



ELSEVIER

Thermochimica Acta 285 (1996) 1–10

thermochimica
acta

Geminale Substituenteneffekte. Teil 13¹. Standardbildungsenthalpien von alkylosubstituierten α -Amino-carbonsäureestern

Sergey P. Verevkin, Stephan Züffle, Hans-Dieter Beckhaus,
Christoph Ruchardt *

*Institut für organische Chemie und Biochemie der Universität Freiburg, D-79104 Freiburg i. Br.,
Albertstraße 21, Germany*

Eingegangen den 27. November 1996; angenommen den 29. Januar 1996

Zusammenfassung

Von hochreinen Proben der Aminosäureester **1a**, **1c** und **1d** wurden die Verbrennungsenthalpien $\Delta H_c^0(l)$ kalorimetrisch gemessen und die Verdampfungsenthalpien ΔH_{vap}^0 von **1b–e** aus der Temperaturabhängigkeit ihrer Dampfdrücke mit einer Überführungsmethode bestimmt. Zusammen mit Literaturdaten ergaben sich daraus folgende Standardbildungsenthalpien: $\Delta H_f^0(l)$ und $\Delta H_f^0(g)$ (in kJ mol^{-1}) für **1a** $-468,61 \pm 0,84$, $-419,4 \pm 1,4$; **1b** $-472,7 \pm 1,0$; **1c** $-542,1 \pm 1,1$, $-488,1 \pm 1,2$; **1d** $-534,80 \pm 0,96$, $-479,9 \pm 1$; **1e** $-504,66 \pm 0,83$. Die daraus berechnete synergetische Wechselwirkung der geminalen Substituenten und deren Abhängigkeit vom Verzweigungsgrad am zentralen C-Atom wird diskutiert.

Geminal substituent effects. Part 13¹. Standard enthalpies of formation of alkylsubstituted α -amino carboxylic acid esters

The title amino acid esters (**1a**) (**1c**) and (**1e**) were prepared in high purity. The enthalpies of combustion $\Delta H_c^0(l)$ of (**1a–e**) were measured using an isoperibolic calorimeter. The enthalpies of vaporization ΔH_{vap}^0 of (**1b–e**) were obtained from the temperature function of the vapour pressure measured in a flow system. The following enthalpies of formation have been obtained in the liquid and the gas phase respectively: $\Delta H_f^0(l)$ and $\Delta H_f^0(g)$ (in kJ mol^{-1}) for (**1a**) -468.61 ± 0.84 ,

* Corresponding author.

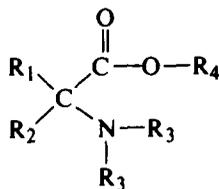
¹ Teil 12: S.P. Verevkin, W.-H. Peng, H.-D. Beckhaus, C. Ruchardt, Structural Chemistry, submitted

-419.4 ± 1.4 ; (**1b**) -472.7 ± 1.0 ; (**1c**) -542.1 ± 1.1 , -488.1 ± 1.2 ; (**1d**) -534.80 ± 0.96
 -479.9 ± 1.1 ; (**1e**) -504.66 ± 0.83 . The values of the synergetic interaction of geminal substituents are discussed in relation to the branching at the central C-atom.

Keywords: α -Amino carboxylic acid ester; Enthalpy of formation; Enthalpy of vaporization; Geminal substituents; Energetic interactions.

1. Einleitung

In den vorangehenden Arbeiten [1–2] haben wir die energetische Wechselwirkung von Amino- und Ester-Gruppen als geminale Substituenten an einem zentralen C-Atom, jeweils aus den experimentell gemessenen Standardbildungsenthalpien ΔH_f^0 typischer Vertreter einer homologen Reihe substituierter α -Aminocarbonsäureester bestimmt. Bei den ersten von uns studierten Beispielen ermittelten wir einen leicht stabilisierenden Effekt in den N-alkylierten Glycinestern (**1g**) und (**1h**) [1] aber in Mono- (**1f**) and Dialkyl- α -Aminocarbonsäureestern (**1a**, **1b**) eine Destabilisierung ΔH_{gem} von etwa 10 kJ mol^{-1} [1–2]. Um diese Wechselwirkungen auf der Basis eines größeren Datensatzes verlässlicher zu erfassen, wurden Messungen wiederholt und die neuen α -Aminocarbonsäureester (**1c–1e**) zusätzlich bearbeitet.



- (**1a**) $R_1=R_2=\text{CH}_3$; $R_3=\text{CH}_3$; $R_4=\text{CH}_3$.
 (**1b**) $R_1=R_2=\text{CH}_3$; $R_3=\text{CH}_3$; $R_4=\text{C}_2\text{H}_5$.
 (**1c**) $R_1=R_2=\text{CH}_3$; $R_3=\text{CH}_3$; $R_4=n\text{-C}_3\text{H}_7$.
 (**1d**) $R_1=\text{H}$; $R_2=\text{CH}_3$; $R_3=\text{C}_2\text{H}_5$; $R_4=\text{C}_2\text{H}_5$.
 (**1e**) $R_1=\text{H}$; $R_2=\text{C}_2\text{H}_5$; $R_3=\text{C}_2\text{H}_5$; $R_4=\text{C}_2\text{H}_5$.
 (**1f**) $R_1=\text{H}$; $R_2=\text{CH}_3$; $R_3=\text{CH}_3$; $R_4=\text{CH}_3$.
 (**1g**) $R_1=R_2=\text{H}$; $R_3=\text{CH}_3$; $R_4=\text{CH}_3$.
 (**1h**) $R_1=R_2=\text{H}$; $R_3=\text{CH}_3$; $R_4=\text{C}_2\text{H}_5$.

Die früher bestimmte Verbrennungsenthalpie von (**1a**) [1] wurde korrigiert und ebenso die Verdampfungsenthalpie von (**1b**) [2]. Neue Messungen der Verbrennungsenthalpien von (**1c**) und (**1d**) und Verdampfungsenthalpien von (**1c**), (**1d**), (**1e**) wurden mit der Überführungsmethode [3] durchgeführt und zusammen mit Literaturwerten für (**1e**) [6] und früher bestimmten Werten [1, 2] ausgewertet.

Wir berichten hier zusammenfassend über die Bestimmung der Bildungsenthalpien von (**1a–e**) durch Verbrennungskalorimetrie mit einem isoperibolen Makrokalorimeter [4–5], sowie über die Bestimmung der Verdampfungsenthalpien von **1** mit der schon früher [3,5] entwickelten Transportmethode. Bei der Berechnung von

Gruppeninkrementen wurden alle verfügbare Daten von **(1b)** [2], **(1e)** [6] und **(1f–h)** [1] mitberücksichtigt.

2. Synthese der α -Amino-carbosäureester

2.1. 2-Dimethylamino-2-methyl-propansäuremethylester (**1a**)

Bei 273 K wurden 43,5 ml Thionylchlorid (0,60 mol) zu 135 ml Methanol zugetropft. Danach wurden 88 g (0,53 mol) 2-Dimethylamino-2-methyl-propansäurehydrochlorid in kleinen Portionen zugegeben. Anschließend wurde die Mischung 3 h unter Rückfluß gekocht und wieder auf 273 K abgekühlt. Man tropfte nochmals 15 ml (0,21 mol) Thionylchlorid zu und erhitze die Suspension dann weitere 2 h unter Rückfluß. Das Lösungsmittel wurde abdestilliert und der farblose Rückstand unter Eiskühlung mit 100 ml ges. Kaliumcarbonatlösung versetzt. Die wässrige Emulsion wurde dreimal mit je 100 ml Methylenchlorid extrahiert und die vereinigten Phasen über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wurde entfernt und das gelbe Öl in Vakuum fraktioniert. Zur weiteren Aufreinigung wurde das farblose Öl anschließend mit einer Drehbandkolonne destilliert. Ausbeute: 6,6 g (9%), Siedepunkt: 341–342K/45 Mbar. – IR (Film): $\tilde{\nu} = 1720 \text{ cm}^{-1}$ (C=O). $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3) $\delta = 1,25$ [s, 6 H, $\text{C}(\text{CH}_3)_2$], 2,24 [s, 6 H, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$], 3,68 (s, 3 H, COOCH_3).

2.2. 2-Dimethylamino-2-methyl-propansäureethylester (**1b**)

Die Synthese von 2-Dimethylamino-2-methyl-propansäureethylester erfolgte nach Lit [2] aus 2-Brom-2-methylpropionsäureethylester und Dimethylamin. Ausbeute: 4,3 g (86%), Siedepunkt: 362K/40 Mbar. – IR (Film): $\tilde{\nu} = 1725 \text{ cm}^{-1}$ (C=O). $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3) $\delta = 1,22$ (t, $J = 7 \text{ Hz}$, OCH_2CH_3), 1,22 [s, 6 H, $\text{C}(\text{CH}_3)_2$], 2,24 [s, 6 H, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$], 4,14 (q, $J = 7 \text{ Hz}$, 2 H, OCH_2CH_3).

2.3. 2-Dimethylamino-2-methyl-propansäurehydrochlorid [7]

180 ml 96% Ameisensäure (5,0 mol) wurden vorgelegt und unter Eiskühlung wurden portionweise 50 g 2-Aminoisobuttersäure (0,49 mol) und danach 100 ml 32% Formalinlösung (1,0 mol) zugegeben. Die Mischung wurde 24 h unter Rückfluß erhitzt und anschließend mit 50 ml konzentrierte Salzsäure versetzt. Das Lösungsmittel wurde abdestilliert und der farblose Rückstand aus Essigsäure umkristallisiert. Ausbeute: 62,7 g (78%), Schmelzpunkt: 530 K (aus Essigsäure) (Lit. [7] 538K). $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, D_2O , DSS) $\delta = 1,54$ [s, 6 H, $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{N}(\text{CH}_3)_2\text{COOH})$], 2,83 [s, 6 H, $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{N}(\text{CH}_3)_2\text{COOH})$].

2.4. 2-Dimethylamino-2-methyl-propansäurepropylester (**1c**)

Gemäß **(1a)** wurden 88,5 g 2-Dimethylamino-2-methyl-propansäurehydrochlorid (0,53 mol) mit 270 ml wasserfreiem Propanol und 54 ml Thionylchlorid (0,74 mol)

umgesetzt. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels verblieb ein farbloser Rückstand, der mit 100 ml gesättigte Kaliumcarbonatlösung aufgelöst wurde. Analog (**1a**) wurde die wässrige Emulsion aufgearbeitet und das erhaltene Öl im Vakuum fraktioniert. Ausbeute: 6,9 g (8%), Siedepunkt: 351K/14 Mbar. – IR (Film): $\tilde{\nu} = 1730 \text{ cm}^{-1}$ (C=O). $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3) $\delta = 0,92$ (t, $J = 7$ Hz, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 1,28 [s, 6 H, $\text{C}(\text{CH}_3)_2$], 1,57–1,74 (m, 2 H, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 2,28 [s, 6 H, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$], 4,06 (t, $J = 7$ Hz, 2 H, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$).

2.5. 1,2-Diethylaminopropansäureethylester (**1d**)

Eine Mischung aus 71,4 g 2-Brompropansäureethylester (0,39 mol), 43,9 g Diethylamin (0,6 mol), 53,0 g Natriumcarbonat (0,50 mol), 7,5 g Natriumiodid und 500 ml wasserfreiem Aceton wurde 24 h unter Rückfluß erhitzt. Der verbliebene Feststoff wurde abfiltriert und das gelbe Filtrat eingedampft. Das gelbe Öl fraktionierte man im Vakuum. Ausbeute: 42,3 g (63%), Siedepunkt: 335K/6 Mbar (Lit. [8]: 323–325K/2–3 MBar). – IR (Film): $\tilde{\nu} = 1725 \text{ cm}^{-1}$ (C=O). $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3) $\delta = 0,98$ [t, $J = 7$ Hz, 6 H, $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$], 1,19 (t, $J = 7$ Hz, 3 H, OCH_2CH_3), 1,22 (d, $J = 7$ Hz, 3 H, HCCH_3), 2,42 – 2,71 [m, 4 H, $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$], 3,45 (q, $J = 7$ Hz, 1 H, HCCH_3), 4,09 (q, $J = 7$ Hz, 2 H, OCH_2CH_3).

2.6. 2-Diethylaminobutansäureethylester (**1e**)

Eine Lösung aus 43,8 g 2-Brombutansäureethylester (0,23 mol) in 500 ml wasserfreiem Aceton wurde mit 18,0 g Diethylamin (0,25 mol), 26,3 g Natriumcarbonat (0,50 mol) und 5,1 g Natriumiodid (0,035 mol) versetzt und 24 h unter Rückfluß erhitzt. Der verbliebene Feststoff wurde abfiltriert, das Filtrat eingedampft und in 200 ml Ether aufgenommen. Es wurde dreimal mit 2N Salzsäure extrahiert. Die wässrige Phase wurde mit Natriumcarbonat neutralisiert und mit Ether extrahiert. Man trocknete die organische Phase über Natriumsulfat, entfernte das Lösungsmittel und destillierte den Rückstand im Vakuum. Ausbeute: 19,8 g (46%), Siedepunkt: 384K/38 Mbar (Lit. [8] 343–353K/22 MBar). – IR (Film): $\tilde{\nu} = 1725 \text{ cm}^{-1}$ (C=O). $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3) $\delta = 0,93$ (t, $J = 7$ Hz, 3 H, HCCH_2CH_3), 1,04 [t, $J = 7$ Hz, 6 H, $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$], 1,28 (t, $J = 7$ Hz, 3 H, OCH_2CH_3), 1,53 – 1,85 (m, 4 H, HCCH_2CH_3), 2,42 – 2,56 und 2,67 – 2,81 [m, 4 H, $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$], 3,25 [t, $J = 7$ Hz, 1 H, HCCH_2CH_3], 4,15 (q, $J = 7$ Hz, 2 H, OCH_2CH_3).

3. Verbrennungsexperimente: Probenvorbereitung und Durchführung

Die untersuchten Verbindungen wurden durch Destillation an einer Drehbandkolonne auf eine Reinheit von 99,99% gebracht. (Die Bedingungen der GC-Analyse waren: Fraktometer 4130 der Fa. Carlo Erba mit FID-Detektor, 25m Quarz Kapillarsäule OV-17, Injektor und Detektor 503 K; Offentemperatur 353 bis 453 K, Heizrate 10 K/min. und Nachweisgrenze einer Verunreinigung ca. 0,005%). Die Substanzproben von (**1a**), (**1e**) and (**1d**) für die Verbrennungsexperimente wurden in kleine Polyethylen-

Ampullen (neoLab-Mikro-Pasteurpipetten 1,0 ml) eingeschweißt. Die Verbrennung erfolgte im Platin-Tiegel im Makrokalorimeter mit gerührtem Außenbad (Konstruktion nach S. Sunner [9]). Bei jeder Messung wurden etwa 450 mg Substanz verwendet (für eine ausführliche Versuchsbeschreibung siehe [4–5,10]). Sowohl die Berechnung des isothermen Bombenprozesses bei 298 K als auch die Korrektur der ermittelten Daten auf Standardbedingungen erfolgte nach dem üblichen Verfahren [9]. Hierzu wurden mehrere Hilfsgrößen benötigt. Die Bestimmung der Dichten der untersuchten Verbindungen erfolgte mit einem Pyknometer. Die spezifischen Wärmekapazitäten c_p wurden mittels Differential-Scanning-Kalorimetrie bestimmt. Die entsprechenden Werte sind in Tabelle 1 zusammengestellt. Durch quantitative Analyse der Verbrennungsprodukte (Titration mit 0,1N Natronlauge gegen Methylrot) wurden entsprechende Korrekturen [9–10] vorgenommen. Das Wärmeäquivalent des Makrokalorimeters (leere Bombe) ergab sich aus Kalibriermessungen mit Benzoesäure (Probe 39i des National Bureau of Standards) zu $\epsilon(\text{calor}) = 25105,03 \pm 0,88$ (0,0035%) $\text{J} \cdot \text{K}^{-1}$. Um Platz zu sparen, wird für jede Substanz nur ein typisches Verbrennungsexperiment wiedergegeben (Tabelle 2). Die Resultate aller zur Auswertung herangezogenen Versuche sind in Tabelle 3 aufgelistet.

4. Messung der Verdampfungsenthalpien [5]

Die Bestimmung der Verdampfungsenthalpie von **1** erfolgte nach der Überführungsmethode [5] im gesättigten Gasstrom. Proben von ca. 0,3–0,5 g wurden mit ca. 20 ml Glaskugeln (Durchmesser ca. 0,5 mm) gut vermischt und in ein thermostatisierbares U-Rohr gefüllt. Anschließend wurde ein N_2 -Gasstrom durch das U-Rohr geleitet und die überführte Substanz in einem zweiten abgekühlten U-Rohr aufgefangen. Das Kondensat wurde mit einem definierten Volumen der Acetonitril-Lösung eines GC-Standards bekannter Konzentration aufgenommen und seine Masse gaschromatographisch bestimmt (Fraktometer 4130, Fa. Carlo Erba mit FID-Detektor, Kapillarsäule, Quarz, OV-17, 25 m, Injektor 503 K, Detektor 503 K). Zur Ermittlung der

Tabelle 1
Hilfsgrößen für die Verbrennungskalorimetrie

	Reinheit in %	$d(293 \text{ K})/\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	$c_p(298 \text{ K})^a/\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$	$(dV/dt)^b/10^{-6} \cdot \text{K}^{-1}$
1a	99,99	0,948	2,18	1,0
1c	99,99	0,979	1,67	1,0
1d	99,99	0,965	2,36	1,0
Baumwolle ^c		1,50	1,70	0,1
Polyethylen ^d		0,920	2,53	0,1

^a aus DSC-Messungen.

^b Geschätzt.

^c $\text{CH}_{1,774}\text{O}_{0,887} \Delta_{\text{u}}^{\text{e}}(\text{Baumwolle}) = -16945,2 \pm 4,2 \text{ J g}^{-1}$

^d $\text{CH}_{1,930} \Delta_{\text{u}}^{\text{e}}(\text{Polyethylen}) = -46372,2 \pm 2,8 \text{ J g}^{-1}$

Tabelle 2
Zusammenfassung typischer Verbrennungsexperimente^a von 1

	1a	1c	1d
$m_{(\text{Sub})}/\text{g}^b$	0,409775	0,396940	0,385733
m_{PE}/g^b	0,468965	0,487964	0,515993
$m_{\text{Faden}}/\text{g}^b$	0,000915	0,000866	0,000865
$\Delta T_c/\text{K}^b$	1,36558	1,42398	1,46164
$\epsilon_{\text{calor}}(-\Delta T_c)/\text{J}^c$	-34282,6	-35749,1	-36694,5
$\epsilon_{\text{cont}}(-T_c)/\text{J}^c$	-20,21	-20,84	-22,05
$\Delta E_{\text{zers}}(\text{HNO}_x)/\text{J}$	29,6	26,44	26,48
$\Delta E_{\text{corr}}/\text{J}^d$	13,22	13,60	14,02
$-m_{\text{PE}}\Delta u_c/\text{J}$	21751,7	22632,9	23933,0
$-m_{\text{Faden}}\Delta u_c/\text{J}$	15,48	14,69	14,64
$\Delta u_c(\text{Sub})/\text{J g}^{-1}$	-30486,72	-32954,02	-32994,26
$\Delta H_c(\text{Sub})/\text{kJ mol}^{-1}$	-4432,11	-5717,31	-5724,26
$\Delta H_r(\text{Sub})/\text{kJ mol}^{-1}$	-466,19	-539,65	-532,71

^a Bezeichnung der Größen siehe [10].

^b Auftriebskorrektur vorgenommen.

^c $\Delta T_c = T_f - T_i + \Delta T_{\text{corr}}$; $T_h = 298 \text{ K}$; $p_{\text{gas}}^i = (30, 40) \text{ bar}$; ϵ_{calor} aus Kalibriermessungen mit Benzoesäure

$\epsilon_{\text{cont}}(-\Delta T_c) = \epsilon_{\text{cont}}(T^i - 298 \text{ K}) + \epsilon_{\text{cont}}^f(298 \text{ K} - T^f + \Delta T_{\text{corr}})$.

^d ΔE_{corr} : Summe der Posten 81–85, 87–90, 93 and 94 in Lit. [10].

Tabelle 3
Spezifische Verbrennungsenergien (Δu_c^0) und molare Verbrennungsenthalpien (ΔH_c^0)

1a	1c	1d
$-\Delta u_c^0/\text{J g}^{-1}$		
30486,7	32954,0	32994,2
30459,1	32922,6	32983,7
30456,6	32950,7	32992,9
30470,4	32936,5	32968,3
30476,7	32935,2	32971,2
<i>Mittelwert:</i>		
30469,9	32939,8	32982,1
$\Delta H_c^0 \pm s^a/\text{kJ mol}^{-1}$		
4429,68	5714,84	5722,17
$\pm 0,79$	$\pm 0,99$	$\pm 0,92$

^a Die Standardabweichung $\pm s$ berücksichtigt die Streubreite in die Auswertung eingehender Messungen.

Verdampfungsenthalpien wurden aus den überführten Substanzmengen die Dampfdrücke errechnet und deren Logarithmen linear mit den reziproken absoluten Temperaturen korreliert. Durch ein iteratives Verfahren wurde der Restdampfdruck bei der Kondensationstemperatur ermittelt und bei der Auswertung berücksichtigt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 4 zusammengestellt.

Tabelle 4
Ergebnisse der Dampfdruckmessungen

	T^a/K	m^b/mg	V_{N_2}/l	p^c/mbar	$\Delta H_f^0/\text{kJ mol}^{-1}$
	278,1	7,10E+00	2,448	4,711E-01	
	283,3	5,16E+00	1,148	7,195E-01	
	288,2	5,70E+00	0,842	1,073E+00	
	293,2	8,17E+00	0,815	1,581E+00	
1b	298,2	6,46E+00	0,459	2,211E+00	$51,64 \pm 0,52$
	303,2	5,25E+00	0,268	3,072E+00	
	308,1	5,22E+00	0,191	4,276E+00	
	313,2	3,27E+00	0,089	5,745E+00	
	282,8	6,45E+00	3,828	2,468E-01	
	288,8	1,07E+01	3,894	3,987E-01	
	293,7	6,51E+00	1,582	5,948E-01	
1c	298,7	1,50E+01	2,470	8,742E-01	$54,04 \pm 0,51$
	303,6	8,75E+00	1,040	1,210E+00	
	308,7	1,53E+01	1,235	1,783E+00	
	313,6	7,51E+00	0,455	2,368E+00	
	318,6	5,38E+00	0,328	3,240E+00	
	283,2	4,48E+00	2,313	2,897E-01	
	288,2	5,62E+00	1,818	4,546E-01	
	293,1	3,27E+00	0,718	6,654E-01	
1d	298,3	2,92E+00	0,438	9,647E-01	$54,87 \pm 0,56$
	303,4	3,33E+00	0,335	1,435E+00	
	308,3	2,20E+00	0,160	1,983E+00	
	313,2	4,10E+00	0,215	2,736E+00	
	283,2	5,25E+00	5,328	1,355E-01	
	288,1	1,03E+01	6,683	2,100E-01	
1e	293,2	6,16E+00	2,632	3,149E-01	$57,33 \pm 0,21$
	298,2	5,01E+00	1,436	4,668E-01	
	303,2	7,95E+00	1,547	6,853E-01	
	308,1	5,75E+00	0,782	9,782E-01	
	313,2	4,25E+00	0,399	1,414E+00	

^a Sättigungstemperatur, N₂ Gasstrom 0,8 bis 1,5 l/h.

^b Masse der bei T_{kond} kondensierten Substanz je 1 N₂.

^c Dampfdruck bei der Temperatur T , errechnet aus der kondensierten Masse und dem Restdampfdruck bei $T_{\text{kond}} = 243$ bis 245 K.

5. Diskussion der Ergebnisse

In Tabelle 5 sind die Endergebnisse der Verbrennungs- und Dampfdruckmessungen sowie die Bildungsenthalpien im Gaszustand für die Verbindungen **1** angegeben. Die Berechnungsmethode für die Bestimmung des "capto-dativen Effekts" im Grundzustand ist aus [1–2] schon bekannt. Die benötigten Inkremente sind in Tabelle 6 zusammengefaßt. Die Bildungsenthalpie-Inkremente für Alkylgruppen wurden von Schleyer [11] übernommen (Tabelle 6, Spalte 1). Die Inkremente für funktionelle Gruppen in [1] wurden aus den monosubstituierten Verbindungen mit $\Delta H_f^0(\text{g})$ -

Tabelle 5

Gemessene molare Standardwerte bei 298 K von **1** in kJ mol⁻¹

	$\Delta H_f^\circ(l)$	$\Delta H_f^\circ(l)$	$\Delta H_f^\circ(298\text{ K})$	$\Delta H_f^\circ(g)$
1a	$-4429,68 \pm 0,79$	$-468,61 \pm 0,84$	$49,2 \pm 1,1^a$	$-419,4 \pm 1,4$
1b	–	$-524,38 \pm 0,88^b$	$55,69 \pm 0,42^b$	
			$51,64 \pm 0,52$	$-472,7 \pm 1,0$
1c	$-5714,84 \pm 0,99$	$-542,1 \pm 1,1$	$54,04 \pm 0,50$	$-488,1 \pm 1,2$
1d	$-5722,17 \pm 0,92$	$-534,80 \pm 0,96$	$54,87 \pm 0,56$	$-479,9 \pm 1,1$
1e	–	$-561,99 \pm 0,80^c$	$57,33 \pm 0,21$	$-504,66 \pm 0,83$
1f	–	$-440,70 \pm 0,75^a$	$46,3 \pm 1,1^a$	$-394,4 \pm 1,3^a$
1g	–	$-414,34 \pm 0,67^a$	$45,40 \pm 0,46^a$	$-370,4 \pm 0,80^a$
1h	–	$-454,72 \pm 0,42^a$	$47,57 \pm 0,88^a$	$-407,15 \pm 0,96^a$

^a Daten wurden aus [1] genommen.^b Daten wurden aus [2] genommen.^c Daten wurden aus [6] genommen.

Werten aus [6] berechnet. Kürzlich sind in unserem Labor die Bildungsenthalpien von Mono-carbonsäureester bestimmt worden [12]. Anhand dieses vergrößerten Datensatzes wurde eine neue Inkrementierung für Ester vorgenommen (Tabelle 6, Spalte 2). In dieser Arbeit verwenden wir im Vergleich zu [1] auch verbesserte Inkremente für Monoamino-Verbindungen [13] (Tabelle 6, Spalte 3).

Für α -Aminocarbonsäureester wurde der Wert für das Fragment $\text{CH}_2[\text{N}, \text{CO}_2] = -24,0 \text{ kJ mol}^{-1}$ aus Bildungsenthalpiendaten von (**1g**) und (**1h**) als Mittelwert von $-22,5 \pm 0,79 \text{ kJ mol}^{-1}$ und $-25,5 \pm 0,9 \text{ kJ mol}^{-1}$ erhalten. Das Inkrement $\text{CH}[\text{N}, \text{CO}_2, \text{C}] = -7,5 \text{ kJ mol}^{-1}$ berechnet sich als Mittelwert aus den Bildungsenthalpien $\Delta H_f^\circ(g)$ der Verbindungen (**1d–f**), deren entsprechende Inkremente sich zu $-9,5 \pm 0,8 \text{ kJ mol}^{-1}$ (**1d**), $-6,1 \pm 1,1 \text{ kJ mol}^{-1}$ (**1e**) und $-4,4 \pm 1,3 \text{ kJ mol}^{-1}$ (**1f**) berechneten. Das Fragment $\text{C}[\text{N}, \text{CO}_2, 2\text{C}] = -0,5 \text{ kJ mol}^{-1}$ wurde als Mittelwert (mit Berücksichtigung der Fehlerbreite als Gewicht) aus den Bildungsenthalpien von (**1a–c**) berechnet (Tabelle 6, Spalte 4).

Das Resultat der Analyse der synergetischen Wechselwirkungen $\Delta\Delta H_{\text{amin-ester}}$ ist aus Tabelle 6 ersichtlich. Es gibt die Abweichung von einem additiven Substituenteneffekt auf die Bildungsenthalpien der α -Amino-carbonsäureestern an. Die Ergebnisse zeigen deutlich, daß die Wechselwirkung der Donor-Substituenten (Amino-Gruppe) und der Akzeptor-Substituenten (Ester-Gruppe) zu einer kleinen Stabilisierung von etwa $-3,0 \text{ kJ mol}^{-1}$ für die Glycinersterderivate $\text{CH}_2[\text{N}, \text{CO}_2]$ führt. Bei Einführung von Alkyl-Substituenten in α -Position ($\text{CH}[\text{N}, \text{CO}_2, \text{C}]$ und $\text{C}[\text{N}, \text{CO}_2, 2\text{C}]$) schlägt dies zur einer Destabilisierung von 7,2 bis 9,6 kJ mol^{-1} (Tabelle 6, Spalte 6) um in qualitativer Übereinstimmung mit den früheren Ergebnisse [1–2].

Danksagungen

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die Unterstützung dieser Arbeit. S. Verevkin dankt der *Alexander von*

Tabelle 6
 Inkremente der Bildungsenthalpie von Alkylgruppen (ΔH_{alkyl}) und mit NR_2 und CO_2R substituierten Alkylgruppen, sowie die daraus errechneten synergetischen Effekte (ΔH_{gem}) zwischen diesen Substituenten (in $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)^a

$\Delta H_{\text{alkyl}}[1]$ 1	$\Delta H_{\text{ester}}[12]$ 2	$\Delta H_{\text{amin}}[13]$ 3	$\Delta H_{\text{amin-ester}}$ 4	$\Delta\Delta H_{\text{amin-ester}}$ 5
$\text{CH}_3[\text{C}]$	-42,05	$\text{CH}_3[\text{CO}_2]$	-42,05	$\text{CH}_2[\text{N}, \text{CO}_2]$
$\text{CH}_2[2\text{C}]$	-21,46	$\text{CH}_2[\text{CO}_2, \text{C}]$	-25,02	$\text{CH}[\text{N}, \text{CO}_2, \text{C}]$
$\text{CH}[3\text{C}]$	-9,04	$\text{CH}[\text{CO}_2, 2\text{C}]$	-18,70	$\text{C}[\text{N}, \text{CO}_2, 2\text{C}]$
$\text{C}[4\text{C}]$	-1,26	$\text{C}[\text{CO}_2, 3\text{C}]$	-13,43	$\text{C}[\text{N}, \text{CO}_2, 2\text{C}]$

^a Nachbaratome in eckigen Klammern.

Inkremente der Fragmenten: in Aminen $\text{N}[3\text{C}] = 105,27$, in Estern $\text{CO}_2[2\text{C}] = -327,05$, $\text{CH}_3[\text{O}-\text{CO}-\text{C}] = -42,05$, $\text{CH}_2[\text{O}-\text{CO}-\text{C}] = -33,76$, $\Delta\Delta H_{\text{amin-ester}} = \Delta H_{\text{amin-ester}}(\text{Spalte 5}) - \Delta H_{\text{ester}}(\text{Spalte 2}) - \Delta H_{\text{amin}}(\text{Spalte 4}) + \Delta H_{\text{alkyl}}(\text{Spalte 1})$.

Humboldt Stiftung für ein Forschungsstipendium und Herrn E. Hickl für experimentelle Unterstützung.

Literatur

- [1] S. Verevkin, H.-D. Beckhaus and C. Rüchardt, *Thermochim. Acta*, 197 (1992) 27.
- [2] R. Schulze, H.-D. Beckhaus and C. Rüchardt, *Chem. Ber.*, 126 (1993) 1031.
- [3] W. Bernlöhr, H.-D. Beckhaus, C. Rüchardt, K. Peters and H.G.v. Schnering, *Chem. Ber.*, 117 (1984) 1013.
- [4] H.-D. Beckhaus, C. Rüchardt and M. Smisek, *Thermochim. Acta*, 79 (1984) 149.
- [5] H.-D. Beckhaus, G. Kratt, K. Lay, J. Geiselmann, C. Rüchardt, B. Kitschke and H.J. Lindner, *Chem. Ber.*, 113 (1980) 3441.
- [6] J.B. Pedley, R.D. Naylor and S.P. Kirby, *Thermochemical Data of Organic Compounds*, 2. Aufl., Chapman and Hall, London 1986.
- [7] H.T. Clarke, H.B. Gillespie and S.Z. Weisshaus, *J. Am. Chem. Soc.*, 55 (1933) 4571.
- [8] R.C. Fuson, *J. Am. Chem. Soc.*, 50 (1928), 1448.
- [9] S. Sunner und M. Mansson (Ed.), *Experimental Thermochemistry*, Pergamon Press, Oxford, 1979.
- [10] W.N. Hubbard, S.W. Scott and G. Waddington in F.D. Rossini (Ed.), *Combustion Calorimetry*, Interscience Publishers, 1956, p. 75–127.
- [11] P.v.R. Schleyer, J.E. Williams, K.R. Blanchard, *J. Am. Chem. Soc.*, 92 (1970) 2377.
- [12] S.P. Verevkin, K. Rakus, H.-D. Beckhaus, R.S. Belen'kaja and C. Rüchardt, *Thermochim. Acta*, (1995) im Druck.
- [13] F. Welle, S.P. Verevkin, H.-D. Beckhaus, M. Keller and C. Rüchardt, *Chem. Ber.*, 127 (1994) 697.