

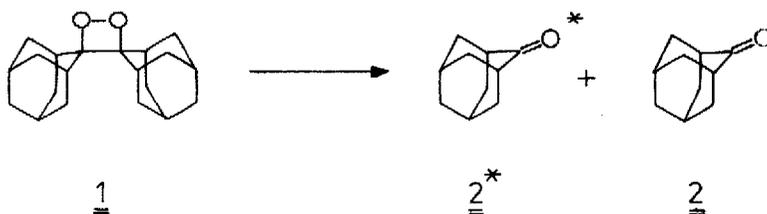
THERMOANALYSE VON KRISTALLINEM ADAMANTYLIDEN-  
ADAMANTAN-1,2-DIOXETAN \*\*.

Günther Höhne, Arthur H. Schmidt und Peter Lechtken\*

Institut für Organische Chemie der Universität  
Erlangen, D-852 Erlangen und Sektion Kalorimetrie  
der Universität Ulm, D-79 Ulm.

(Received in Germany 29 July 1976; received in UK for publication 16 August 1976)

Das Adamantylidenadamantan-1,2-dioxetan (1) zeichnet sich durch eine für diese Stoffklasse ungewöhnliche Stabilität aus<sup>1)</sup>. Es ist bei Raumtemperatur stabil und schmilzt bei 164 °C unter allmählicher Zersetzung, die von Chemilumineszenz begleitet wird. Alkyl- und alkoxy-substituierte 1,2-Dioxetane sind bei Raumtemperatur nicht in Substanz haltbar. Sie haben Aktivierungsenergien zwischen 20 und 27 kcal/mol, während für 1  $E_A = 35 \pm 1$  kcal/mol gemessen wurde<sup>1a,b)</sup>. Von anderen alkylsubstituierten 1,2-Dioxetanen unterscheidet sich 1 auch durch die UV-Absorption, die mit  $\lambda_{max} = 260$  nm (Cyclohexan) etwa 20 nm kurzwellig verschoben ist<sup>2)</sup>. Diese herausragenden Eigenschaften haben uns veranlaßt, die thermische Zersetzung von 1 kalorimetrisch zu untersuchen.



Dazu wurden einzelne Kristalle von 1 im Probenkopf eines DSC-Kalorimeters<sup>3</sup> bei konstanter Aufheizgeschwindigkeit zersetzt. Die Thermogramme (Abb. 1) zeigen exotherme und endotherme Bereiche, sowie eine starke Abhängigkeit von der Aufheizgeschwindigkeit (Tabelle 1). Normiert man auf gleiche Einwaage, so ist die Gesamtfläche unter den Kurven innerhalb der Meßgenauigkeit konstant, bei kleinen Heizgeschwindigkeiten verschieben sich die Flächenverhältnisse A:B jedoch zugunsten von A.

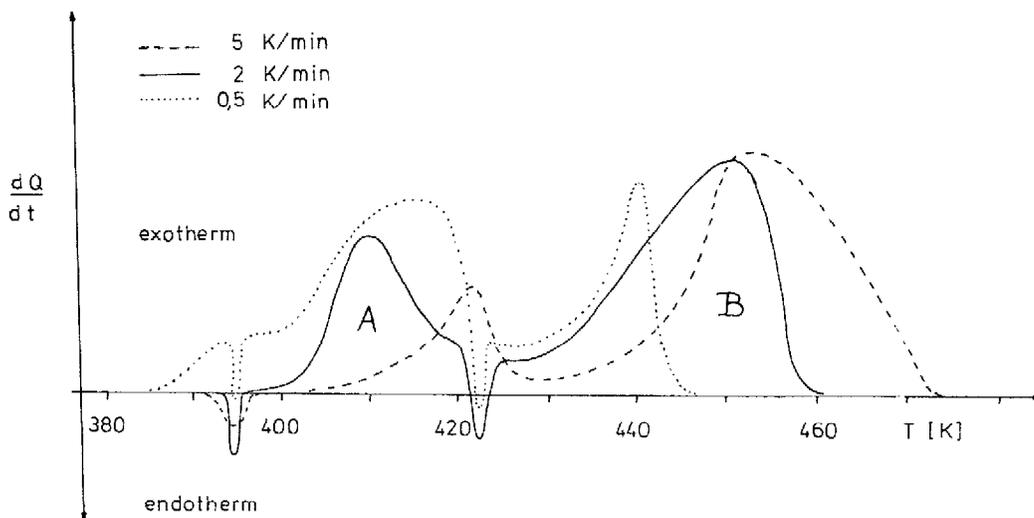


Abb. 1: Thermogramm von Kristallen des Adamantyliden-adamantan-1,2-dioxetan 1 bei verschiedenen Aufheizgeschwindigkeiten. Gesamtfläche =  $-75 \pm 3$  kcal/mol.

Tabelle 1: Relative Wärmemengen im ersten exothermen und zweiten exothermen Gebiet (A und B) bei verschiedenen Aufheizgeschwindigkeiten.

A	B	Heizgeschwindigkeit
70 %	30 %	0,5 K/min
32 %	68 %	2 K/min
20 %	80 %	3 K/min
16 %	84 %	5 K/min
10 %	90 %	8 K/min

Diese Vorgänge lassen sich folgendermaßen deuten:

Die Reaktionsenthalpie der thermischen Zersetzung ist  $\Delta H_R = -75 \pm 3$  kcal/mol für die Reaktion  $(1)_{\text{fest}} \longrightarrow (2)_{\text{fl.}}^{4)}$ . In deren Verlauf liegt bei 394 K eine endotherme, reversible Phasenumwandlung fest/fest. Bei dieser Temperatur setzt auch bereits die stark exotherme Zersetzung ein (Teil A), die wegen des ungünstigen Wärmekontakts Kristall/Probenkopf die Temperatur des Kristalls der Probentemperatur vorauslaufen lässt. Naturgemäß kommt dieser Vorgang bei kleinen Heizgeschwindigkeiten stärker zum Tragen. Der durch die beginnende Zersetzung langsam einsetzende Schmelzvorgang ist endotherm und verbessert gleichzeitig den Wärmeübergang, daher "kühlt die Reaktion ab", die Kurve nähert sich wieder

der Nulllinie. Nach dem Schmelzen ( $T_S \sim 422$  K) zersetzt sich das verbliebene Dioxetan 1 exotherm mit dem üblichen Kurvenverlauf (Teil B).

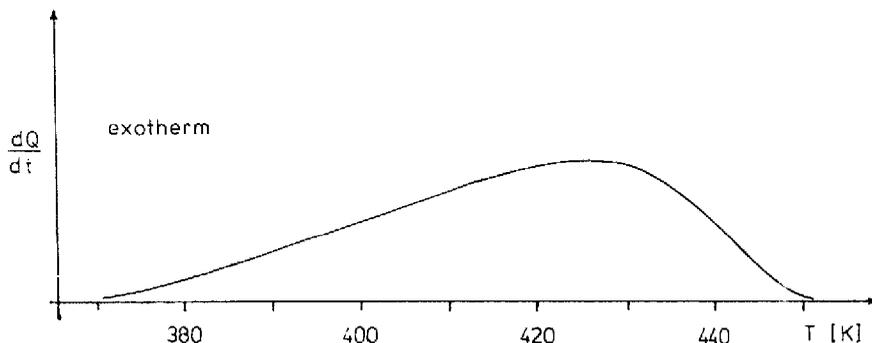


Abb. 2: Thermogramm von kristallinem 1, durch Verreiben mit  $Al_2O_3$ -Pulver verdünnt. Aufheizgeschwindigkeit 2 K/min.

Einen Test für diese Deutung bringt Abb. 2. Verdünnt man 1 durch vorsichtiges Verreiben mit geglühtem  $Al_2O_3$ -Pulver, so entfallen Überhitzungen und man erhält ein "normales" Thermogramm, das allerdings durch die Isolationswirkung des  $Al_2O_3$  stark verschmiert ist, die Phasenumwandlungsprodukte sind nicht mehr zu erkennen.

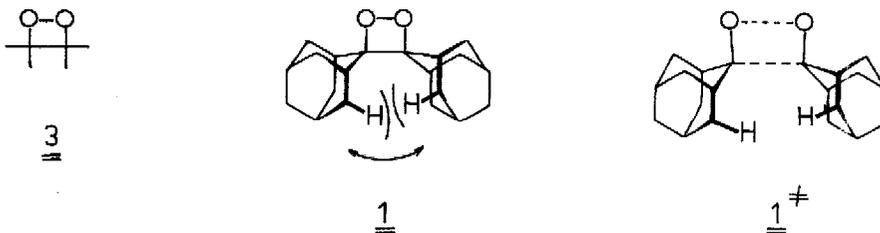
Aus dem Thermogramm von kristallinem Adamantylidenadamantan-1,2-dioxetan 1 läßt sich somit folgendes schließen:

- Die Reaktionsenthalpie  $\Delta H_R = -75 \pm 3$  kcal/mol liegt noch etwas höher als die des Tetramethyl-1,2-dioxetans 3 ( $\Delta H_R^{fest} = -72 \pm 3$  kcal/mol)<sup>5)</sup>.
- 1 zeigt eine reversible Phasenumwandlung bei  $T_U = 394$  K ( $\Delta H_U = 1,3$  kcal/mol). Die Schmelzenthalpie läßt sich zu  $\Delta H_S = 5$  kcal/mol abschätzen. Die Schmelztemperatur ist unter diesen Bedingungen  $T_S \sim 422$  K.

Zusammen mit der Aktivierungsenergie  $E_A = 35 \pm 1$  kcal/mol stehen dem Molekül im Übergangszustand  $E^\ddagger = E_A - \Delta H_R = 110 \pm 5$  kcal/mol zur Verfügung. Das entspricht einem Energieüberschuß von  $\sim 28$  kcal/mol über den elektronisch angeregten Singulettzustand  $S_1$  des Adamantanon<sup>6)</sup>!

Der Vergleich Adamantylidenadamantan-1,2-dioxetan 1 mit Tetramethyl-1,2-dioxetan 3 zeigt, daß 1 trotz seines um  $\sim 3$  kcal/mol höheren Energieinhalts thermisch wesentlich stabiler ist. Wir führen dies auf die sterische Enge in der Konformation von 1 zurück. Die Adamantanreste werden durch die starke sterische Wechselwirkung  $\beta$ -ständiger Wasserstoffatome auseinandergedrückt.

Diese zusätzliche Energie wird zur Reaktionsenthalpie beitragen. Ein Teil davon wird jedoch die Ringspannung mindern und die O-O-Bindung im Vierring stärken.



Die regelrechte "Verzahnung" der  $\beta$ -ständigen Wasserstoffatome macht den Vierring so unbeweglich, daß im Übergangszustand  $1^\ddagger$  auch die C-C-Bindung des Dioxetanrings gedehnt sein muß. Zusammen mit der Verstärkung der O-O-Bindung gegenüber anderen 1,2-Dioxetanen läßt sich so die höhere Aktivierungsenergie der Thermolyse trotz des höheren Energieinhalts deuten.

#### Literatur und Anmerkungen

- \* ) Korrespondenzautor, Institut für Organische Chemie der Universität D-852 Erlangen, Henkestraße 42.
- \*\* ) Hochenergetische Moleküle, 4. Mitteilung. 3. Mitteilung siehe P. Lechtken, Z. Naturforsch., im Druck. Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Unterstützung durch eine Sachbeihilfe.
- a) P. Lechtken, Chem. Ber. 109, (1976).
    - b) G.B. Schuster, N.J. Turro, H.-C. Steinmetzer, A.P. Schaap, G. Faler, W. Adam und J.C. Liu, J. Amer. Chem. Soc. 97, 7110 (1975).
    - c) T. Wilson, D.E. Golan, M.S. Harris und A.L. Baumstark, J. Amer. Chem. Soc. 88, 1086 (1976).
    - d) J.H. Wieringa, J. Strating, H. Wynberg und W. Adam, Tetrahedron Lett. 1972, 169.
  2. P. Lechtken und H.-C. Steinmetzer, Chem. Ber. 108, 3159 (1975).
  3. DSC-Kalorimeter Typ CPC 600 der Firma Arion, Grenoble.
  4. Adamantanon (2) entsteht als unterkühlte Schmelze (Smp. = 529 - 531 K).
  5. P. Lechtken und G. Höhne, Angew. Chem. 85, 822 (1973), Angew. Chem. Internatl. Ed. Engl. 12, 772 (1973).
  6. Adamantanon  $E_S \sim 82$  kcal/mol,  $E_T \sim 76$  kcal/mol. S.L. Murov, Handbook of Photochemistry, Marcel Dekker (New York 1973).