

Über das ungewöhnliche Schmelzverhalten von Mischungen aus Homoadamantan-1- und -3-carbonsäure

Reinhard Winkler und Heinz Langhals*

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

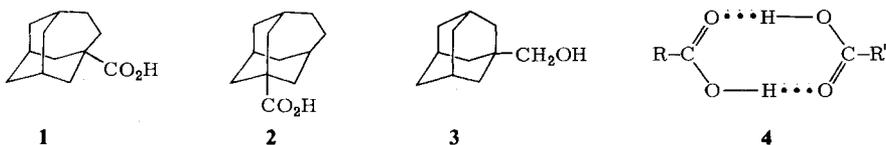
Eingegangen am 19. März 1980

The Unusual Melt Behaviour of Mixtures of 1- and 3-Homoadamantanecarboxylic Acids

Mixtures of 1- and 3-homoadamantanecarboxylic acids give an unusual phase diagram which reveals the formation of a 1 : 1 addition compound. This diagram allows one to explain the fact that sharp melting points, which differed only slightly from each other in absolute value, were reported in the literature for samples derived from synthetic procedures, which, in fact, give mixtures of these two acids.

Die Synthese von Homoadamantan-3-carbonsäure (Tricyclo[4.3.1.1^{3,8}]undecan-3-carbonsäure) (**1**) wird von mehreren Arbeitsgruppen beschrieben^{1–8}) und geht üblicherweise von 1-Adamantylmethanol (**3**) aus, das in einer *Koch-Haaf*-Synthese **1** liefert¹⁾. Es werden dabei Substanzen mit sehr ähnlichen und außerdem scharfen Schmelzpunkten gefunden, die deren Einheitlichkeit vortäuschen.

Entsprechend einer früheren Arbeit von uns⁸⁾ sind jedoch die so erhaltenen Carbonsäuren nicht einheitlich, sondern stellen Mischungen von **1** und der isomeren Homoadamantan-1-carbonsäure (**2**) dar. Durch geeignete Wahl der Reaktionsbedingungen⁸⁾ kann zwar **1** oder **2** in reiner Form erhalten werden, jedoch entstehen bei üblichen Synthese- und Aufarbeitungsverfahren immer Mischungen der Isomeren **1** und **2** in wechselnder Zusammensetzung. Umso verwunderlicher ist es, daß in der Literatur für diese Gemische stets scharfe Schmelzpunkte gefunden werden, die in ihren Absolutwerten nur wenig voneinander abweichen.



Dieses ungewöhnliche Schmelzverhalten der Gemische von **1** und **2** wird in der vorliegenden Arbeit an Hand des Phasendiagramms (Abb. 1) wie folgt interpretiert: Beide Komponenten sind in flüssiger Phase unbegrenzt mischbar, so daß der flüssige Bereich nach Abb. 1 homogen ist. Im Phasendiagramm liegt ein deutliches Maximum der Schmelzkurve beim Molenbruch ca. 0.5 vor. Bei den Molenbrüchen ca. 0.3 und 0.75 sind ausgeprägte Minima vorhanden.

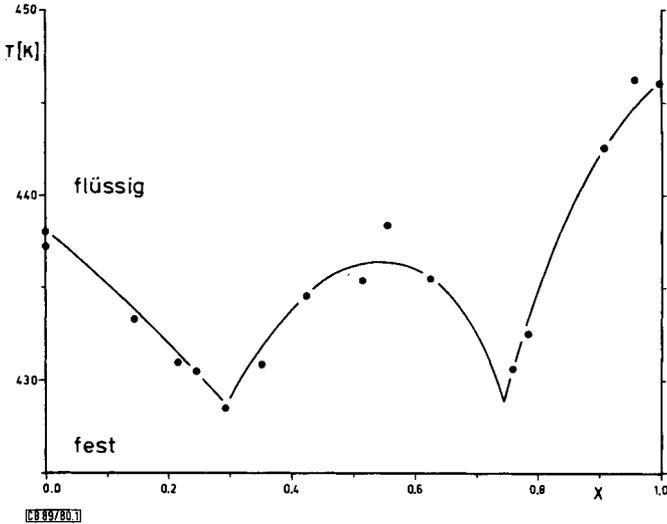


Abb. 1. Phasendiagramm flüssig-fest von 1 und 2.
Abszisse: X = Molenbruch an 1. Ordinate: T = absolute Temperatur in K

1 und 2 bilden beim Molenbruch 0.5 eine chemische 1:1-Additionsverbindung **A**, die sowohl in flüssiger als auch in fester Phase thermodynamisch beständig ist. Von **A** sind die reinen Phasen 1 und 2 durch deutlich ausgeprägte Eutektika und damit durch niedrigschmelzende Mischungen getrennt. Für **A** schlagen wir die Struktur 4 vor als Additionsverbindung zwischen 1 und 2. Dies steht im Einklang mit der z. B. aus Dampfdruck-Messungen bekannten Tatsache, daß Carbonsäuren zur Dimerisierung – wahrscheinlich über Wasserstoffbrückenbindung analog 4 – neigen⁹⁾.

Überdies liegen wahrscheinlich auch die reinen Carbonsäuren 1 und 2 in Form von 4 vor. Die Bildung von kristallisierten Dimeren dieses Typs ist für zahlreiche Carbonsäuren z. B. aus Röntgenanalysen bekannt^{10,11)}. Für 1 gilt $R = R' = 3$ -Homoadamantyl, für 2 $R = R' = 1$ -Homoadamantyl und für **A** $R = 3$ -Homoadamantyl und $R' = 1$ -Homoadamantyl.

Das Phasendiagramm macht nun verständlich, daß für Mischungen von 1 und 2 mit wechselnder Zusammensetzung in der Literatur sehr ähnliche, scharfe Schmelzpunkte beobachtet werden. Die in der Literatur synthetisierten Gemische haben Molenbrüche an 1 um 0.5⁸⁾ und liegen in der Zusammensetzung somit in der Nähe des Maximums in Abb. 1. Da die Schmelzkurve dort sehr flach verläuft, ist in diesem Bereich der beobachtete Schmelzpunkt (im Gegensatz zur Umgebung eines Eutektikums) nur sehr wenig von der Zusammensetzung abhängig. **A** hat zudem noch zufällig einen ähnlichen Schmelzpunkt wie 1 oder 2. Damit täuschen alle diese Gemische mit einem Molenbruch um 0.5 Reinsubstanzen vor.

Das hier beobachtete Schmelzverhalten ist auch bei anderen Mischungen von Carbonsäuren, insbesondere ähnlicher polycyclischer Carbonsäuren, zu erwarten und könnte dort seine Verwendung als Kriterium für die Reinheit einer Substanz einschränken.

Diese Arbeit wurde von der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Fonds der Chemischen Industrie* gefördert, denen wir für die Unterstützung danken. Weiterhin danken wir Herrn Prof. Dr. C. Rüchardt für anregende Diskussionen.

Experimenteller Teil

Homoadamantan-1- und -3-carbonsäure wurden nach Lit.-Vorschriften⁸⁾ synthetisiert, gereinigt und über Phosphorpentoxid getrocknet.

Die Schmelzkurve wurde mit dem DSC-Gerät (differential scanning calorimeter) DSC-2 der Firma Perkin-Elmer bestimmt, das mit Indium geeicht war. Proben von 0.3 bis 3 mg Carbonsäuregemisch wurden in Aluminiumbehälter eingewogen und gasdicht verschlossen der DSC-Analyse unterworfen¹²⁾. Die Temperatur des Phasenübergangs wurde als Schnittpunkt der ersten Wendetangenten des Schmelz- bzw. Kristallisationspeaks mit der Basislinie bestimmt. Der Schmelz-Kristallisationsvorgang wurde mehrfach wiederholt. Die in Abb. 1 aufgeführten Meßwerte sind Mittelwerte des zweiten und dritten Schmelzvorgangs jeweils einer Probe. (Beim ersten Schmelzvorgang treten Abweichungen wegen Inhomogenitäten der Probe auf.) Die Kristallisationskurve hat einen analogen Verlauf wie in Abb. 1, liegt jedoch wahrscheinlich wegen Kristallisationsverzögerung bei durchschnittlich 5 °C niedrigerer Temperatur.

Literatur

- 1) H. Stetter, M. Schwarz und A. Hirschhorn, Chem. Ber. **92**, 1629 (1959).
- 2) F. N. Stepanov und S. S. Guts, Zh. Org. Khim. **4**, 1933 (1968) [Chem. Abstr. **70**, 28456x (1969)].
- 3) A. G. Yurchenko, F. N. Stepanov, S. S. Isaeva, B. M. Zolotarev, V. I. Kadentser und O. S. Chizhov, Org. Mass Spectrom. **3**, 1401 (1970).
- 4) F. N. Stepanov und S. S. Guts, Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim. **2**, 439 (1970) [Chem. Abstr. **73**, 3518t (1970)].
- 5) S. S. Guts und F. N. Stepanov, Anilinokras. Promst. **1970**, 34 [Chem. Abstr. **77**, 34033t (1972)].
- 6) F. N. Stepanov und S. S. Isaeva, Zh. Org. Khim. **7**, 850 (1971) [Chem. Abstr. **75**, 48515x (1971)].
- 7) F. N. Stepanov, A. G. Yurchenko und S. S. Isaeva, Novikora Novosti. Elektrokhim. Org. Soedin., Tezisy Dokl. Vses. Soveshch. Elektrokhim. Org. Soedin. **1973**, 29 [Chem. Abstr. **82**, 36450d (1975)].
- 8) H. Langhals und C. Rüchardt, Chem. Ber. **107**, 1245 (1974).
- 9) R. Brädicke, Grundlagen der physikalischen Chemie, 12. Aufl., S. 266, VEB Berlin 1973.
- 10) I. Nahrungbauer, Acta Chem. Scand. **24**, 453 (1970).
- 11) v. Bengehiat und L. Leiserowitz, J. Chem. Soc., Perkin Trans. II **1972**, 1763.
- 12) K. H. Illers, Eur. Polym. J. **10**, 911 (1974).

[89/80]