

Das kryoskopische Verhalten von organischen Verbindungen mit Adamantan-Struktur

Von

Josef Pirsch †

Aus dem Pharmazeutisch-chemischen Universitätsinstitut in Wien*

Mit 1 Abbildung

(Eingegangen am 4. Oktober 1965)

Die organischen Verbindungen mit Urotropin-Struktur sind ihrer sphärischen Molekülraumform nach als 4-Ringsysteme mit einatomigen bzw. eingliedrigen Liganden durch sehr hohe kryoskopischen Konstanten E_e ausgezeichnet. Dabei entsprechen die molaren Schmelzwärmen der Koordinierungsregel zur Schmelzpunktslage sehr genau für kugelige Molekeln mit 4 eingebauten Ringen bei Vorliegen stark polarer Gruppen in 2-Stellung, während am Brückenkopf-Kohlenstoff substituierte Verbindungen mit etwas höheren Schmelzwärme-Werten abweichen. Dieser „Anschmiegungeffekt“ infolge stärkerer Annäherung an die ideale Kugelform geht parallel mit einer wider Erwarten wesentlichen Erhöhung der Schmelzpunktslage bei den Derivaten mit Substituenten in 2-Stellung, obgleich letztere in ihrem Molekülbau nur *eine* Symmetrieebene besitzen, während die am Brückenkopf monosubstituierten Derivate durch das Vorliegen von 3 Symmetrieebenen ausgezeichnet sind.

Bei den in 1,3- bzw. 1,3,5- und 1,3,5,6-Stellungen, also an den Brückenkopf-C-Atomen befindlichen Liganden kommt es besonders bei polaren Gruppen zur senkrechten Ausrichtung starker Kraftfelder von der Kugeloberfläche des Adamantanrumpfes in einem Winkelabstand eines Tetraederwinkels von $109^{\circ}28'$. Die dadurch bedingte Fixierung behindert jedwede Rotationsmöglichkeit, erst der Zusammenbruch des Kristallgitters im Schmelzpunkt bewirkt die Ausbildung von Molekülaggregationen verschiedener Zähligkeit, der Mischschmelzpunkteffekt bedingt eine relativ niedrige Schmelzpunktslage, durch die nebenher stattfindende

* Sonderdrucke durch Frau Ida Pirsch, A-1180 Wien, Littrowg. 1.

polymorphe Umwandlung im Schmelzbereich selbst erhöht sich also durch den Zutritt der Umwandlungswärme die Schmelzwärme um ein Vielfaches.

In ihrem Molekülbau nähern sich die Stammkörper mit Urotropinstruktur geradezu ideal der sphärischen Raumerfüllung. Systematische Untersuchungen führten bereits 1937 zu dem Ergebnis, daß die Form der Raumerfüllung organischer Molekeln den entscheidenden Faktor für die Größe der molaren Schmelzwärme darstellt, wobei Kugelmoleküle besonders kleine molare Schmelzentropiewerte aufweisen¹. In derselben Abhandlung wurde auch die Vermutung geäußert, daß Verbindungen vom Urotropintypus ebenfalls geringe molare Schmelzwärmen, mithin hohe Molardepressionen zeigen werden.

In der Zwischenzeit erfolgte 1941 die Erstsynthese des Adamantans durch *Prelog* und *Seiwerth*², ab 1951 setzte in der Chemie organischer Verbindungen mit Urotropinstruktur eine stürmische Entwicklung ein, über die zusammenfassend mit zahlreichen Literaturangaben *Stetter*^{3, 4} berichtet hat. *Stetter* selbst hat beim 2,4,10-Trioxaadamantan, das mit Urotropin isoster ist, eine hohe kryoskopische Konstante gefunden.

Weiters konnte bereits vor 30 Jahren festgestellt werden, daß bei kugelförmigen Molekeln organischer Verbindungen mit Ringsystemen, nach der Anzahl der eingebauten Ringe unterteilt, die molaren Schmelzwärmen beim Vergleich zur Schmelzpunktlage mit Zunahme der Ringanzahl absinken^{5, 1}. Dabei ergaben weitere zahlreiche Befunde⁶, daß gerade *dann* organische Verbindungen eine auffallende Linearität der molaren Schmelzwärme zur Schmelzpunktlage aufweisen, wenn diese sphärisch gebauten Molekeln polare Gruppen besitzen, die ganz allgemein, wenn einzählig im Molekül vorhanden, ein Dipolmoment von ca. 1,5 Debye und darüber hinaus hervorrufen⁷, während *ausnahmslos* bei sämtlichen bisher untersuchten kugelig gebauten Kohlenwasserstoffen die molaren Schmelzwärmen bemerkenswerterweise um 20—60% über die Geraden, nach der Ringanzahl zugeordnet, entsprechend der Koordinierungsregel der molaren Schmelzwärme ΔH_F zur Schmelzpunktlage T_F nach der Gleichung $H_F = k(T_F - a)$ zu liegen kommen⁷. So sind die molaren Schmelzwärmen organischer Verbindungen mit stark polaren Gruppen bei annähernd kugeligem Raumbau bei 3-Ringsystemen mit den empirisch festgestellten Konstanten $k = 8,1$ und $a = 260$, bei 4-Ringsystemen mit

¹ *J. Pirsch*, Ber. dtsh. chem. Ges. **70**, 12 (1937).

² *V. Prelog* und *R. Seiwerth*, Ber. dtsh. chem. Ges. **74**, 1644, 1769 (1941).

³ *H. Stetter*, Angew. Chem. **66**, 217 (1954); **74**, 361 (1962).

⁴ *H. Stetter*, Ber. dtsh. chem. Ges. **86**, 790 (1953).

⁵ *J. Pirsch*, Ber. dtsh. chem. Ges. **68**, 69 (1935).

⁶ *J. Pirsch*, Mh. Chem. **85**, 162 (1954); **86**, 216 (1955).

⁷ *J. Pirsch*, Mikrochim. Acta [Wien] **1956**, 992.

$k = 7,72$ und $a = 282$ festgelegt⁷; man ist also in der Lage, aus der Schmelztemperatur *allein* bei den Verbindungen bei kugeligem Molekülbau je nach der Ringanzahl die molaren Schmelzwärmen zu errechnen, vorausgesetzt, daß in der unmittelbaren Nähe des Schmelzpunkts selbst keine polymorphe Umwandlung vor sich geht, weil sonst durch den Zutritt der Umwandlungswärme eine sehr starke Erhöhung der molaren Schmelzwärmen meist um den 3- bis 5fachen Betrag, ja sogar oft darüber, erfolgen würde^{7, 8}.

Nun sind organische Verbindungen mit Urotropinstruktur als 4-Ringsysteme gekennzeichnet, deren Stammkörper, wie schon eingangs hervorgehoben, im Molekülbau einer Kugel äußerst nahe kommen. Es werden demnach auch bei Derivaten vom Adamantan-Typus — im besonderen mit 1-atomigen Liganden, die einzählig nach der Erfahrungsregel ein Dipolmoment von 1,5 Debye und mehr bewirken — molare Schmelzwärmen ΔH_F zu erwarten sein, die der Koordinierungsregel mit $k = 7,72$ und $a = 282$ für kugelige Molekeln mit 4 eingebauten Ringen entsprechen.

Wie man aus Tab. 1 entnehmen kann, ist tatsächlich diese Schmelzpunkts—molare Schmelzwärme-Relation, also die Koordinierungsregel, sehr genau erfüllt bei den Verbindungen: Adamantanon, 2,2-Dichloradamantan, 2-Bromadamantan, 6,6-Dimethyl-2-oxa-adamantan, angenähert bei 2-Chloradamantan und 2,2-Dibromadamantan. Im übrigen besitzt das 2,2-Dibromadamantan den ungewöhnlich hohen Wert der molaren Gefrierpunktserniedrigung von $E_e = 112,0$, also fast das 3fache des Camphers; dies stellt somit den höchsten Wert der Molardepression dar, der bisher bei organischen Verbindungen aufzufinden war.

Hingegen zeigen bezeichnenderweise — im Vergleich zu den Adamantanverbindungen mit Substituenten in Stellung 2 — die am Brückenkopf mit Halogen substituierten Adamantane einen sichtlich höheren Wert der molaren Schmelzwärme als nach der Koordinierungsregel zu erwarten wäre, bei 1-Chloradamantan und bei 1-Bromadamantan sogar um 45% höher. Diese Diskrepanz infolge der merklichen Erhöhung der molaren Schmelzwärmen bei der Brückenkopf-Substitution im Adamantan-Molekül, also in 1, geht parallel mit tieferen Schmelzpunktslagen. So zeigt das 2-Chloradamantan mit dem Schmp. 196° C im Vergleich zum 1-Chloradamantan einen um 33° höheren Wert, das 2-Bromadamantan im Vergleich mit 1-Bromadamantan eine Erhöhung um 30°, obwohl, und das ist das Auffällige, die tiefer schmelzenden 1-Halogenverbindungen dem Molekülbau nach eine sehr hohe Symmetrie (3 Symmetrieebenen) aufweisen gegenüber nur einer Symmetrieebene bei 2-Monohalogenverbindungen. Diese Befunde widersprechen der bisherigen Meinung und Erfahrung, wonach bei fast gleicher Raumform mit Erhöhung der Molekül-

⁸ J. Pirsch, Mh. Chem. **86**, 219 (1955).

Tabelle 1

Laufnummer		Molgew.	Schmp., °C (°K)	Molar- depression, E_e	molare Schmelzwärme aus E_e ermittelt	Schmelzwärme ΔH_F (kcal) nach $\Delta H_F = k(T_F - a)$ berechnet
1	Adamantanon	150,22	283,0 (556)	42,5	2,17	2,11
2	2,2-Dichloradamantan	205,14	207,0 (480)	62,3	1,47	1,53
3	2,2-Dibromadamantan	294,05	166,5 (440)	112,0	1,01	1,22
4	2-Chloradamantan	170,69	196,0 (469)	44,5	1,68	1,45
5	2-Bromadamantan	215,15	148,0 (421)	69,7	1,087	1,074
6	6,6-Dimethyl-2-oxa- adamantan	166,26	179,0 (452)	50,6	1,33	1,31
7	2,4,10-Trioxa-adamantan	142,16	218,0 (491)	36,8	1,85	1,61
8	2-Hydroxyadamantan	152,24	300,2 (573)	38,9	2,55	2,25
9	1-Hydroxyadamantan	152,24	283,0 (556)	38,6	2,42	2,11
10	1-Chloradamantan	170,69	164,2 (437,4)	43,2	1,50	1,20
11	1-Bromadamantan	214,15	117,8 (391)	53,3	1,22	0,842
12	2-Methyladamantan	150,26	148,5 (421,7)	35,4	1,50	1,08
13	1-Methyladamantan	150,26	103,9 (377,1)	45,8	0,927	0,734
14	Adamantan	136,24	268,0 (541)	29,8	2,66	2,00
15	1,3-Dibromadamantan	294,05	112,0 (385)	16,3	5,31	0,795
16	1,3,5-Tribromadamantan	372,96	125,7 (399)	22,0	5,36	0,903
17	1,3,5,7-Tetrabrom- adamantan	451,87	246,4 (519,6)	38,9	6,23	1,83
18	1,3,5,7-Tetramethyl- adamantan	192,35	67,0 (340,2)	12,0	3,66	0,44
19	Adamantan-1-carbon- säure	180,25	181,0 (454)	12,7	5,83	1,32
20	Tricyclo[4.3.1.1 ^{3,8}] undecan-carbonsäure-(1)	194,26	161,6 (434,8)	15,3	4,77	1,18
21	1-Hydroxymethyl- adamantan	166,26	116,3 (389,5)	7,4	6,75	0,83
22	3-Methyl-2,4,10-trioxa- adamantan	156,18	126,0 (399,2)	11,2	4,41	0,903
23	3-Brommethyl-2,4,10- trioxa-adamantan	235,09	95,3 (368,5)	12,9	4,92	0,67

symmetrie auch die Schmelzpunktlagen ansteigen. Hier, und zwar am stärksten bei Verbindungen mit Adamantan-Struktur, kommt noch ein weiterer Einfluß hinzu, der als „Anschmiegungs-Effekt“ bezeichnet werden soll, und der in seiner Auswirkung den „Symmetrie-Effekt“ übertreffen kann. Bei Betrachtung des Molekülmodells von Adamantan (*Stuart—Briegleb*-Atomkalotten) ragen die Halogenatome am Brückenkopf-C-Atom senkrecht aus der Kugeloberfläche des Adamantan-Rumpfes wesentlich stärker heraus als jene Halogen-Atome, die am sekundären

C-Atom, also in 2-Stellung unter einem Winkel von $\frac{180-109,2}{2} = 35,4^\circ$

zur Kugeloberfläche ausgerichtet, sich so mehr der Kugelfläche anschmiegen. Diese Voraussetzung, der idealen Kugelform im Molekülbau möglichst nahe zu kommen, wie etwa durch die 2-Stellung im Adamantan und die dadurch bewirkte mehr tangentiale Ausrichtung des Kraftfeldes der Liganden, sind die Ursache, warum die in 2 halogenierten Adamantane trotz wesentlich verminderter Symmetrie von drei Symmetrieebenen auf *eine* um rund 30° höher schmelzen als 1-Brom- bzw. 1-Chlor-adamantan. Aus demselben Grund zeigt auch das 2-Hydroxy-adamantan mit Schmp. 300° einen höheren Schmelzpunkt als das 1-Hydroxy-adamantan (283°). Ebenso liegt der Schmelzpunkt von 2-Methyladamantan um 44° , also wesentlich, höher als der Schmelzpunkt von 1-Methyladamantan (104°).

Derselbe Anschmiegungeffekt ist auch beim Molekültypus des Bicyclo[2.2.2]octans vorzufinden, die symmetrisch gebaute 1-Hydroxyverbindung schmilzt etwas tiefer ($214-215^\circ$)⁹ als das unsymmetrische Bicyclo[2.2.2]octanol-(2) (Schmp. 217°)¹⁰.

Es ist also der starke Abfall der Schmelzpunktlage von Adamantan — Schmp. 268° C und 6 Symmetrieebenen —, auf 104° C beim 1-Methyladamantan (3 Symmetrieebenen), nicht so sehr durch Verminderung der Symmetrie bedingt als viel mehr durch die fast senkrecht deformierende Ausweitung des sphärisch gebauten Adamantanmoleküls. Als Beweis für die Richtigkeit dieser Auffassung diene der Hinweis, daß beim Übergang von 3 Symmetrieebenen beim 1-Methyladamantan auf *eine* Symmetrieebene beim 2-Methyladamantan sogar ein Schmelzpunktanstieg von 44° zu beobachten ist, der nur durch den „Anschmiegungs-Effekt“ bedingt sein kann, weil ganz allgemein die 2-Derivate von Adamantan, mit Methyl, Chlor oder Brom substituiert, der Kugelform näherkommen als die korrespondierenden 1-Derivate.

Noch weitere Feinheiten kann man beim Vergleich herauslesen. Steht Halogen in Stellung 1, also am Brückenkopf, so nimmt mit der Höhe

⁹ C. A. Grob, M. Ohta, E. Renk und A. Weiss, Helv. chim. Acta **41**, 1195 (1958).

¹⁰ G. Komppa, Ber. dtsh. chem. Ges. **68**, 1267 (1935).

der Atomkalotten die molare Schmelzwärme zu, so daß sie beim 1-Chloradamantan um 25%, beim 1-Bromadamantan um 45% höher liegt als nach der Koordinierungsregel zu erwarten wäre. Ebenfalls in Übereinstimmung mit raumchemischer Überlegung steht die Abnahme der molaren Schmelzwärme in der Reihenfolge: 2-Chloradamantan, 2,2-Dichloradamantan, 2-Bromadamantan, schließlich 2,2-Dibromadamantan, wenn, durch den Anschmiegeeffekt bedingt, nebenher durch Vergrößerung der Atomkalotten sowie durch Verdopplung der Zahl der Liganden ein verstärkter Abschirmeffekt sich geltend macht. Während nämlich der Wert der molaren Schmelzwärme beim 2-Chloradamantan noch 16% über dem nach der Koordinierungsregel berechneten liegt, stimmt er beim 2-Bromadamantan wegen der größeren Dimensionen der Bromkalotte, beim 2,2-Dichloradamantan wegen der Anwesenheit von 2 Chlorkalotten mit den Schmelzwärmewerten entsprechend der Koordinierungsregel genau überein, während die zwei Bromatome im 2,2-Dibromadamantan ein weiteres Absinken der molaren Schmelzwärme um 21% unter das der Koordinierungsregel entsprechende molare Schmelzwärme—Schmelzpunkts-Niveau bewirken.

Daß sowohl das 1- als auch das 2-Hydroxyadamantan eine um ca. 15% höhere molare Schmelzwärme (im Vergleich zur Koordinierungsregel) aufweisen, ist durch das Vorliegen eines permanenten Dipols bedingt, und steht im Einklang mit den Befunden, wonach bei sämtlichen bisher untersuchten Hydroxyverbindungen mit kugeligem Raumbau, so bei Borneol, Isoborneol, Tetrahydro- α -dicyclopentadien-3-ol ungefähr dieselben erhöhten Werte der molaren Schmelzwärme anzutreffen waren.

Auch sämtliche bisher überprüften Kohlenwasserstoffe aus der Adamantanreihe, so der Stammkörper Adamantan selbst wie das 1- bzw. 2-Methyladamantan, zeigen um 25 bis 40% höhere molare Schmelzwärmen als der Koordinierungsregel entsprechen müßte. Diese Befunde sind eine weitere Bestätigung der bisher gewonnenen Erfahrung, wonach *ausnahmslos* alle bisher überprüften Kohlenwasserstoffe von kugeligem Raumbau etwas höhere Werte der molaren Schmelzwärme (mit einer Streuung um ca. 30% herum) aufweisen, als sie nach der gesetzmäßigen Beziehung sein müßte⁷. Man sollte meinen, daß gerade bei den Kohlenwasserstoffen durch das Fehlen stark polarer Gruppen die mehr symmetrische Ladungsverteilung nur eine schwache Feldwirkung erzeugt, mithin im Vergleich zu Verbindungen vom selben Raumtypus, jedoch mit stärker ausgeprägtem Dipolcharakter, eher noch kleinere molare Schmelzwärmen resultieren müßten. Dieser scheinbare Widerspruch findet jedoch seine Erklärung, wenn man annimmt, daß bei den genannten Kohlenwasserstoffen die geringfügigen raumgerichteten Kohäsionskräfte bei den für Kohlenwasserstoffe charakteristischen kleinen Dipolmomenten zwischen 0 und 0,5 Debye beim Schmelzvorgang unter geringem Wärme-

verbrauch aufgehoben, nicht mehr raumrichtend wirksam sind, während bei allen übrigen Verbindungen, entsprechend der Natur der polaren Gruppen mit Dipolmomenten über ca. 1,5 Debye hinaus, die im Raum ausgerichteten Kraftfelder zumindest knapp oberhalb des Schmelzpunktes weiterhin noch so wirksam bleiben, daß sie die Moleküle in bestimmten Schwärmen ausgerichtet halten. Es dürften dann bei Kohlenwasserstoffen über dem Schmelzpunkt ungehinderte Rotationsmöglichkeiten nach allen drei Raumrichtungen bestehen, während bei Verbindungen mit stärkeren Dipolmomenten nur noch eine raumgerichtete Rotation möglich erscheint.

Sämtliche bisher näher beschriebenen Verbindungen (Substanzen mit den Laufnummern 1—14 nach Tab. 1) sind, entsprechend ihrem fast sphärischen Raumbau mit 4 eingebauten Ringen, durch überaus hohe molare Schmelzpunkts-Erniedrigungen, somit durch sehr kleine molare Schmelzwärmen bzw. Schmelzentropiewerte gekennzeichnet, die teils genau teils annähernd den Schmelzwärmewerten der Koordinierungsregel entsprechen. Alle diese Verbindungen (1—14) sind aber auch, u. zw. ausnahmslos, durch zwei weitere höchst bemerkenswerte Eigenschaften ausgezeichnet, die in thermodynamischen Belangen, nämlich hinsichtlich der molaren Schmelzwärme bzw. deren Entropiewerten sowie für Isomorphiebeziehungen, im engsten Zusammenhang stehen, und die für sich allein schon hinreichend sind, wichtige Aussagen und Folgerungen zu vermitteln. Erstens zeigen die aufgezählten Verbindungen 1—14 überaus geringe Unterkühlungserscheinungen der Schmelze, Erstarren (Kristallisation) setzt bereits einige Zehntel Grade unter dem Schmelzpunkt ein. Dies ist ein wesentliches Zeichen, daß die Lageanordnung der Molekeln knapp unterhalb wie knapp über dem Schmelzpunkt fast dieselbe bleibt, die Kybotaxie höchstens durch eine Rotationsumlagerung eine kleine Veränderung erfährt. Im weiteren ist die Kybotaxie die entscheidende Voraussetzung für das Auftreten von Isomorphie-Beziehungen. Die angeführten Verbindungen 1—14 zeigen miteinander die Ausbildung fester Lösungen¹¹, die Isomorphiebeziehungen sind dabei in zahlreichen Fällen so ideal, daß Additivität der Schmelzpunkte wie auch der molaren Schmelzwärmen beim molaren Mischungsverhältnis gegeben ist¹².

Bei den übrigen in Tab. 1 angeführten Verbindungen (15—23) wird — in auffallendem Gegensatz dazu — durch wesentlich andere Voraussetzungen das kryoskopische Verhalten beeinflusst und bestimmt. Die

¹¹ Ähnliche Verhältnisse, ebenfalls durch die Kybotaxie bedingt, sind auch bei vielen n-Paraffin-Verbindungen, falls mit geringem Unterschied der Anzahl der Kettenglieder, zu beobachten.

¹² In zusammenfassender Darstellung: *J. Pirsch*, *Angew. Chem.* **57**, 40 (1944).

im beigefügten molare Schmelzwärme—Schmelzpunkts-Diagramm (Abb. 1) durch ungewöhnlich hohe molare Schmelzwärmewerte (oft das Fünffache und mehr) gekennzeichneten Verbindungen sind *ausnahmslos* durch auffallend starke Unterkühlungserscheinungen der Schmelze charakterisiert. Selbst bei sehr langsamer Abkühlung der Schmelze sind 5, 10, ja 20 und mehr Grade Unterkühlung erforderlich, bis schließlich Kristallisation eintritt.

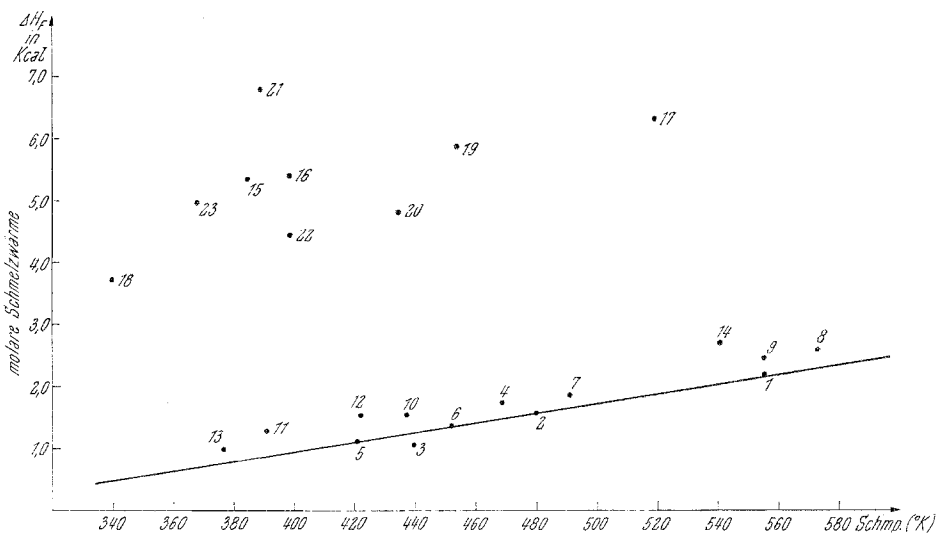


Abb. 1

Als 2-Stoff-Systeme geben sie miteinander Schmelzpunktserniedrigungen gegenüber der tiefer schmelzenden Komponente, so daß ein Eutektikum zu beobachten ist. Ja, selbst wenn die eine Stoffkomponente der Verbindungsgruppe mit besonders kleinen molaren Schmelzwärmen (1—14) angehört, so daß diese wertmäßig der Koordinierungsregel entspricht oder nahekommt, ergibt auch diese, mit einer zweiten Stoffkomponente, die durch sehr hohe Schmelzwärmewerte (15—23) gekennzeichnet ist, gemischt, ein Eutektikum.

Warum aber die mit 15—23 bezeichneten Substanzen eine so hohe molare Schmelzwärme aufweisen, so daß diese besonders stark, gleich um den ungefähr 5-fachen Betrag, von den Werten der Koordinierungsregel abweichen, ist nicht vorwiegend — zumindest in den Beispielen 15, 16, 17 und 18 — durch die Verzerrung des ideal sphärischen Raumbaus der Stammsubstanz Adamantan bedingt, da, wie die bisherigen Untersuchungen beweisen, die kugelige Raumerfüllung beim Molekülbau nur annähernd erfüllt sein muß. So entsprechen in der überwiegenden Mehrzahl die bisher untersuchten Vertreter aus der α -Dicyclopentadien-

reihe, die — mit polaren Gruppen versehen — ein Dipolmoment von über 1,5 Debye bedingen, der Koordinierungsregel wie etwa die Beispiele: Tetrahydro- α -dicyclopentadienon-(3), Dihydro- α -dicyclopentadienon-(3), α -Dicyclopentadiendieoxid sowie das Monoepoxid; ebenso die ihrer Raumausdehnung nach gleichartig gebauten Verbindungen der mit Endomethylen- wie mit Endoäthylenbrücken versehenen partiell hydrierten Phthalsäureanhydride (II—V in der vorangegangenen Abhandlung), sowie die räumlich gleichartig gebauten entsprechenden Phthalane¹³, obgleich alle zuletzt angeführten Verbindungen durch eine ellipsoidartige Verzerrung von der Kugelform abweichen. Bei den Substanzen 15, 16, 17, 18 ist die Raumverzerrung im Vergleich zur Kugelform sogar kleiner als in den vorher genannten Beispielen aus der α -Dicyclopentadienreihe, den Phthalsäureanhydriden wie Phthalanen.

Während jedoch bei den in 1 oder in 2 monohalogenierten Adamantanen eine Rotationsmöglichkeit um die Achse von der Molekülmitte zum Halogenatom besteht, dabei eine Rotationsumwandlung wertmäßig die molare Schmelzwärme gar nicht oder nur wenig erhöht, liegen bei der 1,3-Di-, 1,3,5-Tri- wie bei der 1,3,5,7-Tetra-Bromverbindung des Adamantans andere Verhältnisse vor. Bei diesen ragen die Bromatome im Winkelabstand eines Tetraeders aus der Kugeloberfläche des Adamantans *senkrecht* in den Raum hinaus, die so räumlich orientierten Kraftlinien der Liganden — besonders aber mit polaren Gruppen — bedingen eine Fixierung und verhindern dabei jedwede Rotationsmöglichkeit des Moleküls. Diese Fixierung ist zum Teil auch über dem Schmelzpunkt in der flüssigen Phase gegeben, bewirkt bei ein und derselben chemisch einheitlichen Substanz beim Zusammenbruch des Kristallgitters die Ausbildung von Molekülaggregationen verschiedener Zähligkeit, die Mischung verschiedener Molekülgrößen bewirkt in weiterer Folge (Mischschmelzpunkteffekt) eine starke Depression, so daß im besonderen das 1,3,5-Tribromadamantan fast gleich hoch schmilzt wie das 1-Bromadamantan, trotz gleich hoher Symmetrie mit 3 Symmetrieebenen. Erst beim 1,3,5,7-Tetrabromadamantan ist wieder ein hoher Schmelzpunkt zu beobachten, doch bei weitem nicht so hoch wie beim Adamantan, obgleich im Tetrabromadamantan dieselben hohen Symmetrieverhältnisse im Molekülbau gegeben sind wie bei der Stammsubstanz Adamantan (6 Symmetrieebenen). Daß unter diesen Voraussetzungen die molaren Schmelzwärmen bei den höher halogenierten Adamantanderivaten durch eine Umwandlungswärme infolge polymorpher Umwandlung im Schmelzpunktsbereich selbst eine beträchtliche Erhöhung erfahren, ist recht einleuchtend. Obgleich im besonderen das 1,3,5,7-Tetrabromadamantan infolge des hochsymmetrischen Molekülbaus kein Dipolmoment aufweisen

¹³ J. Pirsch, Mh. Chem. **88**, 578 (1957).

kann, zeigt jede Bromgruppe für sich polare Eigenschaften mit stark raumfixierendem Effekt, so daß bei dieser Substanz der Schmelzpunkt bedeutend höher liegt als beim Kohlenwasserstoff 1,3,5,7-Tetramethyladamantan mit Schmp. 67° , der die gleichen hohen Symmetrieeigenschaften (6 Symmetrieebenen) aufweist.

Ein ähnliches Schmelzpunktskurvenbild, nur noch tiefer gelagert, ist zu beobachten in der Stoffreihe: Adamantan (268°), 1-Methyladamantan (104°), 1,3-Dimethyladamantan (flüssig), 1,3,5-Trimethyladamantan (noch unbekannt, wahrscheinlich auch flüssig); erst das hochoberflächensymmetrische 1,3,5,7-Tetramethyladamantan ist wieder fest, doch liegt sein Schmelzpunkt auffallend tief, bei 67° . Im Raumbau (nach Form und Ausdehnung) sind diese Kohlenwasserstoffe den am Brückenkopf substituierten Bromverbindungen des Adamantans gleichzusetzen, durch das senkrechte Herausragen der Methylgruppen über die Kugeloberfläche ist zum Großteil der starke Abfall der Schmelzpunktslage bedingt. Jedoch ist noch ein weiterer Einfluß auf die Schmelzpunktssenkungen hervorzuheben: Wenn auch die gesättigten Kohlenwasserstoffe meistens kein Dipolmoment aufweisen, so bewirkt doch die elektrokinetische Wechselwirkung durch die ständige dreidimensionale Elektronenschalenpulsation schwache raumgerichtete Kraftfelder. Diese schwachen Felder reichen noch hin, daß neben den monomeren Molekülen (mit hoher Molardepression) auch zwei- und vielleicht auch mehrzählige Molekeln in der Mischung einen weiteren starken Schmelzpunktabfall verursachen, so daß bereits das 1,3-Dimethyladamantan als Flüssigkeit vorliegt.

So ist es verständlich, daß das 1,3,5,7-Tetramethyladamantan den außerordentlich starken Schmelzpunktsabfall von 201° im Vergleich zur Stammsubstanz Adamantan zeigt, trotz Erhöhung des Molekulargewichtes von 41% (Massenzuwachs von 4 CH_2), bei Wahrung der gleich hohen Symmetrie (6 Symmetrieebenen wie beim Adamantan). Viermal im Tetraederwinkel ausgespreizt, bewirken die 4 Methylgruppen unter Verzerrung zu einem symmetrisch etwas abgeschnittenen Tetraeder schwache raumgerichtete Kraftfelder und verhindern so auch knapp über dem Schmelzpunkt die volle Rotationsmöglichkeit. Die Molekül-aggregation von geringer Zähligkeit, die teilweise beim Schmelzprozeß über dem Schmelzpunkt verlorenggeht, bewirkt durch diese polymorphe Umwandlung eine Erhöhung der molaren Schmelzwärme auf das 8-fache, die nicht gegebene Kybotaxie bewirkt im weiteren eine auch für Kohlenwasserstoffe beachtliche Unterkühlungserscheinung der Schmelze.

Als weiterer und entscheidender Beweis für diese gerade dargelegten Begründungen genügt der Hinweis, daß das 1,3,5,7-Tetramethyladamantan mit anderen Adamantanverbindungen, wie etwa mit Adamantan selbst, mit 1- bzw. 2-Methyladamantan, mit 1- bzw. 2-Bromadamantan und mit 1,3-Dibrom- wie mit 2,2-Dibromadamantan *keine* Isomorphie-

beziehungen aufweist, vielmehr im Bereich der verdünnten Lösung Schmelzpunktsdepressionen hervorruft, die genau der *Raoult'schen* Beziehung entsprechen mit der kryoskopischen Konstante von $E_e = 12,0$. Die mit bewährten Testsubstanzen, wie etwa mit Methyl- β -naphthyläther, Azobenzol, Benzil, Diphenylamin, Phenanthren usw. ermittelten Molardepressionen mit dem Mittelwert von $E_e = 12,0$ ergaben mit dem gleichen Lösungsmittel 1,3,5,7-Tetramethyladamantan bei den nachstehenden Adamantanverbindungen folgende Werte der molaren Schmelzpunktserniedrigung E_e :

Tabelle 2

	in mg Lösungs- mittel	Depression, °C	E_e
0,870 mg Adamantan	10,120	7,9	12,5
0,632 mg 1-Methyladamantan	7,778	6,8	12,6
0,651 mg 2-Methyladamantan	8,318	6,4	12,3
0,786 mg 1-Bromadamantan	7,611	5,2	12,0
0,576 mg 2-Bromadamantan	8,893	3,6	12,0
0,671 mg 1,3-Dibromadamantan	7,370	3,7	11,9
0,777 mg 1,3,5-Tribromadamantan	9,813	1,7	8,8
0,968 mg 2,2-Dibromadamantan	10,565	3,7	12,0

Bei allen in der Tab. 1 angeführten Verbindungen mit Urotropinstruktur wurde durch mindestens 8 bewährte Testsubstanzen die kryoskopische Konstante E_e bestimmt; die Einzelbestimmungen wiesen maximal Streuungen von $\pm 25\%$ auf. Besonders möchte ich hervorheben, daß auch beim Adamantan selbst die Bestimmung der kryoskopischen Konstante keine Schwierigkeiten bereitete, obgleich, wie bekannt, dieser Kohlenwasserstoff beim Schmelzpunkt den überaus hohen Eigendruck von 8,3 Atmosphären aufweist.

Für die Überlassung des Adamantans zu einer Zeit, in der dieser Kohlenwasserstoff nach der damaligen mühseligen Darstellung noch eine Kostbarkeit darstellte, will ich Herrn Prof. Dr. V. Prelog bestens danken; ebenso gilt mein Dank Herrn Dr. W. Haaf, Max-Planck-Institut für Kohleforschung, Mülheim/Ruhr, für die Bereitstellung von 1,3,5,7-Tetramethyladamantan, das im kryoskopischen Verhalten besonders instruktive Hinweise vermittelte. Sämtliche weitere Präparate aus der Adamantanreihe, später auch Adamantan in größerer Menge, erhielt ich von Herrn Prof. Dr. H. Stetter, T. H. Aachen, dem ich somit besonderen Dank schulde; erst durch dieses freundliche Entgegenkommen war ich in der Lage, im Verlauf von 4 Jahren Untersuchungen des kryoskopischen Verhaltens von Verbindungen mit der Struktur des Adamantans vorzunehmen.