

Geminal Substituenteneffekte, 4¹⁾

Abhängigkeit des inversen anomeren Effektes geminaler Nitril-Gruppen von der Struktur

Hans-Dieter Beckhaus, Barbara Dogan, Joachim Pakusch, Sergej Verevkin und Christoph Rüchardt*

Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität Freiburg,
Albertstraße 21, D-7800 Freiburg

Eingegangen am 29. März 1990

Key Words: Heats of combustion / Heats of sublimation / Standard heats of formation, group increments of

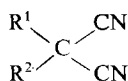
Geminal Substituent Effects, 4¹⁾. – The Dependence of the Inverse Anomeric Effect of Geminal Cyano Groups on the Structure

The heats of combustion and the heats of sublimation of malodinitrile (**1a**), α -alkyl- (**1b,c**) and α,α -dialkylmalodinitriles (**1d-f**) have been determined. From the obtained standard heats of formation group increments for $\text{CH}_2[(\text{CN})_2]$, $\text{CH}[(\text{CN})_2, \text{C}]$ and $\text{C}[(\text{CN})_2, \text{C}_2]$ groups are deduced. The com-

parison of their values with the corresponding increments for monocyno alkanes reveals a synergetic destabilisation by two geminal cyano substituents of 11.5, 9.0, and 6.6 kcal/mol, respectively. Thus, this inverse anomeric effect decreases by increasing alkyl substitution.

In den vorangehenden Arbeiten haben wir gezeigt^{1,2)}, daß elektronenziehende Substituenten auf ein tetrakoordiniertes Kohlenstoff-Atom einen destabilisierenden Einfluß haben können. Analog dem literaturbekannten stabilisierenden anomeren Effekt in Acetalen^{3,4)} haben wir in geminalen Dinitro- und Dialkoxycarbonyl-Verbindungen eine über das Additive hinausgehende Destabilisierung festgestellt, die wir als „inversen anomeren Effekt“ bezeichnen. Die synergetische Destabilisierung²⁾ durch zwei Nitro-Gruppen war mit ca. 14 kcal/mol^{2a)} stärker als die von Nitro- und Nitril-Gruppe (8 kcal/mol)^{2a)}, und die von zwei Alkyloxycarbonyl-Gruppen in Malonestern (ca. 3 kcal/mol)¹⁾ fällt noch geringer aus (vgl. Lit.^{2b)}).

Es stellt sich nun die Frage, ob das Ausmaß des „inversen anomeren Effekts“ außer von der Akzeptorstärke der Substituenten auch vom Substitutionsgrad des zentralen C-Atoms abhängig ist. Wir untersuchten daher in der vorliegenden Arbeit den Einfluß geminaler Nitril-Gruppen auf den Grundzustand verschieden substituierter Malodinitrile **1a-f**.



| | R ¹ | R ² |
|-----------|-------------------------------|--|
| 1a | H | H |
| 1b | H | C(CH ₃) ₃ |
| 1c | H | <i>n</i> -C ₅ H ₁₁ |
| 1d | CH ₃ | CH ₃ |
| 1e | CH ₃ | C(CH ₃) ₂ CH(CH ₃) ₂ |
| 1f | C ₂ H ₅ | C(CH ₃) ₂ (C ₂ H ₅) |

Die Ermittlung des „inversen anomeren Effekts“, d. h. der synergetischen Destabilisierungsenergie, erfolgt, wie

beschrieben^{1,2,4)}, über Inkrementierung der Bildungsenthalpie in einzelne Gruppen. Der anschließende Vergleich der Gruppeninkremente unterschiedlich alkylierter disubstituierter Kohlenstoff-Atome mit denen der monosubstituierten und unsubstituierten alkylierten Kohlenstoff-Atome liefert die Größe des destabilisierenden Effekts an unterschiedlich alkylierten zentralen Kohlenstoff-Atomen.

Die Verbindungen **1a-f** wurden, soweit erforderlich, nach Literaturvorschriften synthetisiert und mit Hilfe von Destillation, Kristallisation und/oder Sublimation auf >99.99% gereinigt.

Die Standardbildungsenthalpien $\Delta H_f^\circ(\text{g})$ wurden aus den Verbrennungsenthalpien $\Delta H_c^\circ(\text{l,c})$ und den Verdampfungs- oder Sublimationsenthalpien ΔH_v bzw. ΔH_{sub} erhalten (s. Tab. 1, 4–9, 11).

Mit Hilfe der schon bekannten Inkremente für Alkane (s. Tab. 2, Spalte 1) wurden die übrigen Inkremente nach der Methode des kleinsten Fehlerquadrats ermittelt. Zuerst wurden aus den literaturbekannten $\Delta H_f^\circ(\text{g})$ -Werten von Alkylnitrilen^{5a)} die Inkremente für die Nitril-Gruppe $\text{CN}[\text{C}]$ (s. Tab. 2, Fußnote c) und für die Kohlenstoff-Gruppen mit einer Nitril-Gruppe als Substituent $\text{CH}_2[(\text{CN}), \text{C}]$, $\text{CH}[(\text{CN}), \text{C}_2]$ und $\text{C}[(\text{CN}), \text{C}_3]$ ermittelt. Dabei wurde der Wert für die Nitril-Methyl-Gruppe dem Wert der Alkan-Methyl-Gruppe gleichgesetzt, d. h. $\Delta H_f^\circ(\text{g})$ von $\text{CH}_3[(\text{CN})] \equiv \Delta H_f^\circ(\text{g})$ von $\text{CH}_3[\text{C}]$ (Tab. 2, Spalte 2). Anschließend wurden die Inkremente der Alkyl-Gruppen, die mit zwei Cyan-Gruppen verbunden sind (Tab. 2, Spalte 3), aus den Bildungsenthalpien der Malodinitrile **1a-f** errechnet (s. Tab. 1). Die Spannungsenthalpien der stärker verzweigten Vertreter **1e** und **1f** wurden bei der Inkrementierung berücksichtigt. Sie wurden aus den mit MM2-Berechnungen ermittelten Spannungsenthalpien der entsprechenden unsubstituierten Alkane (Ersatz von CN durch H) ermittelt

und gleichgesetzt. Die Güte der Anpassung erkennt man an den Differenzen $\Delta\Delta H$ (s. Tab. 1) zwischen Experiment $[(\Delta H_f^\circ(g))]$ und Rechenwert $\zeta\Delta H_f^\circ(\text{ber.})$, d. h. der Summe der Inkremente zuzüglich der Spannungsenthalpie (Tab. 1, Fußnote f). Die etwas größeren Abweichungen für die quaternären Dinitrile **1d–f** (± 2.3 kcal/mol) gegenüber den tertiären Dinitrilen **1b, c** (± 1.1 kcal/mol) kann auf der vereinfachten Abschätzung der Spannungsenthalpien für **1d–f** beruhen.

Die Inkremente $\Delta H_{\text{nitri}}l$ für primäre, sekundäre und tertiäre α -C-Atome in Nitrilen sind größer als für unsubstituierte Alkyl-Gruppen (ΔH_{alkyl}), die in Dinitrilen ($\Delta H_{\text{dinitri}}l$) größer als für Nitrile; der destabilisierende Effekt zeichnet sich so ab. Er entspricht der Differenz $\Delta H_{\text{nitri}}l - \Delta H_{\text{alkyl}}$ (Tab. 3, Spalte 4) und $\Delta H_{\text{dinitri}}l - \Delta H_{\text{nitri}}l$ (Tab. 3, Spalte 5). In Carbonsäurenitrilen ist der Effekt der Cyan-Gruppe für alle Gruppen ähnlich ($\Delta H_{\text{nitri}}l - \Delta H_{\text{alkyl}} = 2.1 - 4.0$ kcal/mol), in Malodinitrilen stellt man dagegen eine Abhängigkeit der Destabilisierung vom Substitutionsgrad des Kohlenstoff-Atoms fest ($\Delta H_{\text{dinitri}}l - \Delta H_{\text{nitri}}l = 10.6 - 14.7$ kcal/mol).

Die zusätzliche Destabilisierung $\Delta\Delta H_{\text{gem}}$, die durch die Einführung der zweiten Nitril-Gruppe im Vergleich zur ersten entsteht, entspricht der Differenz der Werte in Spalte 5 und 4 (Tab. 3, Spalte 6). Der „inverse anomere Effekt“ ist im unsubstituierten Malodinitril am größten (11.5 kcal/mol), Substitution mit einer Alkyl-Gruppe reduziert den Effekt um 2.5 kcal/mol, weitere Substitution um 2.4 kcal/mol auf nur noch 6.6 kcal/mol.

Bei Betrachtung von geminalen Substitutionseffekten ist die Substitution am zentralen Kohlenstoff-Atom demnach entscheidend. Die anomere Stabilisierung durch elektronenreiche Substituenten, wie in Acetalen, wird bei höherer Alkyl-Substitution verstärkt⁴⁾, die „inverse anomere“ Destabilisierung durch Alkyl-Substituenten hingegen geschwächt.

Offensichtlich ist aber das Ausmaß der Destabilisierung für diesen Alkyl-Effekt verantwortlich. Die Malonsäurediester mit kleinem „inversen anomeren Effekt“¹⁾ von ca. 3 kcal/mol zeigen nur eine kaum merkliche, die Malodinitrile hingegen mit stärkeren Akzeptorgruppen und großem „inversen anomeren Effekt“ eine starke Strukturabhängigkeit.

Untersuchungen für weitere Substituenten werden fortgesetzt. Insbesondere soll auch die Frage eventueller synergistischer Wechselwirkungen in gemischt substituierten Verbindungen geklärt werden.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für finanzielle Unterstützung. S. V. dankt dem DAAD für ein Austauschstipendium und Prof. Alexander M. Rozhnov (Kuibyschew) für die großzügige Förderung.

Experimenteller Teil

Für die spektroskopischen Messungen wurden folgende Geräte eingesetzt: IR-Spektrometer 421, Fa. Perkin-Elmer; ¹H-NMR-Spektrometer WM 250 (250 MHz), Fa. Bruker; Gaschromatographie: Fraktometer Wega 6000, Fa. Carlo Erba; DSC-Messungen: Kalorimeter DSC-2, Fa. Perkin-Elmer.

Malonsäuredinitril (1a): Fa. Janssen, Reinheit > 99%. Die Reinigung erfolgte destillativ im Wasserstrahlvakuum über eine innenverspiegelte Füllkörperkolonne (0.2 m). – Sdp. 125°C/35 Torr; Schmp. 36.4°C (Lit.⁶⁾ 32°C). – Reinheit > 99.99% (Gaschromatographie: Quarz-Kapillarsäule, OV17, 25 m, Injektortemperatur 230°C, Ofentemperatur 80°C, 12 min; 15°C/min auf 240°C, 10 min; Retentionszeit 9.6 min).

tert-Butylmalonsäuredinitril (1b): Die Synthese erfolgte nach Literaturvorschrift^{7,8)}. Die Reinigung erfolgte destillativ über eine 1.5 m lange Drehbandkolonne mit infrarotbeheizter Vorlage. – Sdp. 93°C/15 Torr (Lit.⁷⁾ 90–100°C/12 Torr), Schmp. 92.0°C. –

Tab. 1. Verbrennungsenthalpien ΔH_c° , Verdampfungs- und Sublimationsenthalpien ΔH_v bzw. ΔH_{sub} von **1a–f** und Rechenwerte aus Gruppeninkrementen $\Delta H_{f,\text{ber.}}$ [kcal/mol]^{a)}

| | ΔH_c° | ΔH_v ^{b)} ΔH_{sub} ^{c)} | $\Delta H_f^\circ(g)$ | $\Delta H_{f,\text{ber.}}$ ^{e, f)} | $\Delta\Delta H$ ^{g)} |
|-----------|--------------------|---|-----------------------|---|--------------------------------|
| 1a | -395.37 ± 0.05 | 18.73 ± 0.23 ^{c)} | 63.64 ± 0.24 | 63.64 | 0.00 |
| 1b | -1015.92 ± 0.17 | 14.30 ± 0.16 ^{c)} | 30.29 ± 0.23 | 31.43 | 1.14 |
| 1c | -1178.72 ± 0.12 | 16.02 ± 0.09 ^{b)} | 32.45 ± 0.15 | 31.31 | -1.14 |
| 1d | -707.51 ± 0.17 | 14.81 ± 0.17 ^{c)} | 47.12 ± 0.24 | 45.00 | -2.12 |
| 1e | -1491.16 ± 0.15 | 14.83 ± 0.17 ^{c)} | 18.96 ± 0.23 | 18.59 | -0.37 |
| 1f | -1483.45 ± 0.41 | 18.22 ± 0.18 ^{c, d)} | 14.64 ± 0.45 | 17.14 | 2.50 |

^{a)} Mit Standardabweichung des Mittelwertes von jeweils 5–8 Messungen. – ^{b)} Verdampfungsenthalpie ΔH_v . – ^{c)} Sublimationsenthalpie ΔH_{sub} . – ^{d)} Aus $\Delta H_v = 13.62 \pm 0.18$ und der Schmelzenthalpie $\Delta H_m(34.3^\circ\text{C}) = 4.6$. – ^{e)} Gruppeninkremente s. Tab. 2. – ^{f)} Zusätzliche Spannungen, die aus MM2-Berechnungen an Alkanen (Ersatz von CN durch H) ermittelt wurden, wurden berücksichtigt: in **1e** (6.2) und **1f** (2.8). – ^{g)} $\Delta\Delta H = \Delta H_{f,\text{ber.}} - \Delta H_f^\circ(g)$.

Tab. 2. Bildungsenthalpie-Inkrementen für Alkyl- (ΔH_{alkyl}), Cyan- (ΔH_{nitril}) und Dicyan-substituierte Kohlenstoff-Atome ($\Delta H_{\text{dinitril}}^{\text{a)}$) [kcal/mol]

| Spalte | ΔH_{alkyl} 1 | ΔH_{nitril} 2 c) | $\Delta H_{\text{dinitril}}$ 3 d) |
|---------------------------|--------------------------------|--|---|
| $\text{CH}_3[\text{C}]$ | -10.05 | $\text{CH}_3[\text{CN}]$ = -10.05 | |
| $\text{CH}_2[\text{C}_2]$ | -5.13 | $\text{CH}_2[\text{CN}, \text{C}]$ -1.93 | $\text{CH}_2[(\text{CN})_2]$ 12.80 |
| $\text{CH}[\text{C}_3]$ | -2.16 | $\text{CH}[\text{CN}, \text{C}_2]$ -0.06 | $\text{CH}[(\text{CN})_2, \text{C}]$ 11.04 |
| $\text{C}[\text{C}_4]$ | -0.30 | $\text{C}[\text{CN}, \text{C}_3]$ +3.66 | $\text{C}[(\text{CN})_2, \text{C}_2]$ 14.26 |

^{a)} Nachbaratome in eckigen Klammern. — ^{b)} Schleyers Inkrementen für Alkyl-Gruppen^{b)}. — ^{c)} Aus Alkylnitrilen mit $\text{CN}[\text{C}] = 25.42$. — ^{d)} Aus den Malodinitrilen **1a–f**.

Tab. 3. Destabilisierung $\Delta\Delta H_{\text{gem}}$ von Malodinitrilen aus der Differenz von Gruppeninkrementen (Tab. 2) [kcal/mol]

| Spalte | $\Delta H_{\text{nitril}}^{\text{a)}$ - $\Delta H_{\text{alkyl}}^{\text{d)}$ | $\Delta H_{\text{dinitril}}^{\text{b)}$ - $\Delta H_{\text{nitril}}^{\text{a)}$ | $\Delta\Delta H_{\text{gem}}^{\text{e)}$ |
|--|---|--|--|
| | 4 | 5 | 6 |
| $\text{CH}_2[(\text{CN})_x, \text{C}_2 - x]$ | 3.2 | 14.7 | 11.5 |
| $\text{CH}[(\text{CN})_x, \text{C}_3 - x]$ | 2.1 | 11.1 | 9.0 |
| $\text{C}[(\text{CN})_x, \text{C}_4 - x]$ | 4.0 | 10.6 | 6.6 |

^{a)} Zahl der benachbarten Nitril-Gruppen, $x = 1$. — ^{b)} Zahl der benachbarten Nitrilgruppen, $x = 2$. — ^{c)} Zahl der benachbarten Nitril-Gruppen, $x = 3$. — ^{d)} Zahl der benachbarten Nitril-Gruppen, $x = 0$. — ^{e)} Differenz der Spalten 5 und 4.

Reinheit > 99.99% (Gaschromatographie: Quarz-Kapillarsäule, OV17, 25 m; Injektortemperatur 230°C, Ofentemperatur 100°C, 10 min; 15°C/min auf 220°C, 10 min; Retentionszeit 6.1 min).

n-Pentylmalonsäuredinitril (**1c**): Die Alkylierung von **1a** erfolgte analog der beschriebenen Dimethylierung zu **1d** nach Lit.⁹⁾: 14.9 g (0.621 mol) Natriumhydrid in 100 ml Dimethylsulfoxid wurden unter Stickstoff mit 41.0 g (0.621 mol) Malonsäuredinitril in 100 ml Dimethylsulfoxid langsam unter Einhaltung einer Temperatur von 20°C versetzt und 30 min gerührt. Anschließend wurden 93.8 g (0.621 mol) *n*-Pentylbromid zugetropft, die Reaktionsmischung wird mit 200 ml absol. Benzol verdünnt und nach 15stdg. Rühren bei 20°C mit Wasser versetzt. Die Aufarbeitung erfolgte wie üblich; Ausb. 57.9 g Rohprodukt. Zusammensetzung laut Gaschromatogramm [Quarz-Kapillarsäule, OV17, 25 m; Injektortemperatur 230°C, Ofentemperatur 120°C, 12 min; 15°C/min auf 220°C; Retentionszeit **1c**: 11.3 min; Di(*n*-pentyl)malonsäuredinitril 13.9 min]: 76% **1c** (44.0 g, 52%); 23% Di(*n*-pentyl)malonsäuredinitril (13.3 g, 10%). Die Reinigung erfolgte destillativ über eine 1.5 m lange Drehbandkolonne. — Sdp. 126°C/16 Torr, Reinheit > 99.99% (Gaschromatographie: Quarz-Kapillarsäule, OV17, 25 m; Injektortemperatur: 230°C; Ofentemperatur 120°C, 12 min; 15°C/min auf 220°C; Retentionszeit 11.3 min). — IR (Film): $\tilde{\nu} = 2260 \text{ cm}^{-1}$ (CN). — ¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 0.87\text{--}0.97$ (m, 3H, CH₃), 1.27–1.44 (m, 4H, 4/5-CH₂), 1.55–1.71 (m, 2H, 3-CH₂), 1.97–2.10 (m, 2H, 2-CH₂), 3.72 (t, $J = 7.00 \text{ Hz}$, 1H, CH).

$\text{C}_8\text{H}_{12}\text{N}_2$ (136.2) Ber. C 70.95 H 8.88 N 20.57
Gef. C 69.40 H 8.68 N 20.40

Dimethylmalonsäuredinitril (**1d**): Die Synthese erfolgte nach Literaturvorschrift⁹⁾. Die Substanz wurde dreimal bei –70°C aus Toluol umkristallisiert und anschließend bei 0.4 Torr an einen auf 0°C gekühlten Kühlfinger sublimiert; Schmp. 33.9°C; Reinheit

Tab. 4. Meßergebnisse der Verbrennung von Malonsäuredinitril (**1a**)

| | Versuchsnummer | | | | |
|---|----------------|----------|----------|----------|----------|
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
| $m(\mathbf{1a})$ [g] ^{a)} | 0.674021 | 0.479165 | 0.481717 | 0.483209 | 0.482078 |
| m_{Faden} [g] ^{a)} | 0.001042 | 0.001063 | 0.001007 | 0.000968 | 0.001115 |
| ΔT_{C} [K] ^{b)} | 0.67744 | 0.48211 | 0.48448 | 0.48593 | 0.48510 |
| $\epsilon_{\text{calor}}(-\Delta T_{\text{C}})$ [cal] ^{c)} | -4058.59 | -2888.34 | -2902.55 | -2911.28 | -2906.30 |
| $\epsilon_{\text{cont}}(-\Delta T_{\text{C}})$ [cal] ^{c)} | -2.25 | -1.56 | -1.57 | -1.58 | -1.58 |
| $\Delta E_{\text{Zers.}}(\text{HNO}_x)$ [cal] ^{d)} | 17.00 | 12.36 | 12.38 | 12.52 | 12.53 |
| ΔE_{Korr} [cal] ^{d)} | 3.20 | 2.22 | 2.23 | 2.24 | 2.24 |
| $-m_{\text{Faden}}\Delta u_{\text{C}}$ [cal] ^{d)} | 4.22 | 4.30 | 4.08 | 3.92 | 4.51 |
| $\Delta u_{\text{C}}(\mathbf{1a})$ [cal/g] | -5988.0 | -5991.0 | -5989.1 | -5988.8 | -5991.2 |
| $\Delta H_{\text{C}}(\mathbf{1a})$ [kcal/mol] ^{e)} | -395.27 | -395.46 | -395.34 | -395.32 | -395.48 |
| $\Delta H_{\text{f}}(\mathbf{1a})$ [kcal/mol] ^{e)} | 44.80 | 45.00 | 44.88 | 44.85 | 45.01 |

^{a)} m : eingewogene und auftriebskorrigierte Mengen. — ^{b)} $\Delta T_{\text{C}} = T^{\text{f}} - T^{\text{i}} + \Delta T_{\text{Korr}}$; $T_{\text{h}} = 25^\circ\text{C}$; $V_{\text{Bombe}} = 0.2664 \text{ l}$; $p_{\text{Gas}}^{\text{i}} = 30.00 \text{ atm}$ (30.40 bar); $m_{\text{Wasser}} = 0.78 \text{ g}$; $E_{\text{Zünd}} = 0.35 \text{ cal}$; $T_{\text{i}} = 24.52\text{--}24.55^\circ\text{C}$; $m_{\text{Platin}} = 12.185 \text{ g}$. — ^{c)} $\epsilon_{\text{calor}} = 5991.09 \pm 0.44 \text{ cal/K}$ ($\pm 0.0074\%$) aus Eichmessungen mit Benzoesäure. — $\epsilon_{\text{cont}}(-\Delta T_{\text{C}}) = \epsilon_{\text{cont}}(T^{\text{i}} - 25^\circ\text{C}) + \epsilon_{\text{cont}}(25^\circ\text{C} - T^{\text{f}} + \Delta T_{\text{Korr}})$. — ^{d)} $\Delta E_{\text{Zers.}}(\text{HNO}_x)$: Wärmekorrektur aufgrund der Bildung von Salpetersäure und salpêtriger Säure; ΔE_{Korr} : Summe der Posten 81–85, 87–90, 93 und 94 in Lit.⁸⁾; $-m_{\text{Hilfsm.}}\Delta u_{\text{C}}$: Wärmetönung bei der Verbrennung des Hilfsmittels. — ^{e)} Mittelwerte aus fünf Messungen: $\Delta H_{\text{C}}(\mathbf{1a}) = -395.37 \text{ kcal/mol} \pm 0.050$ (0.013%); $\Delta H_{\text{f}}(\mathbf{1a}) = 44.91 \text{ kcal/mol} \pm 0.05$.

Tab. 5. Meßergebnisse der Verbrennung von *tert*-Butylmalonsäuredinitril (**1b**)

| | Versuchsnummer | | | | |
|--|----------------|----------|----------|----------|----------|
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
| $m(\mathbf{1b})$ [g] ^{a)} | 0.391080 | 0.361630 | 0.359687 | 0.378277 | 0.397432 |
| m_{Faden} [g] ^{a)} | 0.000951 | 0.001072 | 0.001066 | 0.001127 | 0.001059 |
| ΔT_c [K] ^{b)} | 0.54436 | 0.50362 | 0.50070 | 0.52701 | 0.55344 |
| $\epsilon_{\text{calor}}(-\Delta T_c)$ [cal] ^{c)} | -3261.28 | -3017.25 | -2999.75 | -3157.37 | -3315.69 |
| $\epsilon_{\text{cont}}(-\Delta T_c)$ [cal] ^{c)} | -1.75 | -1.62 | -1.61 | -1.70 | -1.79 |
| $\Delta E_{\text{Zers. (HNO}_x)}$ [cal] ^{d)} | 8.54 | 7.67 | 8.10 | 8.35 | 8.64 |
| ΔE_{Korr} [cal] ^{d)} | 1.53 | 1.41 | 1.40 | 1.48 | 1.56 |
| $-m_{\text{Faden}}\Delta u_c$ [cal] ^{d)} | 3.85 | 4.34 | 4.32 | 4.56 | 4.29 |
| $\Delta u_c(\mathbf{1b})$ [cal/g] | -8307.1 | -8309.9 | -8305.0 | -8312.2 | -8310.0 |
| $\Delta H_c(\mathbf{1b})$ [kcal/mol] ^{e)} | -1015.72 | -1016.05 | -1015.45 | -1016.34 | -1016.06 |
| $\Delta H_f(\mathbf{1b})$ [kcal/mol] ^{e)} | 15.79 | 16.12 | 15.52 | 16.40 | 16.13 |

a)-d) s. Fußnoten Tab. 4. — e) Mittelwerte aus fünf Messungen: $\Delta H_c(\mathbf{1b}) = -1015.92$ kcal/mol ± 0.17 ($\pm 0.017\%$); $\Delta H_f(\mathbf{1b}) = 15.99$ kcal/mol ± 0.17 .

Tab. 6. Meßergebnisse der Verbrennung von *n*-Pentylmalonsäuredinitril (**1c**)

| | Versuchsnummer | | | | |
|--|----------------|----------|----------|----------|----------|
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
| $m(\mathbf{1c})$ [g] ^{a)} | 0.360988 | 0.393781 | 0.339093 | 0.338393 | 0.342714 |
| m_{Mylar} [g] ^{a)} | 0.027355 | 0.032396 | 0.028790 | 0.029663 | 0.028661 |
| m_{Faden} [g] ^{a)} | 0.000898 | 0.001066 | 0.000991 | 0.001039 | 0.000994 |
| ΔT_c [K] ^{b)} | 0.54782 | 0.59994 | 0.51765 | 0.51742 | 0.52261 |
| $\epsilon_{\text{calor}}(-\Delta T_c)$ [cal] ^{c)} | -3282.05 | -3594.27 | -3101.29 | -3099.89 | -3131.02 |
| $\epsilon_{\text{cont}}(-\Delta T_c)$ [cal] ^{c)} | -1.81 | -1.98 | -1.69 | -1.69 | -1.71 |
| $\Delta E_{\text{Zers. (HNO}_x)}$ [cal] ^{d)} | 7.88 | 8.60 | 7.32 | 7.35 | 7.44 |
| ΔE_{Korr} [cal] ^{d)} | 1.44 | 1.60 | 1.36 | 1.36 | 1.37 |
| $-m_{\text{Mylar}}\Delta u_c$ [cal] ^{d)} | 149.53 | 177.09 | 157.38 | 162.15 | 156.67 |
| $-m_{\text{Faden}}\Delta u_c$ [cal] ^{d)} | 3.64 | 4.32 | 4.01 | 4.21 | 4.02 |
| $\Delta u_c(\mathbf{1c})$ [cal/g] | -8645.8 | -8645.2 | -8648.2 | -8647.2 | -8645.3 |
| $\Delta H_c(\mathbf{1c})$ [kcal/mol] ^{e)} | -1178.64 | -1178.57 | -1178.98 | -1178.84 | -1178.58 |
| $\Delta H_f(\mathbf{1c})$ [kcal/mol] ^{e)} | 16.35 | 16.27 | 16.69 | 16.55 | 16.29 |

a)-d) s. Fußnoten Tab. 4. — e) Mittelwerte aus fünf Messungen: $\Delta H_c(\mathbf{1c}) = -1178.72$ kcal/mol ± 0.12 ($\pm 0.010\%$); $\Delta H_f(\mathbf{1c}) = 16.43$ kcal/mol ± 0.12 .

> 99.99% (Gaschromatographie: Quarz-Kapillarsäule, OV17, 25 m; Injektortemperatur 230°C, Ofentemperatur 90°C, 10 min; 10°C/min auf 220°C, 10 min; Retentionszeit 3.3 min).

Methyl(1,1,2-trimethylpropyl)malonsäuredinitril (1e): Die Synthese erfolgte nach Literaturvorschrift⁷⁾. Die Reinigung erfolgte durch Tieftemperaturkristallisation aus absol. Methanol bei -70°C und anschließende Destillation über eine 1.5 m lange Dreh-

bandkolonne mit infrarotbeheizter Vorlage; Schmp. 64.3°C, Reinheit > 99.99% (Gaschromatographie: Quarz-Kapillarsäule, OV17, 25 m; Injektortemperatur 230°C; Ofentemperatur 100°C, 15 min; 15°C/min auf 240°C, 10 min; Retentionszeit 16.9 min).

Ethyl(1,1-dimethylpropyl)malonsäuredinitril (1f): Die Synthese erfolgte nach Literaturvorschrift⁷⁾. Die Reinigung erfolgte durch dreimaliges Umkristallisieren aus absol. *n*-Pentan und nachfolgende

Sublimation bei 20 Torr und Raumtemperatur an einen auf 0°C gekühlten Finger; Reinheit > 99.99% (Gaschromatographie: Quarz-Kapillarsäule, OV17, 25 m; Injektortemperatur 230°C; Ofentemperatur 120°C, 12 min; 25°C/min auf 220°C, 10 min; Retentionszeit 14.8 min).

Thermochemische Messungen. — *Verbrennungsenthalpien:* Die Messungen der Verbrennungsenthalpien für **1a–c,e** erfolgten in

einem isoperibolen Kalorimeter mit gerührtem Wasserbad¹⁰. Die Kalibrierung erfolgte mit Benzoesäure [National Bureau of Standards, SRM 39i, $\epsilon = 5978.45 \pm 0.92 \text{ cal K}^{-1}$ (0.015%)]. Pro Verbrennung wurden ca. 300–500 mg Substanz benötigt. **1d** und **f** wurden in dem schon beschriebenen aneroiden Mikrokalorimeter [$\epsilon = 335.531 \pm 0.053 \text{ cal} \cdot \text{K}^{-1}$ ($\pm 0.016\%$)¹¹] verbrannt, der Substanzbedarf lag hier bei ca. 50 mg. Die kristallinen Verbindungen

Tab. 7. Meßergebnisse der Verbrennung von Dimethylmalonsäuredinitril (**1d**)

| | Versuchsnummer | | | | | |
|--|----------------|----------|----------|----------|----------|----------|
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
| $m(\mathbf{1d})$ [g] ^{a)} | 0.053702 | 0.052384 | 0.053541 | 0.054884 | 0.061072 | 0.050706 |
| m_{Mylar} [g] ^{a)} | 0.011755 | 0.011746 | 0.011648 | 0.011717 | 0.011623 | 0.011662 |
| m_{Faden} [g] ^{a)} | 0.000670 | 0.000555 | 0.000826 | 0.000740 | 0.000508 | 0.000620 |
| ΔT_c [K] ^{b)} | 1.40555 | 1.37328 | 1.40071 | 1.43132 | 1.56593 | 1.33521 |
| $\epsilon_{\text{calor}}(-\Delta T_c)$ [cal] ^{c)} | -471.61 | -460.78 | -469.98 | -480.25 | -525.42 | -448.00 |
| $\epsilon_{\text{cont}}(-\Delta T_c)$ [cal] ^{c)} | -0.92 | -0.90 | -0.92 | -0.94 | -1.03 | -0.87 |
| $\Delta E_{\text{Zers. (HNO}_x)}$ [cal] ^{d)} | 1.13 | 1.05 | 1.11 | 1.24 | 1.41 | 1.13 |
| ΔE_{Korr} [cal] ^{d)} | 0.30 | 0.29 | 0.30 | 0.30 | 0.33 | 0.28 |
| $-m_{\text{Mylar}} \Delta u_c$ [cal] ^{d)} | 64.17 | 63.98 | 63.58 | 63.96 | 63.44 | 63.66 |
| $-m_{\text{Faden}} \Delta u_c$ [cal] ^{d)} | 2.72 | 2.25 | 3.34 | 3.00 | 2.06 | 2.51 |
| $\Delta u_c(\mathbf{1d})$ [cal/g] | -7520.4 | -7516.6 | -7512.2 | -7512.7 | -7513.2 | -7512.6 |
| $\Delta H_c(\mathbf{1d})$ [kcal/mol] ^{e)} | -708.05 | -707.70 | -707.28 | -707.33 | -707.32 | -707.32 |
| $\Delta H_f(\mathbf{1d})$ [kcal/mol] ^{e)} | 32.85 | 32.50 | 32.08 | 32.13 | 32.18 | 32.12 |

^{a)} s. Fußnote Tab. 4. — ^{b)} s. Fußnote Tab. 4, außer: $V_{\text{Bombe}} = 0.0460 \text{ l}$; $m_{\text{Wasser}}^i = 0.23 \text{ g}$; $E_{\text{Zünd}} = 0.36 \text{ cal}$; $T^i = 23.47 - 23.77^\circ\text{C}$; $m_{\text{Platin}} = 2.366 \text{ g}$. — ^{c)} s. Fußnote Tab. 4, außer $\epsilon_{\text{calor}} = 335.531 \pm 0.053 \text{ cal/K}$ ($\pm 0.0159\%$). — ^{d)} s. Fußnote Tab. 4. — ^{e)} Mittelwerte aus sechs Messungen: $\Delta H_c(\mathbf{1d}) = -707.51 \text{ kcal/mol} \pm 0.17$ ($\pm 0.024\%$); $\Delta H_f(\mathbf{1d}) = 32.31 \text{ kcal/mol} \pm 0.17$.

Tab. 8. Meßergebnisse der Verbrennung von Methyl(1,1,2-trimethylpropyl)malonsäuredinitril (**1e**)

| | Versuchsnummer | | | | |
|--|----------------|----------|----------|----------|----------|
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
| $m(\mathbf{1e})$ [g] ^{a)} | 0.263163 | 0.367156 | 0.343053 | 0.312222 | 0.333139 |
| m_{Faden} [g] ^{a)} | 0.001102 | 0.001274 | 0.001139 | 0.001212 | 0.001066 |
| ΔT_c [K] ^{b)} | 0.39995 | 0.55766 | 0.52120 | 0.47442 | 0.50616 |
| $\epsilon_{\text{calor}}(-\Delta T_c)$ [cal] ^{c)} | -2396.11 | -3341.00 | -3122.55 | -2842.28 | -3032.42 |
| $\epsilon_{\text{cont}}(-\Delta T_c)$ [cal] ^{c)} | -1.24 | -1.77 | -1.65 | -1.50 | -1.60 |
| $\Delta E_{\text{Zers. (HNO}_x)}$ [cal] ^{d)} | 5.18 | 7.23 | 6.84 | 6.05 | 6.63 |
| ΔE_{Korr} [cal] ^{d)} | 0.95 | 1.36 | 1.26 | 1.14 | 1.22 |
| $-m_{\text{Faden}} \Delta u_c$ [cal] ^{d)} | 4.46 | 5.16 | 4.61 | 4.91 | 4.32 |
| $\Delta u_c(\mathbf{1e})$ [cal/g] | -9068.2 | -9066.1 | -9069.0 | -9068.3 | -9069.8 |
| $\Delta H_c(\mathbf{1e})$ [kcal/mol] ^{e)} | -1491.14 | -1490.80 | -1491.27 | -1491.17 | -1491.41 |
| $\Delta H_f(\mathbf{1e})$ [kcal/mol] ^{e)} | 4.11 | 3.77 | 4.24 | 4.14 | 4.38 |

^{a)–d)} s. Fußnoten Tab. 4. — ^{e)} Mittelwerte aus fünf Messungen: $\Delta H_c(\mathbf{1e}) = -1491.16 \text{ kcal/mol} \pm 0.15$ ($\pm 0.010\%$); $\Delta H_f(\mathbf{1e}) = 4.13 \text{ kcal/mol} \pm 0.15$.

Tab. 9. Meßergebnisse der Verbrennung von Ethyl(1,1-dimethylpropyl)malonsäuredinitril (1f)

| | Versuchsnummer | | | | | | |
|---|----------------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 |
| $m(1f)$ [g] ^{a)} | 0.048476 | 0.040687 | 0.041114 | 0.034250 | 0.041706 | 0.033180 | 0.042902 |
| m_{Faden} [g] ^{a)} | 0.000490 | 0.000514 | 0.000454 | 0.000486 | 0.000597 | 0.000500 | 0.000581 |
| ΔT_C [K] ^{b)} | 1.31075 | 1.10285 | 1.11294 | 0.92859 | 1.12983 | 0.89915 | 1.1617 |
| $\epsilon_{\text{cal}} \cdot (-\Delta T_C)$ [cal] ^{c)} | -439.80 | -370.04 | -373.43 | -311.57 | -379.09 | -301.69 | -389.78 |
| $\epsilon_{\text{cont}}(-\Delta T_C)$ [cal] ^{c)} | -0.87 | -0.72 | -0.73 | -0.61 | -0.74 | -0.59 | -0.76 |
| $\Delta E_{\text{Zers. (HNO}_3)}$ [cal] ^{d)} | 0.88 | 0.75 | 0.72 | 0.66 | 0.75 | 0.66 | 0.80 |
| ΔE_{Korr} [cal] ^{d)} | 0.19 | 0.16 | 0.16 | 0.13 | 0.17 | 0.13 | 0.17 |
| $-m_{\text{Faden}} \Delta u_C$ [cal] ^{d)} | 1.99 | 2.08 | 1.84 | 1.97 | 2.42 | 2.03 | 2.35 |
| $\Delta u_C(1f)$ [cal/g] | -9019.7 | -9030.3 | -9025.4 | -9023.3 | -9019.0 | -9014.4 | -9017.3 |
| $\Delta H_C(1f)$ [kcal/mol] ^{e)} | -1483.18 | -1484.92 | -1484.12 | -1483.77 | -1483.06 | -1482.32 | -1482.79 |
| $\Delta H_f(1f)$ [kcal/mol] ^{e)} | -3.85 | -2.11 | -2.91 | -3.26 | -3.97 | -4.71 | -4.24 |

a) s. Fußnote Tab. 4. — b)–c) s. Fußnoten Tab. 7. — d) s. Fußnote Tab. 4. — e) Mittelwerte aus sieben Messungen: $\Delta H_C(1f) = -1483.45$ kcal/mol ± 0.41 ($\pm 0.028\%$); $\Delta H_f(1f) = -3.58$ kcal/mol ± 0.41 .

Tab. 10. Hilfsgrößen für die Verbrennung: Dichte, Wärmekapazität und spezifische Volumenausdehnung von 1a–f

| | $d(25^\circ\text{C})$ [g cm ⁻³] ^{a)} | $c_p(25^\circ\text{C})$ [cal g ⁻¹ K ⁻¹] ^{b)} | $(dv/dT)_p \cdot 10^6$ [l g ⁻¹ K ⁻¹] ^{c)} |
|----|--|---|--|
| 1a | 1.1910 | 0.413 | 0.1 |
| 1b | 1.0288 | 0.439 | 0.1 |
| 1c | 0.9062 | 0.631 | 1.0 |
| 1d | 1.0877 | 0.399 | 0.1 |
| 1e | 0.9351 | 0.344 | 0.1 |
| 1f | 0.9855 | 0.419 | 0.1 |

a) Pycnometrisch bestimmt. — b) Aus DSC-Messungen. — c) Geschätzt.

1a, b und 1d–f wurden zu Tabletten gepreßt (Durchmesser: 7 und 13 mm; Preßdruck: 8 bis 10 t, Ölpumpenvakuum), und die jeweils entstaubte Tablette wurde in den Platin-Tiegel eingewogen. 1d wurde wegen seiner extremen Flüchtigkeit in Mylar-Folie [$\Delta U_C = -5462.86$ cal g⁻¹ ($\pm 0.0157\%$)] eingeschweißt. Flüssiges 1c wurde ebenfalls in die schon beschriebene Mylar-Tüte¹¹⁾ eingeschweißt und dann im Tiegel verbrannt. Die experimentellen Meßdaten sind in Tab. 4–9 angegeben. Die zur Berechnung des isothermen Bombenprozesses¹²⁾ und zur Korrektur auf Standardbedingungen benötigten Hilfsgrößen sind in Tab. 10 angegeben.

Verdampfungs- und Sublimationsenergie: Die Verdampfungs- oder Sublimationsenthalpien für 1a–f wurden mit Hilfe der schon beschriebenen Überführungsmethode²⁾ bestimmt. Die aus der Temperaturabhängigkeit der ermittelten Dampfdrücke berechneten Sublimations- und Verdampfungsenthalpien finden sich in Tab. 11. Von 1f wurde wegen des niedrigen Schmelzpunkts (34.3°C) die Verdampfungsenthalpie bestimmt und mit DSC die Schmelzenthalpie gemessen.

Tab. 11. Resultate der Substanzüberführungen zur Bestimmung der Sublimations- und Verdampfungsenthalpien für 1a–f

| | T [°C] | m [mg/l] | Gasstrom [l/h] | T_{Kond} [°C] | p [Torr] | ΔH_{sub} [kcal/mol] | | |
|------|-------------|---------------|-------------------|---------------------------|---------------|---------------------------------------|--------|--|
| 1a | 5.1 | 0.02993 | 1.48 | -35. | 0.00845 | | | |
| | 8.1 | 0.04220 | | -35. | 0.01190 | | | |
| | 11.0 | 0.05947 | | -35. | 0.01675 | | | |
| | 14.1 | 0.08550 | | -35. | 0.02408 | | | |
| | 16.1 | 0.1114 | | -35. | 0.03135 | | | |
| | 18.1 | 0.1416 | | -35. | 0.03986 | | | |
| | 20.1 | 0.1665 | | -35. | 0.04687 | | | |
| | 22.1 | 0.2001 | | -35. | 0.05631 | | | |
| | 24.1 | 0.2557 | | -35. | 0.07194 | 18.73 | | |
| 26.1 | 0.3297 | -35. | 0.09276 | ± 0.23 | | | | |
| 1b | 20.1 | 0.8947 | 1.40 | -27. | 0.1373 | | | |
| | 25.1 | 1.378 | | -28. | 0.2196 | | | |
| | 30.1 | 2.056 | | -28. | 0.3137 | | | |
| | 35.2 | 2.900 | | -28. | 0.4422 | | | |
| | 40.2 | 4.508 | | -28. | 0.6867 | | | |
| | 45.2 | 6.160 | | -28. | 0.9379 | 14.30 | | |
| | 50.2 | 8.961 | | -28. | 1.364 | ± 0.16 | | |
| | 55.0 | 1.972 | | -27.5 | 0.02237 | | | |
| 1c | 24.9 | 0.1640 | | -27.5 | 0.03544 | | | |
| | 29.9 | 0.2598 | | -27.5 | 0.05473 | | | |
| | 34.9 | 0.4012 | | -27.5 | 0.08425 | | | |
| | 39.9 | 0.6176 | | -27.5 | 0.1225 | | | |
| | 44.9 | 0.8978 | | -27.5 | 0.1862 | 16.02 ^{a)} | | |
| | 50.0 | 1.365 | | -27.5 | 0.2690 | ± 0.09 | | |
| | 55.0 | 1.972 | | -27.5 | | | | |
| | 1d | 4.0 | | 1.255 | 1.48 | -52. | 0.2480 | |
| | | 9.1 | | 2.072 | | -34. | 0.4124 | |
| | | 14.0 | | 3.332 | | -35. | 0.6608 | |
| 17.1 | | 4.208 | -35. | 0.8336 | | | | |
| 21.0 | | 6.127 | -35. | 1.213 | | | | |
| 24.1 | | 7.947 | -35. | 1.572 | | 14.81 | | |
| 27.1 | | 9.860 | -35. | 1.949 | | ± 0.17 | | |
| 1e | 20.1 | 0.2385 | 1.41 | -28. | 0.02716 | | | |
| | 25.1 | 0.3531 | | -28. | 0.04013 | | | |
| | 30.1 | 0.5468 | | -28. | 0.06204 | | | |
| | 35.2 | 0.8560 | | -28. | 0.09701 | | | |
| | 40.2 | 1.244 | | -28. | 0.1409 | | | |
| | 45.2 | 1.706 | | -28. | 0.1932 | | | |
| | 50.2 | 2.589 | | -28. | 0.2930 | 14.83 | | |
| 52.2 | 2.903 | -28. | 0.3285 | ± 0.17 | | | | |
| 1f | 39.2 | 1.5218 | 0.7 | 6.7 | 0.1867 | | | |
| | 44.2 | 2.1854 | | 8.5 | 0.2643 | | | |
| | 49.2 | 3.1763 | | 6.7 | 0.3739 | | | |
| | 54.1 | 4.4068 | | 8.9 | 0.5161 | | | |
| | 59.2 | 5.8303 | | 5.9 | 0.6731 | | | |
| | 64.1 | 8.4310 | | 6.1 | 0.9675 | 13.62 ^{a)} | | |
| | 69.1 | 11.1413 | | 6.0 | 1.2740 | ± 0.18 | | |

a) Verdampfungsenthalpie.

CAS-Registry-Nummern

1a: 109-77-3 / 1b: 4210-60-0 / 1c: 42046-61-7 / 1d: 7321-55-3 / 1e: 85688-96-6 / 1f: 85688-95-5

- ¹⁾ S. Verevkin, B. Dogan, H.-D. Beckhaus, C. Rüchardt, *Angew. Chem.* **102** (1990) 693; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **29** (1990) 674.
- ²⁾ ^{2a)} K. Fritzsche, B. Dogan, H.-D. Beckhaus, C. Rüchardt, *Thermochim. Acta* **160** (1990) 147. — ^{2b)} Vgl. theoretische Voraussagen: W. J. Hehre, L. Radom, P. von R. Schleyer, J. A. Pople, *Ab initio Molecular Orbital Theory*, S. 356, J. Wiley and Sons, New York 1986.
- ³⁾ A. J. Kirby, *The Anomeric Effect and Related Stereoelectronic Effects at Oxygen*, Springer, Berlin 1983, und zit. Lit.
- ⁴⁾ H.-D. Beckhaus, B. Dogan, S. Verevkin, J. Hädrich, C. Rüchardt, *Angew. Chem.* **102** (1990) 313; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **29** (1990) 320.
- ⁵⁾ ^{5a)} J. B. Pedley, R. D. Naylor, S. P. Kirby, *Thermochemical Data of Organic Compounds*, Chapman and Hall, London 1986; die $\Delta H_f^\circ(\text{g})$ -Werte folgender Monocarbonsäurenitrile gingen in die Berechnung der Gruppeninkremente (Tab. 2, Spalte 2) ein: Acetonitril, Propionitril, Butyronitril, Isobutyronitril, Pivalonitril, Oenanthsäurenitril, Caprylsäurenitril, Caprinsäurenitril, Myristinsäurenitril. — ^{5b)} P. von R. Schleyer, J. E. Williams, K. P. Blanchard, *J. Am. Chem. Soc.* **92** (1970) 2377.
- ⁶⁾ F. Halverson, R. J. Francel, *J. Chem. Phys.* **17** (1949) 694.
- ⁷⁾ W. Barbe, H.-D. Beckhaus, C. Rüchardt, *Chem. Ber.* **116** (1983) 1058.
- ⁸⁾ R. C. Wheland, E. L. Martin, *J. Org. Chem.* **40** (1975) 3101.
- ⁹⁾ J. J. Bloomfield, *J. Org. Chem.* **26** (1961) 4112.
- ¹⁰⁾ Das verwendete Kalorimeter ist bauartgleich mit dem von Sunner und Manson vorgestellten: S. Sunner, *Basic Principles of Combustion Calorimetry* in *Combustion Calorimetry* (S. Sunner, M. Manson, Ed.), Pergamon Press, Oxford 1979. Wir danken der Fa. BASF, Ludwigshafen für die Überlassung dieses Kalorimeters.
- ¹¹⁾ H.-D. Beckhaus, C. Rüchardt, M. Smisek, *Thermochim. Acta* **79** (1984) 149.
- ¹²⁾ W. N. Hubbard, D. W. Scott, G. Waddington in *Combustion Calorimetry* (F. Rossini, Ed.), Bd. I, S. 75, Pergamon Press, Oxford 1956.

[116/90]