

Substituenteneffekte auf die C–C-Bindungsstärke, 6<sup>1)</sup>

## Tetracyclopropylbernsteinsäuredinitril

Werner Bernlöhr, Hans-Dieter Beckhaus und Christoph Rüchardt\*

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

Eingegangen am 18. Mai 1983

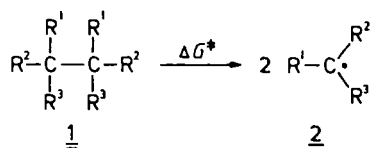
Die Bildungsenthalpie der Titelverbindung **5** wurde thermochemisch, die Aktivierungsparameter ihrer Thermolyse wurden reaktionskinetisch bestimmt. Aus dem bekannten Zusammenhang zwischen Spannungsenthalpie und Aktivierungsenthalpie leitet sich für das  $\alpha$ -Cyanodicyclopropylcarbinyl-Radikal (**6**) eine Resonanzenergie von  $7.8 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$  ab. Durch Dicyclopropylcarbinyl-Stabilisierung ist dieser Wert  $2.5 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$  höher als für einfache  $\alpha$ -Cyanalkyl-Radikale erwartet. Die Struktur von **5** wurde mit der Kraftfeldmethode (MM2) berechnet.

Substituent Effects on the C–C Bond Strength, 6<sup>1)</sup>

### Tetracyclopropylsuccinonitrile

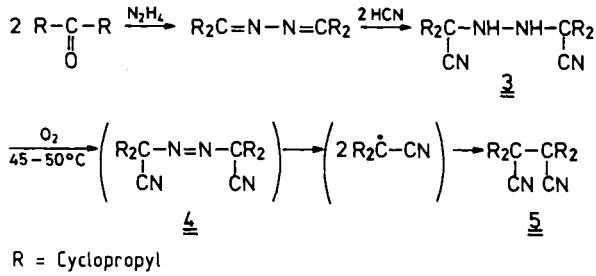
The heat of formation of the title compound **5** was obtained from the heat of combustion and the heat of sublimation. The activation parameters for the thermal decomposition of **5** were measured by reaction kinetics. A resonance energy of  $7.8 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$  is obtained for the  $\alpha$ -cyanodicyclopropylcarbinyl radical from the known relationship between strain enthalpy and free enthalpy of activation. Due to dicyclopropylcarbinyl stabilisation this value is  $2.5 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$  higher than expected for a simple  $\alpha$ -cyanoalkyl radical. Structural data for **5** were obtained from force field calculations (MM2).

Nach der Feststellung quantitativer Zusammenhänge zwischen der Grundzustandsspannung  $H_S^{2,3)}$  bzw. der Dissoziationsspannung  $D_S^{4)}$  von Kohlenwasserstoffen **1** mit den freien Aktivierungsenthalpien  $\Delta G^*$  ( $300^\circ\text{C}$ ) ihres homolytischen Zerfalls in die Radikale **2** gelang es auch, den Einfluß der Resonanzstabilisierung der Radikale **2** durch konjugierende Gruppen ( $R^1 = \text{C}_6\text{H}_5^{5)}$ ,  $\text{CN}^{6)}$ ,  $\text{OCH}_3^{7)}$  auf  $\Delta G^*$  quantitativ zu erfassen. Von besonderem Interesse ist in diesem Zusammenhang die kombinierte Wirkung mehrerer gleicher oder verschiedener Substituenten in **1** bzw. **2**. Ist ihr Resonanzeffekt in **2** additiv oder kleiner als additiv<sup>1)</sup>? Nach dem Studium von Hexacyclopropyl-ethan<sup>8)</sup> wenden wir uns in dieser Arbeit der Titelverbindung, Tetracyclopropylbernsteinsäuredinitril (**5**)<sup>9)</sup>, zu.



## Synthese von 5

Aus Dicyclopropylketon wurde über das Ketazin durch HCN-Anlagerung das Hydrazin **3** dargestellt. Bei dessen Oxidation im Sauerstoffstrom bei 45 – 50 °C erfolgte direkt Stickstoffabspaltung aus der intermediär sicher gebildeten Azoverbindung **4**, und man isolierte **5** mit 45% Ausbeute.



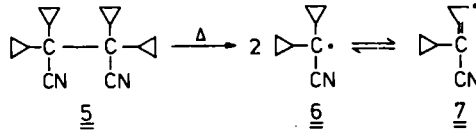
Auffallend ist das Auftreten von fünf Signalen im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von **5**. Anders als bei Hexacyclopropylethan sind die beiden Methylengruppen der Cyclopropanringe durch den Anisotropieeffekt der Nitrilgruppen nicht mehr äquivalent.

## Thermochemie

Die Bildungsenthalpie  $\Delta H_f^\circ(\text{g}) = 128.4 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$  von **5** wurde aus der Verbrennungswärme, der Schmelzenthalpie  $\Delta H_m$  und der Sublimationsenthalpie  $\Delta H_{\text{Sub}}$ , nach beschriebenen Verfahren<sup>8,10)</sup> ermittelt (Details im Experimententeil). Durch Abziehen der Normalbildungsenthalpie  $\Delta H_f^\circ = 7.72 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ <sup>11)</sup> ergibt sich die Spannungsenthalpie  $H_S(\mathbf{5}) = 120.7 \text{ kcal/mol}$ . Berücksichtigt man, daß in jedem der Cyclopropanringe 28.12 kcal · mol<sup>-1</sup> Spannungsenthalpie enthalten sind<sup>12)</sup>, so ergibt sich die für die Thermolyse entscheidende<sup>2)</sup> korrigierte Spannungsenthalpie  $H_S(\text{korr.}) = 8.2 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ . Durch Kraftfeldrechnungen mit dem Programm MM2 von Allinger<sup>13)</sup> ließ sich dieser Wert aus den bereits früher<sup>8)</sup> geschilderten Gründen nicht reproduzieren.

## Thermolyse von 5

Erhitzte man eine Probe **5** in Mesitylen 10 h auf 260 °C, so konnten durch GC-MS-Kopplungsexperimente neben Bimesityl zwei Produkte in einer Gesamtausbeute von ca. 25% analysiert werden, die durch Kupplung eines Mesitylradikals mit einem der halben Molmasse von **5** entsprechenden Radikal entstanden sind. Vermutlich handelt es sich um Cyclopropylcarbiny-Homoallylisomere<sup>14)</sup>. Weitere Komponenten des komplexen Produktgemisches waren nicht zu identifizieren. Die Ursache dieser komplexen Zusammenhänge liegt vermutlich in der Ausbildung reaktiver Doppelbindungen durch Isomerisierung des Cyandicyclopropylmethyl-Radikals (**6**) zum 4-Cyan-4-cyclopropyl-3-butenyl-Radikal (**7**). Es wurden keine Produkte einer HCN-Abspaltung oder Folgeprodukte von Cyclopropylradikalen selbst festgestellt. Daher darf angenommen werden, daß auch bei **5**, wie bei einfachen Tetraalkylbernsteinsäuredinitrilen belegt<sup>6)</sup>, der Primärschritt der Thermolyse die homolytische Spaltung der zentralen CC-Bindung ist.



Die Kinetik der Thermolyse von **5** wurde unter  $N_2$  in Mesitylen bei 5 verschiedenen Temperaturen zwischen 244 und 275 °C durch gaschromatographische Verfolgung der Konzentration von **5** mit der Ampullentechnik<sup>6,15)</sup> gemessen. Durch statistische Auswertung der Ergebnisse<sup>6)</sup> ergaben sich aus den Messungen die Aktivierungsparameter. Die Kinetik der Thermolyse von **5** wurde zusätzlich noch in Tetradecan/Thiophenol (8:2 Vol.-Teile) mit Hilfe der Differential-Scanning-Kalorimetrie gemessen<sup>6,8)</sup> und mit einem Rechenprogramm ausgewertet. Der Vergleich der nach den beiden Methoden bestimmten Aktivierungsparameter in Tab. 1 ist ein guter Beleg für die Verlässlichkeit der beiden Meßverfahren.

Tab. 1. Aktivierungsparameter der Thermolyse von Tetracyclopropylberneinsäuredinitril (**5**)

	$\Delta G^*$ (300 °C) kcal · mol <sup>-1</sup>	$\Delta H^*$ kcal · mol <sup>-1</sup> a)	$\Delta S^*$ e. u. a)
in Mesitylen (GC) <sup>b)</sup>	40.2	48.8 ± 0.3	15.0 ± 0.5
in Tetradecan/Thiophenol (8:2 Vol.-Teile) (DSC) <sup>b)</sup>	40.5	49.5 ± 0.02	15.7 ± 0.03

a) ± statistischer Fehler. — b) S. Text.

In einer früheren Arbeit<sup>6)</sup> war für die Thermolyse einfacher gespannter Tetraalkylberneinsäuredinitrile eine lineare Beziehung zwischen den freien Aktivierungsenthalpien  $\Delta G^*$  (300 °C) und den mit dem Kraftfeld MM2 berechneten Grundzustandsspannungen  $H_S$  festgestellt worden:  $\Delta G^*$  (300 °C) = 54.6 (± 0.7) - 0.77 (± 0.05)  $H_S$  [kcal · mol<sup>-1</sup>].

Mit der in dieser Arbeit experimentell gemessenen und um die Cyclopropylspannung korrigierten Grundzustandsspannung von **5**  $H_S$  (korr.) = 8.2 kcal · mol<sup>-1</sup> erwartet man nach dieser Beziehung  $\Delta G^*$  (300 °C) = 48.3 kcal · mol<sup>-1</sup>. Unter Berücksichtigung der unterschiedlichen Aktivierungsentropie von **5** (15.4 e. u.) zur mittleren Aktivierungsentropie der früher bearbeiteten Tetraalkylberneinsäuredinitrile ( $\Delta \bar{S}^* = 10.1$  e. u.)<sup>6)</sup> ergibt sich für die Resonanzstabilisierung  $H_{res}$  durch die beiden Cyclopropylgruppen der Wert

$$H_{res} = 1/2 [\Delta \Delta G^* (300 \text{ °C}) + 0.573 \Delta \Delta S^*] = 2.5 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Berücksichtigt man die Resonanzenergie von 5.3 kcal · mol<sup>-1</sup> pro  $\alpha$ -Cyangruppe<sup>6)</sup>, so ergibt sich für das  $\alpha$ -Cyanidcyclopropylmethyl-Radikal eine Resonanzenergie von 7.8 kcal/mol. Der Resonanzeffekt der zwei Cyclopropylgruppen in diesem Radikal ist damit in qualitativer Übereinstimmung mit der jüngst gemessenen Resonanzenergie des Tricyclopopylmethyl-Radikals (3.7 kcal · mol<sup>-1</sup>)<sup>8)</sup>. Die Präzision dieser Daten gestattet allerdings keine Entscheidung darüber, ob der Resonanzeffekt mehrerer Cyclopropyl-

gruppen additiv wirkt oder nicht. Etwas erstaunlich ist allerdings, daß der Stabilisierungseffekt pro Cyclopropylrest durch die gut stabilisierende  $\alpha$ -Cyangruppe nicht stärker erniedrigt wird.

Bei der hier vorgenommenen Analyse muß allerdings berücksichtigt werden, daß die Spannungsenthalpien von **5** und früher von Hexacyclopropylethan<sup>8)</sup> experimentell bestimmt wurden – die Kraftfeldmethode versagt derzeit noch (s.o.) – während für die Vergleichskorrelation von  $\Delta G^*/H_S^{6,8)}$  die Spannungsenthalpien aus Rechnungen mit dem Kraftfeld MM2 herangezogen wurden. Diese Rechenwerte waren allerdings durch einige experimentelle Werte geprüft worden.

Die um die Cyclopropylspannung korrigierte Grundzustandsspannung von **5**  $H_S(\text{korr.}) = 8.2 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$  erscheint auf den ersten Blick niedrig, wenn man sie z. B. mit der Spannungsenthalpie von Tetraethylbernsteinsäuredinitril  $H_S = 15.7 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ <sup>6)</sup> vergleicht. Wie schon für Hexacyclopropylethan diskutiert<sup>8)</sup>, liegt die Ursache hierfür in den großen Bindungswinkeln  $\Theta(\text{C}_q - \text{CH} - \text{CH}_2)$  in **5**. Denn es ist in früheren Arbeiten festgestellt worden<sup>2,3,15)</sup>, daß symmetrisch hexasubstituierte Ethane der auftretenden Spannung bevorzugt durch Vergrößerung der Bindungswinkel an den  $\alpha$ -C-Atomen der Seitenketten ausweichen. Durch den kleinen Innenwinkel der Cyclopropylreste in **5** ist dieser Winkel a priori stark aufgeweitet. Dies erkennt man auch aus der durch eine Kraftfeldrechnung<sup>13)</sup> erhaltenen Struktur von **5**.

### Struktur von **5** nach Kraftfeldrechnung (MM2)<sup>13,16)</sup>

Als Vorzugskonformation ergab sich diejenige mit *anti*-ständigen CN-Gruppen; die *gauche*-Konformation ist nach der MM2-Rechnung  $1.3 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$  energiereicher.

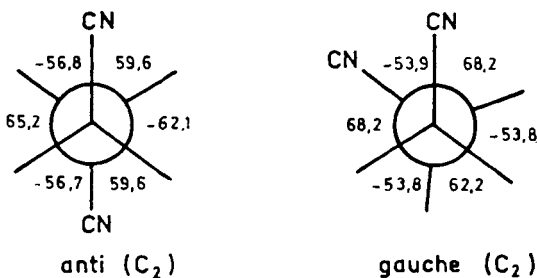


Abb. 1. Newman-Projektionen der zentralen C – C-Bindung in **5**

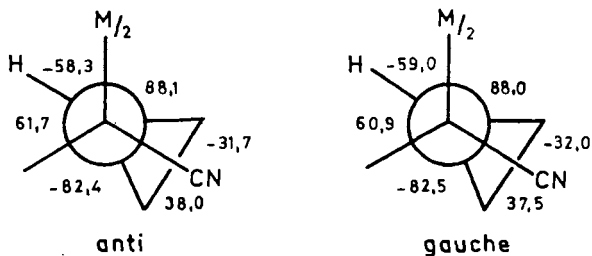


Abb. 2. Newman-Projektionen der  $C_q - \text{CH}$ -Bindungen in **5**

Die Cyclopropylgruppen sind in beiden Konformationen propellerförmig angeordnet. Ihre Konformation ist einheitlich so, daß die Methin-H-Atome *gauche* zur Molekülhälfte stehen; die Methylengruppen sind quasi-ekliptisch zum Nitrilrest orientiert.

In Tab. 2 sind die wichtigsten Bindungslängen und -winkel von **5** zusammengestellt.

Tab. 2. Bindungslängen und -winkel von **5** in der *anti*-Konformation (Werte für die *gauche*-Konformation in Klammern)

Bindung	Länge [pm]	Bindung	Winkel [Grad]
C <sub>q</sub> -C <sub>q</sub>	158.5 (158.7)	C <sub>q</sub> -C <sub>q</sub> -CH	110.9 (110.9)
C <sub>q</sub> -CH*)	154.3 (154.3)	C <sub>q</sub> -CH-CH <sub>2</sub>	121.0 (121.3)
CH-CH <sub>2</sub> *)	151.0 (151.0)	CH-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub>	60.0 (60.0)
C <sub>q</sub> -CN*)	148.4 (148.5)	C <sub>q</sub> -C <sub>q</sub> -CN	107.4 (108.0)
CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> *)	151.5 (151.6)	C <sub>q</sub> -C-N	180.0 (180.0)

\*) Mittelwerte.

Bis auf den bereits erwähnten großen Bindungswinkel  $\Theta$  (C<sub>q</sub>CHCH<sub>2</sub>) in **5** ergeben sich im Vergleich zu anderen Tetraalkylbernsteinsäuredinitrilen<sup>17)</sup> keine ungewöhnlichen Abweichungen.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die Förderung dieser Arbeit. Fräulein P. Faller und Herrn E. Hickl danken wir für die thermochemischen Messungen, Herrn Dr. J. Wörth für die GC-MS-Analysen.

## Experimenteller Teil

Die für die spektroskopischen, kinetischen und thermochemischen Messungen verwendeten Geräte wurden bereits beschrieben<sup>1,8)</sup>. - HMDS = Hexamethyldisiloxan.

### Synthesen

*Dicyclopropylketazin* = *Bis(dicyclopropylmethyl)hydrazin*: 220.4 g (2.0 mol) Dicyclopropylketon<sup>18)</sup> und 45 g (0.90 mol) 100proz. Hydrazinhydrat (Fa. Merck) wurden nach Zugabe von 5 Tropfen konz. Salzsäure 6 Tage zum Sieden erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde das gelbe Reaktionsprodukt in Ether aufgenommen und die wäßrige Phase abgetrennt. Die organische Phase wurde eingedampft und das blaßgelbe Rohprodukt zweimal aus absol. Methanol umkristallisiert. Fahlgelbe Kristalle vom Schmp. 90–91 °C, Ausb. 122 g (63%) (Lit.<sup>19)</sup> 92–93 °C; 43%).

$\alpha,\alpha,\alpha',\alpha'$ -Tetracyclopropyl-1,2-hydrazindiacetonitril (**3**): 14.5 g (67 mmol) Dicyclopropylketazin wurden mit 30 ml (21 g, 0.75 mol) wasserfreier Blausäure 8 Tage bei Raumtemp. stehengelassen. Unter allmählicher Braunfärbung der Lösung fielen dabei große farblose Kristalle aus. Nach Abdestillieren überschüssiger Blausäure wurden die zurückbleibenden großen Kristallbrocken zerkleinert und zur Entfernung brauner Verunreinigungen mit kaltem Ether gewaschen. Nach Trocknen i. Vak. wurden 16.8 g (93%) **3** isoliert, Schmp. 116–117 °C. - <sup>1</sup>H-NMR (CCl<sub>4</sub>/HMDS):  $\delta$  = 0.30–0.85 (m, CH<sub>2</sub>), 0.87–1.30 (m, CH), 3.63 (s, NH). - IR (KBr): 3270 (NH), 2225 cm<sup>-1</sup> (C≡N). - Eine befriedigende Elementaranalyse konnte wegen der starken Oxidationsneigung des Hydrazins nicht erhalten werden.

*Tetracyclopropylbernsteinsäuredinitril* = *Tetracyclopropylbutandinitril* (**5**): 6.5 g (24 mmol) **3** wurden fein gemörsert und auf Glaswolle aufgetragen. Durch das auf 45–50 °C erwärmte Reak-

tionsgefäß wurde ein langsamer Sauerstoffstrom geleitet. Nach 8 Tagen hatte sich um die Glaswolle eine hellbraune klebrige Masse gebildet. Der Kolbeninhalt wurde dreimal mit je 80 ml Petrolether (30–50°C) in der Siedehitze extrahiert. Die nach Abziehen des Petrolethers verbleibenden blaßgelben Kristalle wurden aus absol. Methanol umkristallisiert. 2.6 g (45%) farblose Nadeln vom Schmp. 77–78°C (Lit.<sup>9)</sup> 78–79°C). – IR (KBr): 2240 cm<sup>-1</sup> (C≡N); keine Ketenimin-Bande. – <sup>1</sup>H-NMR (CCl<sub>4</sub>/HMDS): δ = 0.3–0.9 (m, CH<sub>2</sub>), 1.0–1.3 (m, CH). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>/TMS): δ = 2.21, 3.51 (CH<sub>2</sub>), 15.27 (CH), 54.07 (C), 116.29 (CN). – MS (70 eV): m/e = 239 (M – H, 1.1%), 134 (35.3), 120 (m/2, 54.2), 118 (11.5), 93 (64.3), 92 (10.9), 91 (20.0), 79 (18.5), 77 (19.3), 65 (10.4), 41 (100), 39 (19.7).

C<sub>16</sub>H<sub>20</sub>N<sub>2</sub> (240.3) Ber. C 79.96 H 8.39 N 11.66 Gef. C 80.01 H 8.38 N 11.61

### Kinetik der Thermolyse von 5

a) *GC-Methode*: Die verwendete Ampullentechnik, der Zinnthermostat sowie die Auswertemethodik wurden bereits beschrieben<sup>6,15</sup>. Thermolysiert wurde eine 0.1 M Lösung von 5 in Mesitylen („Gold Label“, Fa. Aldrich); als Standard diente eine 0.05 M Lösung von Benzoesäurephenylester in Mesitylen.

Tab. 3. Nach der GC-Methode erhaltene Geschwindigkeitskonstanten der Thermolyse von 5

T [°C]	n <sup>a)</sup>	k ± σ <sub>k</sub> [10 <sup>-4</sup> s <sup>-1</sup> ]
244.0	9	0.476 ± 0.032
250.0	9	0.806 ± 0.019
260.5	8	2.09 ± 0.03
270.0	9	4.68 ± 0.20
275.0	8	7.29 ± 0.27

a) Zahl der Meßwerte.

b) *DSC-Methode*<sup>20)</sup>: In der schon beschriebenen Weise<sup>6,8)</sup> wurden 25 ml einer ca. 0.3 M Lösung von 5 in Tetradecan/Thiophenol (8:2 Vol.-Teile) in einem verschraubbaren Stahlpfännchen mit Metalldichtung aufgeheizt (2.5 K · min<sup>-1</sup>). Als Referenz diente ein nur mit dem Lösungsmittel gefülltes Pfännchen.

*Thermochemische Messungen*: Die Verbrennungsenthalpie von 5 wurde mit einem aneroiden isoperibolen<sup>21)</sup> Mikrokalorimeter<sup>8)</sup> sowie einem ebenfalls schon beschriebenen Makrokalorimeter<sup>10,22)</sup> bestimmt. Die als Hilfsgröße benötigte spezifische Wärme von 5 (c<sub>p</sub> = 0.32 cal · K<sup>-1</sup>; 25°C) wurde durch DSC-Messung und die Dichte (ρ = 1.089, 25°C) nach der Schwebemethode bestimmt. Die Ergebnisse der Verbrennungsexperimente sowie die daraus errechneten Mittelwerte finden sich in Tab. 4.

Die *Sublimationsenthalpie* von 5 wurde nach der Überführungsmethode (vgl. Lit.<sup>8)</sup>) bestimmt. Aus 7 im Bereich von 40–82°C durchgeführten Messungen ergab sich ΔH<sub>sub</sub> = 26.34 ± 0.36 kcal · mol<sup>-1</sup>. Die Schmelzenthalpie wurde nach der DSC-Methode (Flächeneichung mit Indium) bestimmt zu ΔH<sub>m</sub> = 5.33 kcal · mol<sup>-1</sup>. Nach Addition der aus Inkrementen<sup>23)</sup> berechneten Verdampfungsenthalpie (ΔH<sub>v</sub> = 21.04 kcal · mol<sup>-1</sup>) ergab sich ein mit der experimentellen Bestimmung nahezu übereinstimmender Wert von ΔH<sub>sub</sub>.

*Kraftfeldrechnungen*: Die Berechnungen wurden mit dem MM2-Kraftfeld von Allinger<sup>13)</sup> durchgeführt. Ausgehend von der Struktur von Hexacyclopropylethan wurde durch Streichen geeigneter Koordinaten Tetracyclopropylethan erzeugt und dessen Struktur minimiert. Durch einfache trigonometrische Rechnung ergaben sich die Roh-Koordinaten der Cyangruppen.

Tab. 4. Resultate der Verbrennungsexperimente von 5<sup>a)</sup>

Messung	1	2	3	4	5
$m'$ (Subst.)/g <sup>b)</sup>	0.218613	0.221341	0.206791	0.216582	0.073116
$m''$ (Öl)/g <sup>b)</sup>	0.011734	0.025982	0.019972	0.021131	—
$m'''$ (Faden)/g <sup>b)</sup>	0.000321	0.000403	0.000427	0.000405	0.000385
$\Delta t_c$ /K <sup>c)</sup>	0.99543	1.07839	0.98641	1.03402	2.18119
$\epsilon$ (calor)( $-\Delta t_c$ )/cal	2212.97	2397.39	2192.91	2298.76	697.02
$\epsilon$ (cont)( $-\Delta t_c$ )/cal <sup>d)</sup>	3.56	3.87	3.53	3.70	1.37
$\Delta E$ (korr.)/cal <sup>e)</sup>	0.95	1.01	0.93	0.97	0.35
$-m''\Delta u_c^0$ (Öl)/cal	128.79	285.15	219.20	231.91	—
$-m''' \Delta u_c^0$ (Faden)/cal	1.30	1.63	1.73	1.64	1.56
$\Delta u_c^0$ (Subst.)/cal·g <sup>-1</sup>	-9520.3	-9524.9	-9528.4	-9526.9	-9507.1
$\Delta H_f^0$ (c)/kcal·mol <sup>-1</sup>	102.45	103.55	104.39	104.03	99.28

Messung	6	7	8	9	10
$m'$ (Subst.)/g <sup>b)</sup>	0.062626	0.067257	0.060757	0.069600	0.062253
$m''$ (Öl)/g <sup>b)</sup>	—	—	—	—	—
$m'''$ (Faden)/g <sup>b)</sup>	0.000430	0.000363	0.000301	0.000453	0.000515
$\Delta t_c$ /K <sup>c)</sup>	1.87011	2.00656	1.81627	2.07901	1.86125
$\epsilon$ (calor)( $-\Delta t_c$ )/cal	597.61	641.21	580.41	664.37	594.78
$\epsilon$ (cont)( $-\Delta t_c$ )/cal <sup>d)</sup>	1.16	1.25	1.13	1.30	1.16
$\Delta E$ (korr.)/cal <sup>e)</sup>	0.30	0.32	0.29	0.33	0.29
$-m''\Delta u_c^0$ (Öl)/cal	—	—	—	—	—
$-m''' \Delta u_c^0$ (Faden)/cal	1.74	1.47	1.22	1.84	2.09
$\Delta u_c^0$ (Subst.)/cal·g <sup>-1</sup>	-9511.5	-9508.0	-9528.2	-9512.2	-9515.9
$\Delta H_f^0$ (c)/kcal·mol <sup>-1</sup>	100.34	99.49	104.35	100.49	101.39
					Mittel: -9518.3 ± 2.7 <sup>f)</sup> 102.0 ± 0.6

a) Bezeichnung der Größen s. Lit.<sup>25)</sup>; Messung 1–4: Makro-Kalorimeter<sup>10,22)</sup> [ $V$  (Bombe) = 0.3004 l,  $p'$ (gas) = 30 at,  $m_i$ (H<sub>2</sub>O) = 0.98 g,  $E_{\text{zünd}}$  = 0.52 cal], Messung 5–10: Mikro-Kalorimeter<sup>8)</sup> [ $V$  (Bombe) = 0.0445 l,  $p'$ (gas) = 30 at,  $m_i$ (H<sub>2</sub>O) = 0.22 g,  $E_{\text{zünd}}$  = 0.36 cal]. — b) Auftriebskorrektur vorgenommen. — c) Korrigierte Temperaturerhöhung des Kalorimeters:  $\Delta t = t^f - t^i - \Delta t_{\text{korr.}}$ . — d)  $\epsilon$ (cont)( $-\Delta t$ ) =  $\epsilon^i$ (cont) ( $t_i - t_h$ ) +  $\epsilon^f$ (cont) ( $t_h - t_f + \Delta t_{\text{korr.}}$ )<sup>25)</sup>. — e) Korrektur auf Standardbedingungen<sup>10,25)</sup>. — f) Entspricht 0.028 %.

Die Bildungsenthalpien  $\Delta H_f^0$ (g, 25 °C) der *gauche*- und *anti*-Konformation ergaben sich nach dem üblichen Verfahren<sup>13,24)</sup> als Summe der sterischen Energie SE, der Basiswerte für Alkylgruppen (BW Alkyl)<sup>13,24)</sup>, des Terms für Translation und Rotation des Moleküls (T/R = 2.4 kcal·mol<sup>-1</sup>) und der entsprechenden Zahl  $n$  Korrekturterme ROT (= 0.36 kcal·mol<sup>-1</sup>) für die behinderte Rotation um nichtterminale C–C-Bindungen (hier:  $n = 5$ )

$$\Delta H_f^0(\text{g}, 25^\circ\text{C}) = \text{SE} + \text{BW}_{\text{Alkyl}} + \text{BW}_{\text{CN}} + \text{T/R} + n \text{ ROT}$$

Die Ableitung der Basiswerte für Nitrilgruppen ( $BW_{CN} = 30.24 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ ) wurde früher<sup>6)</sup> beschrieben. Zur Berechnung von Spannungsenthalpien  $H_C$  wurde aus den single-conformation-Inkrementen von *v. R. Schleyer*<sup>11)</sup> ein spannungsfreier Referenzwert der Bildungsenthalpie ( $\Delta H_f^N$ ) berechnet; der Beitrag einer Nitrilgruppe zu  $\Delta H_f^N$  ergab sich in bereits beschriebener Weise<sup>6)</sup> zu  $28.8 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

- 1) 5. Mitteil.: *M. Zamkanej, J. H. Kaiser, H. Birkhofer, H.-D. Beckhaus* und *C. Rüchardt*, Chem. Ber. **116**, 3216 (1983).
- 2) *C. Rüchardt* und *H.-D. Beckhaus*, Angew. Chem. **92**, 417 (1980); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **19**, 429 (1980).
- 3) *G. Hellmann, S. Hellmann, H.-D. Beckhaus* und *C. Rüchardt*, Chem. Ber. **115**, 3364 (1982).
- 4) *S. Hellmann, H.-D. Beckhaus* und *C. Rüchardt*, Chem. Ber. **116**, 2238 (1983).
- 5) *G. Kratt, H.-D. Beckhaus* und *C. Rüchardt*, Chem. Ber., im Druck.
- 6) *W. Barbe, H.-D. Beckhaus* und *C. Rüchardt*, Chem. Ber. **116**, 1042 (1983).
- 7) *H. Birkhofer, H.-D. Beckhaus* und *C. Rüchardt*, Tetrahedron Lett. **24**, 185 (1983).
- 8) *W. Bernlöhr, H.-D. Beckhaus, K. Peters, H.-G. v. Schnering* und *C. Rüchardt*, Chem. Ber. **117**, 1013 (1984), vorstehend.
- 9) Die Verbindung wurde ohne Angabe von Details erstmals von *J. C. Martin, J. E. Schultz* und *J. W. Timberlake*, Tetrahedron Lett. **1967**, 4629, erwähnt.
- 10) *G. Kratt, H.-D. Beckhaus, W. Bernlöhr* und *C. Rüchardt*, Thermochim. Acta **62**, 279 (1983).
- 11) Berechnet mit den Inkrementen von *P. v. R. Schleyer, J. E. Williams* und *K. R. Blanchard*, J. Am. Chem. Soc. **92**, 2377 (1970).
- 12) *J. W. Knowlton* und *F. D. Rossini*, J. Res. Natl. Bur. Stand. **43**, 113 (1949), unter Verwendung von  $\Delta H_f^N$  nach Lit.<sup>11)</sup>
- 13) *N. L. Allinger* und *Y. H. Yuh*, QCPE-Programm Nr. 395 (1980).
- 14) *D. Griller* und *K. U. Ingold*, Acc. Chem. Res. **13**, 317 (1980); *J. Wilt* in Free Radicals, Vol. I, Kap. 8 (*J. K. Kochi* Herausg.), J. Wiley, New York 1973.
- 15) *R. Winiker, H.-D. Beckhaus* und *C. Rüchardt*, Chem. Ber. **113**, 3456 (1980).
- 16) Die Basisdaten der MM2-Rechnung sind beim Fachinformationszentrum Energie, Physik und Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter der Nr. 10005 hinterlegt.
- 17) *W. Barbe, H.-D. Beckhaus, H. J. Lindner* und *C. Rüchardt*, Chem. Ber. **116**, 1017 (1983).
- 18) *O. E. Curtiss jr., J. M. Sandri, R. E. Crocker* und *H. Hart*, Org. Synth. **IV**, 278 (1963).
- 19) *H. Hart* und *J. E. Curtiss*, J. Am. Chem. Soc. **78**, 112 (1956).
- 20) 20a) *O. Nuyken, J. Gerum* und *R. Steinhausen*, Makromol. Chem. **180**, 1497 (1979). – 20b) *D. Braun, W. Brendlein* und *F. Quella*, Monatsch. Chem. **110**, 699 (1979). – 20c) *C. Filliatre, B. Maillard* und *J. J. Villenave*, Thermochim. Acta **43**, 339 (1981), und zit. Lit.
- 21) *S. Sunner*, Basic Principles of Combustion Calorimetry, in Combustion Calorimetry, Experimental Chemical Thermodynamics and Thermochemistry (Hrsg. *S. Sunner* und *M. Mansson*), S. 13, Pergamon Press, Oxford, New York, Toronto, Sydney, Paris, Frankfurt 1979.
- 22) *H.-D. Beckhaus, G. Kratt, K. Lay, J. Geiselman, C. Rüchardt, B. Kitschke* und *H. J. Lindner*, Chem. Ber. **113**, 3441 (1980).
- 23) *M. Ducros, J. F. Gruson* und *H. Sannier*, Thermochim. Acta **36**, 39 (1980); der angegebene Korrekturfaktor  $\gamma_3$  liefert nur einen verschwindend kleinen Beitrag zu  $\Delta H_v$  von 5; deshalb wurde auf ihn verzichtet.
- 24) *N. L. Allinger*, J. Am. Chem. Soc. **99**, 8127 (1977).
- 25) *W. N. Hubbard, D. W. Scott* und *G. Waddington*, Standard States and Correction for Combustion in a Bomb at Constant Volume, in Experimental Thermochemistry, Hrsg. *F. D. Rossini*, S. 75, Interscience Publishers, New York 1956.