aus 52 g 2,2-Dimethyl-1-phenylpropylbromid⁵⁰⁾ *meso*-3h in 22% Rohausb. und 14% Reinausb. Das α ,*p*-Dimere war nicht nachweisbar.

Im Verfahren C entstanden aus 0.33 mol 2,2-Dimethyl-1-phenylpropylchlorid⁵¹⁾ und 0.16 mol Magnesium nach 16 h 35% *racem*-3h, 52% *meso*-3h und 14% α ,*p*-Dimeres.

racem-3h durch thermische Isomerisierung der *meso*-Verbindung: 1.8 g (6.1 mmol) kristallines *meso*-3h wurden unter N₂ in einer Glasampulle 90 min auf 300°C erhitzt. Beim Öffnen der Ampulle entwich Gas (vermutlich Isobuten und Isobutan). Die GC-Analyse des hellgelben Öls zeigte 25–30% Spaltprodukte, davon ca. 10–15% Stilben, 50% *racem*-3h und 10% *meso*-3h an. Die Spaltprodukte wurden über eine Mikrokolonne abdestilliert, der Rückstand mit Ethanol kristallisiert. Nach zweifachem Umlösen aus Ethanol isolierte man 0.34 g (19%) *racem*-3h mit Schmp. 55–57°C.

1,2-Di(1-adamantyl)-1,2-diphenylethan (3i): α -(1-Adamantyl)benzylalkohol wurde aus (1-Adamantyl)phenylketon⁵²⁾ durch Reduktion mit LiAlH₄⁴⁴⁾ in 68% Ausb. erhalten.

C₁₇H₂₂O (242.4) Ber. C 84.25 H 9.16 Gef. C 84.38 H 9.31

Der Alkohol wurde mit 4.5 Mol-Äquivv. 40proz. HBr in Eisessig wie oben beschrieben in das Bromid übergeführt. Dabei fiel das Bromid aus der Reaktionslösung aus und wurde aus Petroläther (30–50°C) umgelöst. Ausb. 48%, Schmp. 44–49°C.

¹H-NMR (CCl₄): τ = 2.7 (s, aromat. H), 5.35 (s, CH–Ph), 8.1 (mc, Ad-CH), 8.4 (mc, Ad-CH₂). Die Probe enthielt nach NMR ca. 10% des entsprechenden Acetats.

Nach Verfahren B erhielt man aus 25.5 g (84 mmol) Bromid bei der Umsetzung mit 300 ml 0.6 M CrSO₄ in 150 ml DMF 5.3 g (31%) eines voluminösen, sehr schwer löslichen Kristallniederschlags, der aus 0.41 Tetralin umkristallisiert wurde. Bei erneutem Umlösen änderte sich der Schmp. nicht, weshalb der Probe die *meso*-Konfiguration zugeordnet wurde: *meso*-3i: Ausb. 3.8 g (21%) mit Schmp. 330–331°C.

¹H-NMR (CCl₄): τ = 6.94 (s, CH–Ph), 8.05 (mc, CH), 8.5 (mc, CH₂). — MS (70 eV): *m/e* = 450 (1%, M⁺), 225 (10, M⁺/2), 135 (100).

C₃₄H₄₂ (450.7) Ber. C 90.61 H 9.39 Gef. C 90.72 H 9.53

Beim Versuch, (1-Adamantyl)benzylalkohol nach Verfahren A mit HBr in Eisessig mit Zink umzusetzen, mußte die Reaktion wegen der geringen Löslichkeit des Alkohols 24 h heterogen geführt werden. Es bildeten sich dabei nur 3% Dimere (75% α , α - und 25% α ,*p*-Dimeres). Als Hauptprodukte isolierte man 1-Benzyladamantan (34%), Sdp. 175–185°C/12 Torr (Lit.⁵³⁾ 171–173°C/7 Torr) und α -(1-Adamantyl)benzylbromid (58%).

3,3,6,6-Tetramethyl-4,5-diphenyloctan (**3k**): 28 g 2,2-Dimethyl-1-phenylbutanol⁵⁴⁾ wurden nach Verfahren A dimerisiert. Bei der Aufarbeitung isolierte man durch Destillation 37% 2,2-Dimethyl-1-phenylbutan mit Sdp. 83°C/13 Torr (Lit.⁵⁵⁾ 213.4°C/745 Torr). Die GC-Analyse (1 m, 2.5% SE 52, 190°C) des Rückstandes zeigte drei Dimere an: R_t = 10 min (*racem*-**3k**, 25%), R_t = 11 min (*meso*-**3k**, 35%), R_t = 15.3 min (α,p -Dimeres, 35%).

meso-**3k** wurde durch Zusatz von Petrolether (30–50°C) kristallisiert und durch Chromatographie an Al_2O_3 (neutral) mit Petrolether (50–70°C) vollständig abgetrennt. Ausb. 1.8 g (7.1%), Schmp. 77°C.

$^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): τ = 2.35–2.65 (m, 1 H, aromat. H), 2.75–2.9 (m, 4 H, aromat. H), 6.82 (s, CH), 8.95–9.4 (m, C_2H_5), 9.45 (s, CH_3). Der aromatische Teil ähnelt dem von *meso*-**3h**. — MS (70 eV): m/e = 322 (<1%, M^+), 252 (29), 182 (59), 181 (30), 180 (24), 179 (14), 178 (10), 167 (55), 165 (10), 161 (10), $\text{M}^+/2$, 119 (8), 105 (36), 91 (21), 72 (7), 71 (100), 43 (29), 41 (5).

$\text{C}_{24}\text{H}_{34}$ (322.5) Ber. C 89.44 H 10.56 Gef. C 89.28 H 10.49

Durch Chromatographie an Al_2O_3 und Kugelrohrdestillation gelang es nicht, *racem*-**3k** zu isolieren, sondern nur 0.6% aromatisiertes α,p -Dimeres als hochviskoses Öl.

1-[4-(2,2-Dimethylbutyl)phenyl]-2,2-dimethyl-1-phenylbutan: Nach GC 98% rein.

$^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): τ = 2.55–3.2 (m, aromat. H), 6.3 (s, CH), 7.6 (s, CH_2 –Ph), 8.55–9.35 (m, C_2H_5), 9.03 (s, CH_3), 9.17 (s, CH_3).

Nach Methode C wurden 75 g (0.38 mol) 2,2-Dimethyl-1-phenylbutylchlorid, das aus dem Alkohol mit 3 mol Überschuß SOCl_2 erhalten worden war (Sdp. 116–119°C/12 Torr), mit 4.6 g Magnesium 16 h in Ether umgesetzt. Nach Hydrolyse zeigte die GC-Analyse folgende Produktverteilung: 37% *racem*-**3k**, 49% *meso*-**3k** und 14% α,p -Dimeres. Ausb. 16.5 g (27%).

Die *meso*-Verbindung konnte wieder mit Petrolether (30–50°C) kristallisiert und umgelöst werden. 4.6 g (7.5%), Schmp. 76–77°C. Durch Kugelrohrdestillation des Rückstandes isolierte man eine auf 75–80% angereicherte Fraktion von *racem*-**3k**, mit deren Hilfe sich ein $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum für *racem*-**3k** bestimmen ließ:

$^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): τ = 2.65–3.2 (m, 4 H, aromat. H), 3.4–3.65 (m, 1 H, aromat. H), 6.86 (s, CH), 8.6–9.4 (m, C_2H_5), 9.01 und 9.14 (s, CH_3). Der Aromatenbereich des Spektrums ähnelt dem von *racem*-**3h**.

1,2-Di(2-endo-methyl-2-exo-norbornyl)-1,2-diphenylethan (**31**): 2-endo-Methyl-2-exo-norbornancarbonsäure⁵⁶⁾ wurde mit 1.1 Mol-Äquvv. Phenyllithium in (2-endo-Methyl-2-exo-norbornyl)-phenylketon übergeführt. Ausb. 81%, Sdp. 108–111°C/0.2 Torr.

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): δ = 205.5 (s, CO), 135.62 (s, CO– C_{ar}), 131.60 (d, C_p), 129.41 und 128.02 (d, C_o , C_m), 53.33 (s, C-2), 44.29 (d, C-1 und t, C-3), 39.01 (t, C-7), 37.78 (d, C-4), 28.29 (t, C-5), 24.16 (q, CH_3), 23.32 (t, C-6).

$\text{C}_{15}\text{H}_{18}\text{O}$ (214.3) Ber. C 84.06 H 8.47 Gef. C 84.17 H 8.51

Das Keton wurde mit LiAlH_4 ⁴⁴⁾ zu einem Gemisch von *erythro*- und *threo*-(2-endo-Methyl-2-exo-norbornyl)phenylmethanol reduziert. Ausb. 68%, Sdp. 157°C/0.1 Torr.

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): δ = 142.06, 142.77 (s, CO– C_{ar}), 128.23, 128.69, 127.71, 127.47, 127.47, 127.06 (d, C_o , C_m , C_p), 79.51, 79.95 (d, CO), 45.12, 45.47 (s, C-2), 43.68, 43.43 (d, C-1), 42.04, 44.23 (t, C-3), 38.03, 38.80 (d, C-4), 38.03, 37.88 (t, C-7), 28.32, 28.52 (t, C-5), 25.23, 24.70 (t, C-6), 18.52, 17.29 (q, CH_3).

43 g (0.2 mol) des Alkohols wurden mit 0.23 mol HBr und 0.25 mol Zinkstaub in Eisessig reduziert, und der Benzolextrakt wurde, zuletzt i. Vak., eingengt. 6 g Restöl (15%).

Im GC (1 m, 2.5% SE 52, 250°C) stellte man nur 3 Signale mit R_t = 7.2 und 8.0 min (15 bzw. 40% α,α -Dimeres) und mit R_t = 13.8 min (45%, α,p -Dimeres) fest, obwohl 6 α,α -Dimere als Diastereomere möglich sind.

Mit Petrolether (30–50°C) wurden mehrere Fraktionen von α,α -Dimerem auskristallisiert. Nach je zweimaligem Umlösen der ersten Fraktion aus Ethanol und aus Benzol isolierte man 0.9 g (2.1%) *meso*-31 als schöne Kristallplättchen (GC: $R_t = 7.2$ min), Schmp. 222–223°C. Erhitze man die Verbindung ohne Solvens auf 264°C, so wandelte sie sich in 45 min in ein 1:7-Gemisch der Diastereomeren mit $R_t = 7.2$ bzw. 8.0 min um. Man darf daraus schließen, daß es sich um eine *meso*-Verbindung handelt, die durch reversible Dissoziation in die stabilere *racem*-Form *racem*-31 übergeht.

$^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\tau = 2.4$ –2.8 (m, aromat. H), 6.73 (s, CH–Ph), 7.9–9.4 (m, Nb–H), mit Maxima bei 8.12 und 8.45 (mc, 1-H, 4-H), 8.76 (s, CH_3), 9.88 (dd, $J = 13$ und 3 Hz, 3_{endo}-H oder 3_{exo}-H). *meso*-31: Das $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum spricht dafür, daß es sich um ein einheitliches Diastereomeres handelt.

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 145.30$ (s, C-1_{ar}), 131.70 (db, C_o), 127.31 (d, C_m), 125.82 (d, C_p), 56.30 (d, C_{ethan}), 47.50 (t, C-3), 45.67 (d, C-1), 45.47 (s, C-2), 38.01 (t, C-7), 37.62 (d, C-4), 28.08 (tb, C-5), 24.54 (tb, C-6), 22.36 (q, CH_3). Das Signal der Ethan-C-Atome ist im off-resonance-Spektrum ein Multiplett. – MS (70 eV): $m/e = 290$ (5%, $\text{M}^+ - 108$), 199 (11, $\text{M}^+ / 2$), 109 (100).

$\text{C}_{30}\text{H}_{38}$ (398.6) Ber. C 90.39 H 9.61 Gef. C 90.18 H 9.59

Mit Petrolether schieden sich aus dem Rohöl weitere an dem zentralen Ethangerüst vermutlich *meso*-Konfiguration besitzende, nicht einheitliche Kristalle ab. Ausb. 1.25 g (3.1%), GC: $R_t = 7.2$ und 8.0 min (60:40), Schmp. 203–205°C.

Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum lassen sich 3 Diastereomere erkennen: $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): 40% Anteil: $\tau = 2.4$ –2.8 (m, aromat. H), 6.68 (s, CH–Ph), 7.9–9.4 (m, Nb–H), 8.70 und 8.30 (s, CH_3), 9.80 (dd, $J = 13$ und 2.5 Hz, 3_{endo}-H oder 3_{exo}-H). 50% Anteil: Das oben beschriebene Isomere. 10% Anteil: $\tau = 6.64$ (s, CH–Ph), 10.1 (dd, $J = 13$ und 2.5 Hz, 3_{endo}-H oder 3_{exo}-H). – $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): Das Spektrum ist nicht eindeutig den verschiedenen Komponenten zuzuordnen. Wahrscheinlich ist die 40%-Komponente unsymmetrisch (C₁), während die 10%-Komponente ein Symmetrieelement aufweist (C_i bzw. C₂).

$\text{C}_{30}\text{H}_{38}$ (398.6) Ber. C 90.39 H 9.61 Gef. C 90.25 H 9.59

Das restliche Öl wurde im Kugelrohr bei 140°C/0.05 Torr destilliert. Als letzte Fraktion fielen dabei 0.3 g (0.3%) α,p -Dimeres (2-*endo*-Methyl-2-*exo*-norbornyl)[4-(2-*endo*-methyl-2-*exo*-norbornylmethyl)phenyl]phenylmethan als viskoses Öl an. GC: 99% rein ($R_t = 13.8$ min).

$^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\tau = 2.9$ –3.2 (m, aromat. H), 6.0 (s, CHPh_2), 7.55 (d, $^2J = 4$ Hz, CH_2Ph), 7.7–9.3 (m, Nb–H, mit Maxima bei 7.85 und 8.05), 8.8 (s, CH_3), 9.1 (s, CH_3).

$\text{C}_{30}\text{H}_{38}$ (398.6) Ber. C 90.39 H 9.61 Gef. C 90.25 H 9.79

1,2-Di(2-*exo*-methyl-2-*endo*-norbornyl)-1,2-diphenylethan (3m): Die Synthese des (2-*exo*-Methyl-2-*endo*-norbornyl)phenylmethanols erfolgte wie für die *exo/endo*-isomere Verbindung oben beschrieben aus 2-*exo*-Methyl-2-*endo*-norbornancarbonsäure⁵⁶⁾ über das (2-*exo*-Methyl-2-*endo*-norbornyl)phenylketon. Ausb. 67%, Sdp. 106–108°C/0.2 Torr.

$^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\tau = 1.9$ –2.2 (m, 2H, aromat. H), 2.4–2.74 (m, 3H, aromat. H), 7.35 und 7.78 (mc, 1-H, 4-H), 7.5–9.1 [m, Nb–H, Maxima bei 7.53 (dd, $J = 13$ und 2.8 Hz, 3_{endo}-H), 8.18, 8.35, 8.53, 8.75], 8.99 (s, CH_3). – $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 205.9$ (s, CO), 137.79 (s, CO–C_{ar}), 131.58, 128.65, 128.15 (d, C_{o,m,p}), 55.90 (s, C-2), 46.66 (d, C-1), 42.15 (t, C-3), 37.62 (t, C-7), 36.92 (d, C-4), 27.90 (t, C-5 und q, CH_3), 25.97 (t, C-6).

$\text{C}_{15}\text{H}_{18}\text{O}$ (214.3) Ber. C 84.06 H 8.47 Gef. C 84.19 H 8.45

Durch LiAlH_4 -Reduktion⁴⁴⁾ wurde (2-*exo*-Methyl-2-*endo*-norbornyl)phenylmethanol in 60% Ausb. erhalten. Schmp. 80.5–81°C.

$^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\tau = 2.75$ (s, aromat. H), 5.55 (s, CH–Ph), 7.7–9.4 [m, Nb–H mit Maxima bei 7.9 (mc, 1-H, 4-H), 8.35, 8.5, 8.75 und 8.9], 8.05 (s, OH), 9.2 (s, CH_3). – $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3):

δ = 143.06 (s, CO - C_{ac}), 127.94 (d, C_o), 127.46 (d, C_m), 126.91 (d, C_p), 78.16 (d, COH), 45.67 (d, C-1), 45.22 (s, C-2), 42.64 (t, C-3), 37.62 (t, C-7), 37.32 (d, C-4), 28.84 (tb, C-5), 24.20 (tb, C-6), 21.42 (q, CH₃). Bei der Kristallisation ist offenbar nur ein Diastereomeres auskristallisiert.

C₁₅H₂₀O (216.3) Ber. C 83.28 H 9.32 Gef. C 83.14 H 9.51

Nach der üblichen Reduktion von 16 g (60 mmol) des Alkohols mit HBr-Zink in Eisessig isolierte man beim Einengen durch Destillation 6.1 g (47%) Alkohol zurück. Bei der GC-Analyse (1 m, 2.5% SE 52, 250°C) stellte man einen Peak des α,α -Dimeren mit R_t = 7.8 min (70%) und einen mit R_t = 14.0 min (30%, α,p -Dimeres) fest. Die Gesamtausbeute an Dimeren war ca. 4%. Mit Benzol konnte ein Anteil des α,α -Dimeren unbekannter Konfiguration auskristallisiert werden. Ausb. 0.15 g (1.3%) mit Schmp. 215–224°C.

C₃₀H₃₈ (398.6) Ber. C 90.39 H 9.61 Gef. C 90.18 H 9.83

Durch anschließende Kugelrohrdestillation isolierte man als letzte Fraktion 80 mg ca. 90% reines aromatisches α,p -Dimeres (2-*exo*-Methyl-2-*endo*-norbornyl)[4-(2-*exo*-methyl-2-*endo*-norbornylmethyl)phenyl]phenylmethan.

¹H-NMR (CCl₄): τ = 2.6–3.0 (m, arom. H), 5.85 (s, CHPh₂), 7.45 (d, ²J = 3.5 Hz, CH₂Ph), 7.6–9.3 (m, Nb-H), 8.85 (s, CH₃), 9.2 (s, CH₃).

2. Produktbestimmungen

Jeweils 25–40 mg 3 wurden in Ampullen mit 0.2 ml Mesitylen, Tetralin oder Dodecan (mit zugesetztem Thiophenol) gelöst und unter N₂ abgeschmolzen. Sie wurden 10 Halbwertszeiten im Thermostaten erhitzt und in der GC mit Temperaturprogramm quantitativ analysiert. Die Peak-Zuordnung erfolgte durch GC-MS-Kopplungsexperimente und Retentionszeitvergleich mit Vergleichspräparaten unter isothermen Bedingungen^{30, 35}. Bei Verwendung von Mesitylen als Solvens analysierte man jeweils 0.7–0.8 mol/mol 3 an Bimesityl, bei Verwendung von Tetralin bildeten sich mehrere isomere Dimere mit fast identischen Massenspektren³⁰. In Blindversuchen wurde die Stabilität der Lösungsmittel unter den Reaktionsbedingungen geprüft. Die Ergebnisse finden sich in Tab. 4.

3. Thermische Isomerisierungen von 3a, 3e und 3h

Es wurden 4–5 Ampullenpaare mit *meso*- bzw. *racem*-Isomeren ohne Solvens beschickt und gleiche Zeiten unter N₂ im Thermostaten erhitzt. Anschließend wurde das Diastereomerenverhältnis durch GC bestimmt. Bei 3a und 3h wurde, ausgehend von beiden Diastereomeren, dasselbe Gleichgewichtsgemisch erreicht. Bei 3e verhinderte der hohe Anteil von Disproportionierung die volle Einstellung des Gleichgewichts, und dessen Lage wurde daher durch GC-Bestimmung der Diastereomerenverhältnisse bei verschiedenen Reaktionszeiten rechnerisch ermittelt³⁰. Tab. 8 enthält die Ergebnisse.

Tab. 8. Isomerengleichgewicht *meso*-3 \rightleftharpoons *racem*-3

	T [°C]	t [h]	% <i>meso</i> _{∞}	K
3a	378.1	4.0	54 \pm 1	0.85
3e ⁵⁷⁾	357.2	0.5–1.8	58 \pm 2	0.74
3h	302.0	5.0	7.5 \pm 2	12.3

Aus K berechnet sich, daß bei 3a und 3e das *meso*-Diastereomere um ΔG° = 0.2 bzw. 0.4 kcal/mol stabiler ist als die *racem*-Verbindung. DL-3h andererseits übertrifft die *meso*-Verbindung um ΔG° = 2.8 kcal/mol an Stabilität. Dies kommt auch in den kinetischen Messungen zum Ausdruck (s. Tab. 6).

4. Kinetische Messungen

Die kinetischen Messungen wurden wie früher beschrieben^{2, 3, 5, 23)} mit der Ampullentechnik und gaschromatographischer Konzentrationsbestimmung von 3 durchgeführt. Die Ergebnisse finden sich in Tab. 6 und 9. Die meisten Messungen wurden in Tetralin als Solvens ausgeführt (s. Tab. 9).

Tab. 9. Thermolysekonstanten der Kohlenwasserstoffe 3

3	H-Donor	T [°C]	$10^4 k \pm 10^6 \sigma$ [s ⁻¹]		r
<i>meso</i> -3a	Tetralin	329.5	0.121	0.542	0.992
		334.1	0.176	0.480	0.998
		338.7	0.244	0.460	0.999
		343.1	0.380	0.727	0.999
		388.1 ^{b)}	10.4	29.7	0.998
		391.2	11.6	54.3	0.992
		395.3	15.5	112	0.980
		398.8	20.7	70.9	0.996
<i>meso</i> -3b	Tetralin	329.5	0.178	0.635	0.996
		334.1	0.237	0.588	0.999
		370.4 ^{b)}	4.92	16.2	0.996
		375.6	5.97	26.7	0.993
		381.1	8.98	31.3	0.995
M-3c ^{a)}	Tetralin	326.6	0.616	3.06	0.993
		335.2	1.23	4.70	0.994
		348.2	3.33	8.03	0.999
		354.4	5.70	14.2	0.998
		361.8	9.91	23.4	0.998
<i>meso</i> -3d	Tetralin	304.3	0.965	1.60	0.999
		307.9	1.38	3.38	0.998
		316.7	3.00	6.64	0.998
		320.1	3.94	5.10	0.999
		336.7	13.6	45.9	0.998
<i>meso</i> -3e	Tetralin	301.4	0.119	0.431	0.995
		304.2	0.134	0.102	1.000
		304.2	0.134	0.376	0.997
		310.1	0.236	0.187	1.000
		351.0	7.17	18.1	0.998
		356.2	9.74	34.2	0.996
		360.4	12.6	23.4	0.999
		365.8	19.0	55.5	0.997
<i>racem.</i> -3e ^{c)}	Tetralin	330.8	1.64	2.96	0.999
<i>meso</i> -3e ^{c)}			(1.32)	(1.81)	(1.000)
<i>meso</i> -3f	Tetralin	297.4	0.361	0.645	0.999
		304.3	0.614	0.576	1.000
		307.9	0.773	4.03	0.993
		316.7	1.73	10.1	0.992
		320.1	2.20	6.96	0.998
M-3g ^{a)}	Tetralin	301.2	0.550	0.590	1.000
		339.1	11.7	33.5	0.998

Tab. 9 (Fortsetzung)

3	H-Donor	T [°C]	$10^4 k \pm 10^6 \sigma$ [s ⁻¹]		
<i>meso</i> -3h	Tetralin	251.2	0.131	0.376	0.998
		253.5	0.175	0.305	0.999
		256.1	0.226	0.370	0.999
		256.1	0.233	0.718	0.997
		293.5	5.70	12.9	0.998
		295.7	6.39	20.6	0.996
		300.4	9.65	10.7	1.000
		302.6	11.6	68.7	0.991
<i>racem</i> -3h	Tetralin	300.4	1.00	1.34	0.999
<i>meso</i> -3i	Tetralin ^{d)}	247.1	0.262	1.11	0.995
		254.5	0.560	1.96	0.997
		288.8	7.19	39.5	0.991
		292.3	11.2	87.8	0.979
		293.3	12.5	34.1	0.997
<i>meso</i> -3k	Thiophenol ^{d, e)}	245.2	0.702	4.24	0.993
		256.6	2.03	3.31	0.999
		261.0	2.44	7.79	0.996
		271.9	6.36	23.6	0.996
		284.0	15.2	80.5	0.989
<i>meso</i> -3l	Tetralin ^{d)}	215.4	0.204	0.487	0.998
		228.3	0.674	4.09	0.989
		239.3	1.62	5.10	0.997
		245.2	3.06	6.06	0.999
		262.3	10.4	60.7	0.988
<i>meso</i> -3m	Tetralin ^{d)}	252.4	0.761	1.59	0.999
		295.4	22.5	41.0	0.999

a) *meso*-Reiche Isomerenfraktion.

b) Tetralin lag während der Messung oberhalb ca. 370 °C gasförmig vor; es handelt sich hier also um Messungen im Gasraum.

c) Um den geringen Unterschied zwischen der Thermolabilität von *racem*-3e und *meso*-3e zuverlässig erfassen zu können, wurden beide Isomeren gleichzeitig thermolysiert (Werte für *meso*-3e in Klammern).

d) Diese Ethane, vor allem *meso*-3i, waren so schwerlöslich, daß die Meßampullen vor den GC-Messungen erwärmt werden mußten. Das mag die Güte der Ergebnisse beeinträchtigt haben.

e) Thiophenol wurde der Meßlösung in 0.9 M Konzentration zugesetzt. Bei den ersten drei Messungen wurde Toluol, bei den letzten Mesitylen als Lösungsmittel benutzt. Toluol liegt bei den Meßtemperaturen als Gas vor.

5. Berechnung der E_s^c -Konstanten der Gruppen C_6H_5 -CHR nach Fujita et al.²⁶⁾

Es wurde die Gleichung verwendet²⁶⁾:

$$E_s^c(R^1, R^2, R^3) = -2.104 + 3.429 E_s^{c1} + 1.978 E_s^{c2} + 0.649 E_s^{c3},$$

wobei die Gruppengröße in der Reihe $R^3 > R^2 > R^1$ sinkt. Folgende E_s^c -Werte der Gruppen $R^1 - R^3$ wurden verwendet²⁶⁾: $H(0.32)$; $CH_3(0)$; $C_2H_5(-0.38)$; $C_6H_5(-0.38)$; $i-C_3H_7(-1.08)$; $t-C_4H_9(-2.46)$; $neo-C_5H_{11}(-2.05)$; $i-C_4H_9(-1.24)$; 1-Adamantyl⁵⁸⁾ (-2.44) ; $t-C_5H_{11}$ ⁵⁸⁾ (-3.19) ; 2-*endo*-Norbornyl⁵⁸⁾ (-2.17) ; 2-*exo*-Methyl-2-*endo*-norbornyl⁵⁸⁾ (-3.99) ; 2-*endo*-Methyl-2-*exo*-norbornyl⁵⁸⁾ (-5.14) .

Die berechneten Werte finden sich in Tab. 10.

Tab. 10. Berechnung der E_s^c -Konstanten der Gruppen $R^1R^2R^3C$ – nach Lit.^{26b)} und \mathcal{S}_f -Werte^{27a)} einiger Gruppen

3	R ¹	R ²	R ³	$E_s^c(R^1)$	$E_s^c(R^2)$	$E_s^c(R^3)$	$E_s^c(\text{ber.})$	$E_s^c(\text{exp.})$	\mathcal{S}_f
a	H	CH ₃	C ₆ H ₅	0.32	0	−0.38	−1.3	−1.8 ^{a)}	1.43
b	H	C ₆ H ₅	C ₂ H ₅	0.32	−0.38	−0.38	−2.0	−2.1 ^{a)}	1.77
c	H	C ₆ H ₅	i-C ₄ H ₉	0.32	−0.38	−1.24	−2.6	—	1.97
d	H	C ₆ H ₅	neo-C ₅ H ₁₁	0.32	−0.38	−2.05	−3.1	—	1.97
e	H	C ₆ H ₅	i-C ₃ H ₇	0.32	−0.38	−1.53 ^{b)}	−2.7	−3.3 ^{c)}	3.11
f	H	C ₆ H ₅	sec-C ₄ H ₉	0.32	−0.38	−2.46 ^{b)}	−3.4	—	3.15
g	H	C ₆ H ₅	2-endo-Nb	0.32	−0.38	−3.07 ^{b)}	−3.7	—	—
h	H	C ₆ H ₅ ^{d)}	t-C ₄ H ₉	0.32	−1.08 ^{d)}	−2.46	−4.7	−4.7 ^{c)}	4.75
i	H	C ₆ H ₅ ^{d)}	1-Ad	0.32	−1.08 ^{d)}	−2.44 ^{c)}	−4.7	—	4.85
k	H	C ₆ H ₅ ^{d)}	t-C ₅ H ₁₁	0.32	−1.08 ^{d)}	−3.19 ^{c)}	−5.2	—	—
l	H	C ₆ H ₅ ^{d)}	2-endo-CH ₃ - 2-exo-Nb	0.32	−1.08 ^{d)}	−3.99 ^{c)}	−5.8	—	—
m	H	C ₆ H ₅ ^{d)}	2-exo-CH ₃ - 2-endo-Nb	0.32	−1.08 ^{d)}	−5.14 ^{c)}	−6.5	—	—

a) S. Lit.^{26b)}, S. 568.

b) $E_s^c(R^3)$ für die sekundären Reste i-C₃H₇, sec-C₄H₉ und 2-endo-Norbornyl wurde nach Fujitas Regeln^{26b)} durch E_s^c eines entsprechenden *tert*-Alkylrestes ersetzt. Hierzu wurden $E_s^c(\text{sec-C}_4\text{H}_9) \cong E_s^c(\text{t-C}_4\text{H}_9) = -2.46$ gesetzt, $E_s^c(\text{i-C}_3\text{H}_7) \cong \frac{62}{100} E_s^c(\text{t-C}_4\text{H}_9) \cong -1.53$, $E_s^c(\text{2-endo-Norbornyl}) \cong \frac{125}{100} E_s^c(\text{t-C}_4\text{H}_9) = -3.07$. Die gewählten R_{eff} -Werte stehen also im gleichen Verhältnis zueinander wie die E_s^c -Konstanten der sekundären Alkylgruppen.

c) S. Lit.⁵⁸⁾. — d) In Anlehnung an Fujita^{26b)} wurde statt $E_s^c(\text{C}_6\text{H}_5) \cong E_s^c(\text{C}_2\text{H}_5)$ in diesen Fällen wegen $R^3 = \text{t-Alkyl}$, $E_s^c(\text{C}_6\text{H}_5) \cong E_s^c(\text{i-C}_3\text{H}_7)$ gewählt.

6. Thermochemische Messungen

a) *Bestimmung der molaren Verbrennungsenthalpie*: Die Bestimmung der Verbrennungswärme von 3 erfolgte mit einem konventionellen Wasserkalorimeter mit Luftmantelisolierung der Fa. Julius Peters, Berlin, in einer V2A-Verbrennungsbombe der gleichen Firma. Die Apparatur war mit einem Quarzthermometer ($\pm 0.0001^\circ\text{C}$, Hewlett-Packard) ausgestattet. Gemäß der bereits beschriebenen Arbeitsweise³⁾ wurden die hochreinen (GC: > 99.9% rein) Proben als Tabletten in einer Atmosphäre von 20 at O₂ verbrannt und die Verbrennungsenthalpien als Mittelwerte von 4–8 Messungen errechnet. Tab. 11 enthält die Ergebnisse und die errechneten statistischen Fehler.

b) *Bestimmung der Schmelzenthalpien*: In offenen Aluminiumpfännchen wurden 2–8 mg hochreiner Proben (GC: > 99.9%) von 3 (Einwaage auf $\pm 10^{-3}$ mg genau) im Wärmeflußkalorimeter (DSC-2, Fa. Perkin-Elmer) unter N₂ von 25°C bis über den Schmelzpunkt hinaus aufgeheizt mit einer Aufheizrate von 20°C/min. Die registrierte Kurve wurde planimetrisch integriert und aus Eichmessungen mit Indium die Schmelzenthalpie errechnet (Tab. 11).

c) *Abschätzung der Verdampfungsenthalpien*: Nach einem Inkrementverfahren wurden die Verdampfungsenthalpien von 3 mit den von Lovering⁵⁹⁾ angegebenen Inkrementen errechnet.

7. Kraftfeldberechnungen

Mit dem Rechenprogramm STRAIN 65³⁾ wurde für alle möglichen Konformeren der Ethane 3 die Struktur minimaler Energie gesucht³⁾. Die Energien der tiefsten Minima sind in der Tab. 11 aufgeführt. Die Strukturdaten werden getrennt publiziert.

Tab. 11. Thermochemische Daten der Verbindungen 3

	Verbrennungs- enthalpie $\Delta_c H^a$	n^b	ΔH_f^c (fest)	Schmelz- bzw. Ver- dampfungsenthalpie $\Delta_f H^c$	$\Delta_f H^d$	ΔH_f (gas) (exp.)	Sterische Energie ^e (SE)		ΔH_f (gas) (bet.)	
							SET B ^f	SET C ^f	SET B ^f	SET C ^f
<i>meso</i> -3a	—	—	—	—	—	—	15.82	6.53	23.18	21.23
<i>meso</i> -3b	—	—	—	—	—	—	18.29	7.55	14.09	10.69
<i>meso</i> -3e	-2741.4 ± 4.4	8	-27.7	8.7	23.1	4.1	20.56	8.76	3.56	-0.90
<i>meso</i> -3h	-3058.1 ± 1.7	5	-35.8	9.1	25.0	-1.7	28.49	13.15	0.97	-7.03
DL-3h	—	—	—	—	—	—	25.65	13.17	-1.87	-7.01
<i>meso</i> -3k	-3380.6 ± 1.9	4	-38.0	7.3	26.2	-4.5	—	—	—	—

a) \pm Statistischer Meßfehler.

b) Anzahl der Messungen.

c) Mit Wärmefußkalorimeter bestimmt.

d) Berechnet aus Inkrementen nach Laidler und Lovering⁵⁹⁾.e) Berechnet mit dem Allinger(71)-Kraftfeld^{29b)}, ergänzt mit den Parametern für die Van-der-Waals-Wechselwirkung zwischen Phenyl-C-Atomen nach Lit.^{29a)}.f) S. Lit.^{29a)} (Tab. 1).g) ΔH_f = SE + Basis-Werte (Gruppen-Inkmente): CH_3 -11.21 , CH_2 -5.78 , CH -0.97 , C 4.98 (nach Lit.⁶⁰⁾). Die Basis-Werte für die Phenyl-C-Atome (C_B) wurden nach üblicher Methode^{29, 60)} aus experimentellen ΔH_f (gas)-Werten von 18 Alkylbenzolen ermittelt^{28a)}: $\text{C}_B(-\text{H})$ 2.87 (Set B), 3.02 (Set C), $\text{C}_B(-\text{CH})$ 1.51 (Set B), 4.43 (Set C).

Literatur

- ¹⁾ VII. Mitteil.: H.-D. Beckhaus, G. Hellmann, C. Rüchardt, B. Kitschke und H. J. Lindner, Chem. Ber. **111**, 3780 (1978).
- ²⁾ H.-D. Beckhaus und C. Rüchardt, Chem. Ber. **110**, 878 (1977).
- ³⁾ H.-D. Beckhaus, G. Hellmann und C. Rüchardt, Chem. Ber. **111**, 72 (1978).
- ⁴⁾ C. Rüchardt, H.-D. Beckhaus, G. Hellmann, S. Weiner und R. Winiker, Angew. Chem. **89**, 913 (1977); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **16**, 875 (1977).
- ⁵⁾ H.-D. Beckhaus, G. Hellmann, C. Rüchardt, B. Kitschke, H. J. Lindner und H. Fritz, Chem. Ber. **111**, 3764 (1978).
- ⁶⁾ Das Dimere der Trityl-Radikale hat sich als α , p -Dimeres erwiesen; H. Lankamp, W. T. Nauta und C. McLean, Tetrahedron Lett. **1968**, 249; H. A. Staab, H. Brettschneider und H. Brunner, Chem. Ber. **103**, 1101 (1970); H. Volz, W. Lotsch und H.-W. Schnell, Tetrahedron **26**, 5243 (1970); J. M. McBride, ebenda **30**, 2009 (1974).
- ⁷⁾ Zur Struktur von Hexaphenylethan s. a. W. D. Hounshell, D. A. Dougherty, J. P. Hummel und K. Mislow, J. Am. Chem. Soc. **99**, 1916 (1977); s. a. W. Stein, W. Winter und A. Rieker, Angew. Chem. **90**, 737 (1978); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **17**, 692 (1978).
- ⁸⁾ S. a. M. Ballester, in Free Radicals in Solution, Plenary Lectures presented at the International Symposium on Free Radicals in Solution (Ann Arbor, 21–24th August 1966), Butterworths, London 1967.
- ⁹⁾ K. Ziegler und W. Depparade, Liebigs Ann. Chem. **567**, 123 (1950); A. Klages, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **35**, 2638 (1902).
- ¹⁰⁾ E. Ellingboe und R. C. Fuson, J. Am. Chem. Soc. **55**, 2960 (1933); W. C. J. Ross, J. Chem. Soc. **1945**, 536; J. H. Ford, C. D. Thompson und C. S. Marvel, J. Am. Chem. Soc. **57**, 2619 (1935).
- ¹¹⁾ C. E. Castro und W. C. Kray, J. Am. Chem. Soc. **85**, 2768 (1963).
- ¹²⁾ ^{12a)} H. Langhals und H. Fischer, Chem. Ber. **111**, 543 (1978). — ^{12b)} K. S. Skinner, H. S. Hochstein und J. M. McBride, J. Am. Chem. Soc. **96**, 430 (1964).
- ¹³⁾ K. H. Eichin, J. M. McCullough, H.-D. Beckhaus und C. Rüchardt, Angew. Chem. **90**, 387 (1978); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **17**, 934 (1978).
- ¹⁴⁾ I. P. Beletskaya, G. A. Artamkina und O. A. Reutov, Russ. Chem. Rev. [Engl. Übers.] **45**, 330 (1976).
- ¹⁵⁾ E. L. Eliel, Stereochemie der Kohlenwasserstoffverbindungen, 1. Aufl., S. 33, Verlag Chemie, Weinheim 1966.
- ¹⁶⁾ ^{16a)} H. H. Richmond, E. J. Underhill, A. G. Brook und G. F. Wright, J. Am. Chem. Soc. **69**, 937 (1947). — ^{16b)} G. F. Bonsma und W. Nowacki, Chimia **13**, 112 (1959). — ^{16c)} E. Arte, J. Fendreau-Dupont, J. P. Declercq, G. Germain und M. van Meersche, Bull. Soc. Chim. Belg. **86**, 721 (1977).
- ¹⁷⁾ C. H. Charlisle und D. Crowfoot, J. Chem. Soc. **1941**, 6; G. A. Jeffrey, H. P. Koch und S. C. Nyburg, ebenda **1948**, 1118.
- ¹⁸⁾ H. J. Lindner und B. Kitschke, unveröffentlichte Ergebnisse.
- ¹⁹⁾ P. J. L. Gouverneur und J. M. Mulangala, Bull. Soc. Chim. Belg. **86**, 699 (1977); E. Arte, J. Fendreau-Dupont, M. van Meersche, P. Gouverneur und J. M. Mulangala, ebenda **86**, 717 (1977).
- ²⁰⁾ E. Ott, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **61**, 2124 (1928).
- ²¹⁾ R. E. Richards und H. W. Thompson, Proc. Roy. Soc. London, Ser. A **195**, 1 (1948).
- ²²⁾ Eine ausführliche Diskussion der Ursachen dieser spektroskopischen Unterschiede wird in einer getrennten Publikation über die Konformation der Kohlenwasserstoffe **3** geführt; s. a. Lit.¹⁹⁾ und H. Minabe, M. Yoshida, M. Fujimoto und K. Suzuki, J. Org. Chem. **41**, 1935 (1976).
- ²³⁾ H.-D. Beckhaus, J. Schoch und C. Rüchardt, Chem. Ber. **109**, 1369 (1976); s. a. D. C. Cronauer, D. M. Jewell, Y. T. Shah und K. A. Kueser, Ind. Eng. Chem. Fundam. **17**, 291 (1978) [Chem. Abstr. **90**, 21951 (1979)].
- ²⁴⁾ L. P. Hammett, Physikalische Organische Chemie, S. 387, Verlag Chemie, Weinheim 1973.
- ²⁵⁾ O. Exner, Progr. Phys. Org. Chem. **10**, 411 (1973).
- ²⁶⁾ ^{26a)} R. W. Taft, in Steric Effects in Organic Chemistry (Herausg. M. S. Newman), S. 556, John Wiley, New York 1956. — ^{26b)} T. Fujita, C. Takayama und M. Nakajima, J. Org. Chem. **38**, 1623 (1973). — ^{26c)} Der E_s^c -Wert des $(C_2H_5)_3C$ -Restes beträgt nach neueren Messungen nicht -3.79 ^{26a)}, sondern -4.63 : P. J. Sniegowski, J. Org. Chem. **41**, 2058 (1976). Weil der Fehler durch die früher benützte Meßmethode verursacht wurde, die bei großen Resten generell versagt, sind wahrscheinlich die tabellierten Konstanten (E_s , E_s^c , v) für ähnlich große Reste ($E_s > 3.5$) ebenfalls fehlerhaft. s. a. J. A. MacPhee, A. Panaye und J.-E. Dubois, Tetrahedron Lett. **1978**, 3293.

- ²⁷⁾ H.-D. Beckhaus, *Angew. Chem.* **90**, 633 (1978); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **17**, 593 (1978).
- ²⁸⁾ ^{28a)} Zur Methodik s. Lit.⁵⁾ und exp. Teil. — ^{28b)} H.-D. Beckhaus und C. Rüchardt, unpublizierte Ergebnisse.
- ²⁹⁾ ^{29a)} E. M. Engler, J. D. Andose und P. v. R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* **95**, 8005 (1973). — ^{29b)} N. L. Allinger, M. T. Tribble, M. A. Miller und D. H. Wertz, ebenda **93**, 1637 (1971). — ^{29c)} J. D. Andose und K. Mislow, ebenda **96**, 2168 (1974). — ^{29d)} P. v. R. Schleyer, J. E. Williams und K. R. Blanchard, ebenda **92**, 2377 (1970).
- ³⁰⁾ Dissertation G. Hellmann, Univ. Freiburg 1977.
- ³¹⁾ K. Mislow, Privatmitteilung.
- ³²⁾ S. E. Stein und D. M. Golden, *J. Org. Chem.* **42**, 839 (1977).
- ³³⁾ Da die lineare Beziehung der Alkankohlenwasserstoffe in Abb. 2 für die zentralen Bindungen von Butan und Ethan exponentiell ansteigt⁴⁾ — was sich für 2,3-Dimethylbutan bereits andeutet —, ist der Unterschied der experimentell bestimmten und der aus Abb. 2 durch Extrapolation ermittelten Resonanzenergie nicht ganz erstaunlich.
- ³⁴⁾ A. Berndt und K. Schreiner, *Angew. Chem.* **87**, 285 (1975); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **14**, 366 (1975).
- ³⁵⁾ Dissertation H.-D. Beckhaus, Univ. Freiburg 1975.
- ³⁶⁾ G. S. Hammond, *J. Am. Chem. Soc.* **77**, 334 (1955).
- ³⁷⁾ J. B. Conant und A. H. Blatt, *J. Am. Chem. Soc.* **50**, 551 (1928).
- ³⁸⁾ ^{38a)} G. F. Wright, *J. Am. Chem. Soc.* **61**, 2106 (1939). — ^{38b)} G. S. Myers, H. H. Richmond und G. F. Wright, ebenda **69**, 710 (1947). — ^{38c)} D. Cabaret, C. R. Acad. Sci., Ser. C **279**, 605 (1974).
- ³⁹⁾ A. Kailan und S. Schwebel, *Monatsh. Chem.* **63**, 52 (1933).
- ⁴⁰⁾ J. W. B. Reesor, J. G. Smith und G. F. Wright, *J. Org. Chem.* **19**, 940 (1954).
- ⁴¹⁾ N. P. Buu-Hoi und N. Hoan, *J. Org. Chem.* **14**, 1023 (1949).
- ⁴²⁾ P. Schorigin, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **40**, 3111 (1907).
- ⁴³⁾ I. Talvik und V. Palm, *Org. React. USSR* **8**, 445 (1971).
- ⁴⁴⁾ *Organikum*, 3. Aufl., S. 547, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1974.
- ⁴⁵⁾ P. A. Levene und L. A. Mikeska, *J. Biol. Chem.* **70**, 363 (1926).
- ⁴⁶⁾ J. W. E. Glattfeld und C. N. Cameron, *J. Am. Chem. Soc.* **49**, 1043 (1927).
- ⁴⁷⁾ M. J. Jorgenson, *Org. React.* **18**, 1 (1970); C. Tegnér, *Acta Chem. Scand.* **6**, 782 (1952).
- ⁴⁸⁾ J. Sauer, H. Wiest und A. Mielert, *Chem. Ber.* **97**, 3183 (1964).
- ⁴⁹⁾ V. N. Ipatieff und L. Schmerling, *J. Am. Chem. Soc.* **60**, 1476 (1938).
- ⁵⁰⁾ G. A. Tsatsas, *Ann. Chim. (Paris)* [12] **1**, 342 (1946).
- ⁵¹⁾ A. D. Petrov, E. P. Zakharov und Y. M. Zaveryaev, *J. Org. Chem. USSR* **30**, 2818 (1960).
- ⁵²⁾ P. T. Lansbury und V. A. Pattison, *J. Org. Chem.* **27**, 1933 (1962).
- ⁵³⁾ F. N. Stepanov, E. I. Dikolenko und G. I. Danilenko, *Zh. Organ. Khim.* **2**, 640 (1966).
- ⁵⁴⁾ M. A. Favorsky, *Bull. Soc. Chim. Fr.* [5] **3**, 239 (1936).
- ⁵⁵⁾ G. L. Goerner, *J. Org. Chem.* **24**, 888 (1959).
- ⁵⁶⁾ ^{56a)} K. Alder und W. Günzl, *Chem. Ber.* **93**, 809 (1960). — ^{56b)} G. Range, Diplomarbeit, S. 34, 36, Univ. Freiburg 1974.
- ⁵⁷⁾ S. a. P. D. Bartlett und J. M. McBride, *Pure Appl. Chem.* **15**, 89 (1967).
- ⁵⁸⁾ Experimentell bestimmte E_s° -Werte; H.-D. Beckhaus, J. Schoch und C. Rüchardt, unveröffentlicht, vgl. Lit.³⁰⁾, S. 81.
- ⁵⁹⁾ E. G. Lovering und O. M. Nor, *Can. J. Chem.* **40**, 199 (1962); K. J. Laidler, ebenda **34**, 626 (1956).
- ⁶⁰⁾ D. F. DeTar, *J. Am. Chem. Soc.* **96**, 1254 (1974).