

GEMINALE SUBSTITUENTENEFFEKTE. TEIL I. THERMOCHEMIE VON 1-NITRO-, 2-NITRO-, 2,2-DINITRO- UND 2-CYANO-2-NITROADAMANTAN

KATHARINA FRITZSCHE, BARBARA DOGAN, HANS-DIETER BECKHAUS
und CHRISTOPH RÜCHARDT

*Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität Freiburg, Albertstr. 21,
D-7800 Freiburg (F.R.G.)*

(Eingegangen am 24 Juli 1989)

ABSTRACT

The heats of combustion of 1-nitroadamantane (**1**), 2-nitroadamantane (**2**), 2,2-dinitroadamantane (**3**) and 2-cyano-2-nitroadamantane (**4**) were measured by combustion calorimetry, and the heats of sublimation were derived from the temperature dependence of the vapour pressure measured in a flow system. The results for ΔH_c^\ominus (c) and ΔH_{Sub} (in kJ mol⁻¹, standard deviation in parentheses) are: **1**, -5824.1 (± 2.2) and 63.6 (± 1.0); **2**, -5841.0 (± 2.2) and 58.0 (± 2.3); **3**, -5685.2 (± 1.0) and 96.4 (± 1.4); **4**, -6238.4 (± 1.5) and 70.0 (± 1.9).

A comparison of the resulting heats of formation ΔH_f^\ominus (g) (in kJ mol⁻¹, standard deviation in parentheses) for **1** = -191.1 (± 2.4), **2** = -179.8 (± 3.2), **3** = -154.3 (± 1.7) and **4** = -21.0 (± 2.5) reveals a destabilizing interaction of the geminal substituents in **3** and **4** amounting to 59 kJ mol⁻¹ (nitro/nitro) and 33 kJ mol⁻¹ (nitro/cyano) respectively.

ZUSAMMENFASSUNG

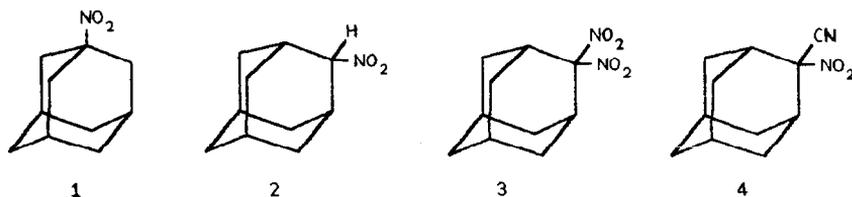
Die Verbrennungsenthalpien von 1-Nitroadamantan (**1**), 2-Nitroadamantan (**2**), 2,2-Dinitroadamantan (**3**) und 2-Cyano-2-nitroadamantan (**4**) wurden kalorimetrisch bestimmt, die Sublimationsenergien aus der Temperaturabhängigkeit der Dampfdrücke abgeleitet, die mit der Überführungsmethode gemessen wurden, ΔH_c^\ominus (c), ΔH_{Sub} . [kJ mol⁻¹ (Standardabw.)]: **1** = -5824,1 ($\pm 2,2$), 63,6 ($\pm 1,0$); **2** = -5841,0 ($\pm 2,2$), 58,0 ($\pm 2,3$); **3** = -5685,2 ($\pm 1,0$), 96,4 ($\pm 1,4$); **4** = -6238,4 ($\pm 1,5$), 70,0 ($\pm 1,9$).

Der Vergleich der daraus ermittelten Standardbildungsenthalpien ΔH_f^\ominus (g) [kJ mol⁻¹ (Standardabw.)] für **1** = -191,1 ($\pm 2,4$); **2** = -179,8 ($\pm 3,2$); **3** = -154,3 ($\pm 1,7$) und **4** = -21,0 ($\pm 2,5$) mit aus Gruppenelementen ermittelten Werten ergibt eine destabilisierende Wechselwirkung für geminale Substituenten: in **3** von 59 kJ mol⁻¹ (Nitro/Nitro) und in **4** von 33 kJ mol⁻¹ (Nitro/Cyano).

EINLEITUNG

Nitroverbindungen sind bislang nur wenig Gegenstand thermochemischer Untersuchungen gewesen, verlässliche thermochemische Daten, insbesondere Standardbildungsenthalpien für die Gasphase, existieren kaum. Nur einfache Vertreter von nitrosubstituierten Alkanen sind vermessen worden [1–6].

Hier soll der Einfluß der Nitrogruppe auf das tertiäre und sekundäre Kohlenstoffatom im Adamantan untersucht sowie die Auswirkung eines weiteren Substituenten in geminaler Position auf das Grundgerüst bearbeitet werden. Dazu wurden die Nitroadamantane 1–4 ausgewählt, über deren Synthesen und thermochemische Messungen zur Bestimmung ihrer Standardbildungsenthalpien ΔH_f^\ominus (g) berichtet wird.



Die Verbrennungswärmen ΔH_c^\ominus (c) wurden in dem schon beschriebenen Mikrokalorimeter [7] ermittelt, die Sublimationsenthalpien ΔH_{Sub} wurden aus der Temperaturabhängigkeit der Dampfdrücke mit Hilfe der ebenfalls beschriebenen Überführungsmethode [8] ermittelt.

SYNTHESEN

1- und 2-Nitroadamantan (**1** und **2**) wurden in Analogie zu Literaturvorschriften [9] durch Oxidation der entsprechenden Aminoverbindungen hergestellt. Als Oxidationsmittel hat sich *m*-Chlorperbenzoesäure als günstig erwiesen.

1-Nitroadamantan (1)

3,00 g (19,8 mmol) 1-Aminoadamantan wurden mit 16,2 g (79,8 mmol) 85-%iger *m*-Chlorperbenzoesäure in 360 ml 1,2-Dichlorethan, wie in Lit. 9 beschrieben, umgesetzt und aufgearbeitet.

Ausb. 1,46 g (39,9%); Schmp. 159,0 °C (159,0 °C laut Lit. 10).

GC (SE-30, Kapillare, 25 m, 150 °C): Retentionszeit (Rt) = 6,4 min.

IR (KBr): $\nu = 1525 \text{ cm}^{-1}$ (C–NO₂, st, as); 1365 cm^{-1} (C–NO₂, st, sy).

¹H-NMR (90 MHz/CCl₄/TMS): $\delta = 1,7$ (mc, 6H, 2-, 8-, 9-H), 2,2 (mc, 9H).

¹³C-NMR (CDCl₃): $\delta = 29,66$ (C_t, C-3, C-5, C-7), 35,44 (C_s, C-4, C-6, C-10), 40,73 (C_s, C-2, C-8, C-9), 84,54 (C_q, C-1).

MS (80 eV): m/z (%) = 135 (100, $[M-NO_2]^+$), 107 (9), 93 (28), 91 (12, $[C_7H_7]^+$), 81 (12), 79 (36), 67 (15), 41 (19).

2-Nitroadamantan (2)

2-Aminoadamantan wurde auf klassischem Weg [11] über das Oxim aus Adamantanon und durch anschließende Reduktion mit Lithiumaluminiumhydrid hergestellt. Die Umsetzung von 2,85 g (18,8 mmol) 2-Aminoadamantan mit 16,2 g (81 mmol) 85%iger *m*-Chlorperbenzoesäure erfolgt analog der für 1-Nitroadamantan.

Ausb. 1,85 g (54%); Schmp.: 168–169 °C (aus Methanol), 172,0 °C (aus Petrolether (Sdp. 30–50 °C))

GC (SE-30, Kapillare, 25 m, 150 °C): R_t = 6,7 min.

IR (KBr): ν = 1530 cm^{-1} (NO_2 , st, as).

1H -NMR (90 MHz/ CCl_4 /TMS): δ = 1,7–1,9 (m br, 12H), 2,7 (m_c br, 2H, 1-H, 3-H), 4,25 (m br, 2-H).

^{13}C -NMR ($CDCl_3$): δ = 26,76 (C_t , C-5, C-7), 31,24 (C_t , C-1, C-3), 32,10 und 37,05 (C_s , C-4, C-8, C-9, C-10), 37,05 (C_s , C-6), 88,62 (C_t , C-2).

MS (80 eV): m/z (%) = 181 (5, M^+), 135 (100, $[M-NO_2]^+$), 107 (6), 90 (30), 91 (31, $[C_7H_7]^+$), 81 (22), 79 (40), 77 (16, $[C_6H_5]^+$), 67 (40), 55 (12, $[C_4H_7]^+$), 53 (9), 41 (19), 39 (16, $[C_3H_3]^+$).

MS (15 eV): m/z (%) = 181 (1, M^+), 135 (100, $[M-NO_2]^+$), 91 (20, $[C_7H_7]^+$).

MS (Cl/NH_3): m/z (%) = 199 (100, $[M+18]^+$), 152 (28), 135 (24, $[M-NO_2]^+$).

2,2-Dinitro- und 2-Cyano-2-nitroadamantan waren noch nicht literaturbekannt und wurden aus 2-Nitroadamantan durch oxidative radikalische Substitution mit Hexacyanoferrat hergestellt. Die 2,2-Dinitroverbindung erhält man durch Oxidation mit stöchiometrischen Mengen an Kaliumhexacyanoferrat [12], 2-Cyano-2-nitroadamantan besser mit der Peroxodisulfatmethode unter Katalyse von Kaliumhexacyanoferrat [13].

2,2-Dinitroadamantan (3)

Zu einer Mischung von 27,6 g (75 mmol) Kaliumhexacyanoferrat(III) und 11,6 g (167 mmol) Natriumnitrit in 126 ml Wasser und 170 ml Ether wurde unter Stickstoffatmosphäre (N_2 , 99,99%) eine Lösung von (17,0 mmol) Natrium-2-adamantannitronat * in *tert.*-Butanol/Wasser getropft. Nach 1 h Rühren wurde mit Ether extrahiert. Das Rohprodukt von 3,34 g (87%) wurde mit Petrolether (Sdp. 30–50 °C) über Kieselgel filtriert. Nach Ein-

* Wird mit Natrium-*tert.*-butylat in *tert.*-Butanol analog der Vorschrift (in Lit. 12) hergestellt.

gen des Filtrats wurde mehrfach aus Methanol und anschließend aus Petrolether (Sdp. 30–50 °C)/Methylenchlorid 1 : 1 umkristallisiert.

Ausb. 1,53 g (39,8%); Schmp. 213,0 °C.

GC (SE-30, Kapillare, 25 m, 150 °C): Rt = 12,2 min.

IR (KBr): $\nu = 1570 \text{ cm}^{-1}$ (C–NO₂, st, as), 1320 cm^{-1} (C–NO₂, st, as).

¹H-NMR (90 MHz/CCl₄/TMS): $\delta = 1,9$ (mc, 12H), 3,3 (mc, 2H, 1-H, 3-H).

¹³C-NMR (CDCl₃): $\delta = 25,44$ (C_t, C-5, C-7) 33,45 (C_t, C-1, C-3), 34,57 (C_s, C-4, C-8, C-9, C-10), 36,59 (C_s, C-6), 124,07 (C_q, C-2).

MS (70 eV): m/z (%) = 150 (16, [M–NO₂–NO]⁺), 149 (18), 133 (24), 121 (36), 91 (100, [C₇H₇]⁺).

MS (CI/iso-Butan): m/z (%) = 180 (30, [M–NO₂]⁺), 169 (30), 149 (100).

MS (CI/NH₃): m/z (%) = 244 (16, [M + 18]⁺), 183 (20), 166 (30), 150 (100, [C₁₀H₁₄O]⁺)

MS (NCI/NH₃): m/z (%) = 194 (10), 180 (40, [M–NO₂]⁺), 155 (18), 93 (100).

C₁₀H₁₄N₂O₄ (226,2).

Ber. C 53,09 H 6,24 N 12,38.

Gef. C 52,84 H 6,27 N 12,20.

2-Cyano-2-nitroadamantan (4)

Zu einer Lösung von 8 mmol Natrium-2-adamantannitronat * in *tert.*-Butanol/Wasser wurden unter Stickstoffatmosphäre (N₂, 99,99%) eine Lösung von 1,5 g (30 mmol) Natriumcyanid in 6 ml Wasser und eine Lösung von 640 mg (2,7 mmol) Kaliumhexacyanoferrat(III) in 5 ml Wasser gegeben. Nach Zugabe von 4 ml Methylenchlorid wurden unter Eiskühlung 2,16 g (9 mmol) Natriumperoxodisulfat in kleinen Portionen zugegeben. Nach Rühren über Nacht wurde auf Wasser gegossen und mit Methylenchlorid extrahiert. Die Extrakte wurden mit Wasser frei von *tert.*-Butanol gewaschen, über CaCl₂ getrocknet und eingeengt. Das Rohprodukt von 830 mg (50%) wurde einer Kugelrohrdestillation bei 100 °C Ofentemp./0.1 Torr unterworfen. Das Destillat von 649 mg (39%) wurde mehrfach aus Methanol und anschließend aus Petrolether (Sdp. 30–50 °C) umkristallisiert.

Ausb. 516,2 mg (31,3 %); Schmp. 189,0 °C.

GC (SE-30, Kapillare, 25 m, 150 °C): Rt = 10,9 min.

IR (KBr): $\nu = 1550 \text{ cm}^{-1}$ (C–NO₂, st, as), keine Absorption im Bereich 2000–2500 cm^{-1} .

¹H-NMR (250 MHz/CDCl₃/TMS): $\delta = 1,8$ (mc, 12H), 2,9 (mc, 1-H, 3-H).

¹³C-NMR (CDCl₃): $\delta = 25,54$ und $25,72$ (C_t, C-5, C-7), 32,19 und 35,12 (C_s, C-4, C-8, C-9, C-10), 34,95 (C_t, C-1, C-3), 36,55 (C_s, C-6), 89,22 (C_q, C-2), 116,25 (C_q, C≡N).

MS (70 eV): m/z (%) = 160 (100, [M–NO₂]⁺), 133 (20, [M–NO₂–HCN]⁺), 118 (21), 104 (32).

MS (CI/NH₃): m/z (%) = 224 (43, [M + 18]⁺), 179 (53, [M-HCN]⁺), 177 (54), 160 (23, [M-NO₂]⁺), 150 (100, [C₁₀H₁₄O]⁺), 108 (26), 88 (25).

C₁₁H₁₅N₂O₂ (206,2).

Ber. C 64,06 H 6,84 N 13,58.

Gef. C 63,80 H 6,78 N 13,58.

Alle Proben wurden durch mehrmaliges Umkristallisieren aus Methanol und Petrolether gereinigt und im Vakuum über Phosphorpentoxid getrocknet. Anschließend wurden sie in einer trockenen Apparatur im Vakuum so oft sublimiert bis ein konstanter Brennwert resultierte. Besonders bei 1-Nitroadamantan **1** waren viele Sublimationsschritte notwendig, bis die Verbrennungswärme ihren maximalen Wert erreichte. Die Probe wurde dann unter Schutzgas (N₂) gehandhabt. Bei 2-Cyano-2-nitroadamantan **4** wurde auf eine Sublimation verzichtet, da dieses sich hierbei in geringem Maße zersetzte. Alle Proben waren GC-analytisch zu $\geq 99,99\%$ rein.

THERMOCHEMISCHE MESSUNGEN

Verbrennungsenthalpie

Die Messungen der Verbrennungsenthalpien erfolgten in einem isoperibolen aneroiden Mikrok calorimeter [7]. Die Kalibrierung erfolgte mit Benzoesäure (National Bureau of Standards, SRM 39 i).

50–60 mg der Substanz wurden zu einer Tablette (Durchmesser, 7 mm) mit 8 t gepreßt. 2-Nitroadamantan hatte eine klebrige, wachsartige Konsistenz, die Tabletten ließen sich nur mit einem Skalpell vom Preßwerkzeug lösen. Die Meßdaten sind in den Tabellen 1–4 angegeben. Die zur Berechnung des isothermen Bombenprozesses [14] und zur Korrektur auf

TABELLE 1

Resultate der Verbrennungsexperimente von 1-Nitroadamantan **1**^a

	Versuchsnummer			
	1	2	3	4
$m(\mathbf{1})$ (g)	0,046436	0,046585	0,044704	0,046653
$m_{(\text{Faden})}$ (g)	0,000524	0,000571	0,000459	0,000478
ΔT_c (K)	1,05992	1,06532	1,02159	1,06478
$\epsilon_{(\text{calor})}(-\Delta T_c)$ (cal)	-358,41	-360,24	-345,45	-360,06
$\epsilon_{(\text{cont})}(-\Delta T_c)$ (cal)	-0,69	-0,69	-0,66	-0,69
$\Delta E_{\text{Zers.}}(\text{HNO}_3)$ (cal)	0,28	0,41	0,44	0,53
$\Delta E_{(\text{Korr. Std. Bed.})}$ (cal)	0,19	0,19	0,18	0,19
$-m\Delta u_{c(\text{Faden})}$ (cal)	2,12	2,31	1,86	1,94
$\Delta u_c(\mathbf{1})$ (cal)	-7669,9	-7677,5	-7678,8	-7668,1
$\Delta H_c(\mathbf{1})$ (kcal mol ⁻¹)	-1391,32	-1392,70	-1392,93	-1391,00
$\Delta H_f(\mathbf{1})$ (kcal mol ⁻¹)	-61,55	-60,17	-59,94	-61,87

^a Nomenklatur siehe Lit. 14; 1 cal = 4,184 J.

TABELLE 2
 Resultate der Verbrennungsexperimente von 2-Nitroadamantan **2**^a

	Versuchsnummer					
	1	2	3	4	5	6
m (2) (g)	0,045950	0,043023	0,052135	0,046032	0,043756	0,045242
$m_{(\text{Faden})}$ (g)	0,000574	0,000509	0,000609	0,000598	0,000602	0,000472
ΔT_c [K]	1,06483	0,99423	1,20695	1,06526	1,01344	1,04597
$\epsilon_{(\text{calor})}$ ($-\Delta T_c$) (cal)	-356,81	-333,16	-404,43	-356,96	-339,59	-350,49
$\epsilon_{(\text{cont})}$ ($-\Delta T_c$) (cal)	-0,66	-0,62	-0,76	-0,66	-0,63	-0,65
$\Delta E_{\text{Zers.}}(\text{HNO}_3)$ (cal)	0,55	0,50	0,64	0,55	0,53	0,55
$\Delta E_{(\text{Korr. Std. Bed.})}$ (cal)	0,19	0,18	0,22	0,19	0,18	0,19
$-m \Delta u_c(\text{Faden})$ (cal)	2,33	2,06	2,47	2,42	2,44	1,91
Δu_c (2) (cal)	-7705,2	-7686,1	-7701,3	-7692,4	-7695,4	-7694,9
ΔH_f (2) (kcal mol ⁻¹)	-1397,71	-1394,26	-1397,01	-1395,40	-1395,95	-1395,86
ΔH_c (2) (kcal mol ⁻¹)	-55,16	-58,61	-55,86	-57,47	-56,92	-57,02

^a Siehe Tabelle 1, Fußnote a.

TABELLE 3

Resultate der Verbrennungsexperimente von 2,2-Dinitroadamantan **3**^a

	Versuchsnummer					
	1	2	3	4	5	6
$m(\mathbf{3})$ (g)	0,055361	0,054381	0,061249	0,056844	0,056592	0,051702
$m_{\text{(Faden)}}$ (g)	0,000407	0,000560	0,000545	0,000542	0,000543	0,00580
ΔT_c (K)	0,98973	0,97362	1,10650	1,02683	1,02227	0,93530
$\epsilon_{\text{(calor)}}(-\Delta T_c)$ (cal)	-334,89	-329,43	-370,78	-344,08	-342,55	-313,41
$\epsilon_{\text{(cont)}}(-\Delta T_c)$ (cal)	-0,64	-0,63	-0,69	-0,64	-0,64	-0,58
$\Delta E_{\text{Zers.}}(\text{HNO}_3)$ (cal)	0,83	0,77	0,66	0,61	0,66	0,55
$\Delta E_{\text{(Korr.Stid.Bed.)}}$ (cal)	0,22	0,21	0,25	0,23	0,23	0,21
$-m \Delta \mu_{\text{O}}(\text{Faden})$ (cal)	1,165	2,27	2,21	2,20	2,20	2,35
$\Delta \mu_c(\mathbf{3})$ (cal)	-6005,5	-6003,0	-6008,1	-6004,6	-6003,3	-6006,0
$\Delta H_c(\mathbf{3})$ (kcal mol ⁻¹)	-1358,90	-1358,32	-1359,48	-1358,69	-1358,39	-1359,00
$\Delta H_f(\mathbf{3})$ (kcal mol ⁻¹)	-59,81	-60,39	-59,23	-60,02	-60,32	-59,72

^a Siehe Tabelle 1, Fußnote a.

TABELLE 4
 Resultate der Verbrennungsexperimente von 2-Cyano-2-nitroadamantan 4^a

	Versuchsnummer					
	1	2	3	4	5	6
$m(4)$ (g)	0,047017	0,050395	0,047877	0,038618	0,045796	0,046132
$m(\text{Faden})$ (g)	0,000445	0,000519	0,000407	0,000559	0,000476	0,000627
ΔT_c (K)	1,02172	1,09530	1,03861	0,84050	0,99519	1,00427
$\epsilon_{(\text{calor})} (-\Delta T_c)$ (cal)	-342,36	-367,02	-348,03	-281,64	-333,48	-336,52
$\epsilon_{(\text{cont})} (-\Delta T_c)$ (cal)	-0,62	-0,68	-0,65	-0,52	-0,62	-0,63
$\Delta E_{\text{Zers.}}(\text{HNO}_3)$ (cal)	0,72	0,72	0,69	0,55	0,72	0,66
$\Delta E_{(\text{corr. Std. Bed.})}$ (cal)	0,20	0,22	0,21	0,17	0,20	0,20
$-m \Delta u_{\text{cfaden}}$ (cal)	1,80	2,10	1,65	2,27	1,93	2,54
$\Delta u_c(4)$ (cal)	-7229,3	-7228,9	-7222,0	-7220,0	-7225,3	-7226,6
$\Delta H_f(4)$ (kcal mol ⁻¹)	-1491,83	-1491,75	-1490,31	-1489,90	-1491,00	-1491,27
$\Delta H_c(4)$ (kcal mol ⁻¹)	-20,94	-21,02	-22,45	-22,86	-21,77	-21,56

^a Siehe Tabelle 1. Fußnote a.

Standardbedingungen benötigten Hilfsgrößen sind in Tabelle 5 angegeben.

Die Dichten wurden nach der Schwebemethode [8], die Wärmekapazitäten mit der DSC-Kalorimetrie [15] bestimmt (Tabelle 5).

Schmelzenthalpie und Enthalpie von Phasenübergängen

Die Schmelzenthalpien ΔH_m der Nitroverbindungen 1–4 sowie die Enthalpie der Modifikationsumwandlung ΔH_U für 2,2-Dinitroadamantan 3 wurden mit dem DSC-Kalorimeter [15] nach den üblichen Verfahren bestimmt (siehe Tabelle 6).

Sublimationsenthalpien

Die Bestimmung der Sublimationsenthalpien (siehe Tabelle 7) erfolgte nach der Überführungsmethode im gesättigten Stickstoffstrom [8,16]. Ein mit konstanter Strömungsgeschwindigkeit eingestellter Stickstoffstrom wurde über die Probe geleitet, die sich auf Glaskügelchen (Durchmesser, 1 mm) in einem thermostatisierten U-Rohr befand. Das U-Rohr war mit einer gekühlten Kondensationsfalle verbunden. Das Kondensat wurde mittels eines extern zugesetzten Standards gaschromatographisch bestimmt. Unter Berücksichtigung des Restdampfdruckes bei der Kondensationstemperatur wurden mit einem iterativem Verfahren die Gleichgewichtsdampfdrücke berechnet [16]. Die aus der Temperaturabhängigkeit berechneten Sublimationsenergien befinden sich in Tabelle 8. In Kontrollversuchen, bei jeweils auf die Hälfte reduzierter Strömungsgeschwindigkeit, wurde überprüft, daß die Menge überführter Substanz pro Liter Gas nicht von der Geschwindigkeit des Gasstromes abhing.

Spannungsenthalpie der Nitroadamantane 1–4

Zur Berechnung der Spannungsenthalpie H_s (Gleichung 1) der Nitroadamantane 1–4 wurde der spannungsfreie Referenzwert ΔH_f^N aus Gruppeninkrementen errechnet.

$$H_s = \Delta H_f^\ominus(\text{g}) - \Delta H_f^N \quad (1)$$

Die bekannten Daten für Alkylreste [17] ($\text{CH}_3 = -10,05$; $\text{CH}_2 = -5,13$; $\text{CH} = -2,16$ und $\text{C} = -0,30 \text{ kcal mol}^{-1}$) * und Nitrile [18] ($\text{CN} = 28,8 \text{ kcal mol}^{-1}$) wurden ergänzt um Werte für die Nitrogruppe sowie für ein tertiäres und ein quarternäres C-Atom neben einer Nitrogruppe ($\text{NO}_2 = -9,30$, $\text{CH}(\text{NO}_2) = -3,95$ und $\text{C}(\text{NO}_2) = -2,65 \text{ kcal mol}^{-1}$). Abgeleitet wurden diese Werte aus den Bildungsenthalpien nicht cyclischer Nitroalkane

* 1 kcal = 4,184 kJ.

TABELLE 5

Hilfsgrößen für die Verbrennungskalorimetrie

Substanz	$d(20^\circ\text{C})$ (g cm^{-3})	$c_p(25^\circ\text{C})$ ($\text{J K}^{-1} \text{g}^{-1}$)	$(dV/dT)_p^a$ ($\text{mm}^3 \text{g l}^{-1} \text{K}^{-1}$)
1	1,155	1,28 ^b	0,1
2	1,119	1,29 ^b	0,1
3	1,274	1,08 ^b	0,1
4	1,074	1,12 ^b	0,1
Benzoessäure	1,32	1,20	0,1
Baumwolle ^c	1,50	1,7	1,0
Platin	21,45	0,14	0,01

^a Geschätzt.^b Mittels DSC.^c $\text{C}_{1,000}\text{H}_{1,774}\text{O}_{0,887}$.

TABELLE 6

Umwandlungsenthalpien der Nitroadamantane 1–4

Verbindung Nr.	n^a	Phasenum- wandlung	Umwandlungstemp. ($^\circ\text{C}$)	ΔH_m (kJ mol^{-1})
1	5	Fest–flüssig	162	$4,18 \pm 0,37$
2	7	Fest–flüssig	179	$4,23 \pm 0,20$
3	3	Fest–fest	89	$16,76 \pm 0,10^b$
	4	Fest–flüssig	218	$5,06 \pm 0,19$
4	3	Fest–flüssig	197	$4,98 \pm 0,38$

^a Anzahl der Messungen.^b Enthalpie der Modifikationsumwandlung ΔH_U .

(Nitroethan [4], 1-Nitropropan [4], 2-Nitropropan [4], 2-Nitrobutan [4] und 2-Methyl-2-nitropropan [3]). Damit lassen sich die Spannungsenthalpien der monosubstituierten Adamantane **1** und **2** direkt errechnen (Tabelle 9). Bei den disubstituierten Adamantanen **3** und **4** enthalten die so errechneten H_s -Werte noch eventuell zusätzliche geminale Substituenteneffekte ('anomerer Effekt' [19]). Deshalb sind in Tabelle 9 auch die Differenzen dieser H_s -Werte zu 2-Nitroadamantan aufgeführt (siehe Tabelle 9, Fußnote d).

Der zentrale Kohlenstoff wird als quaternärer Kohlenstoff neben einer Nitrogruppe betrachtet.

DISKUSSION

Aus den Resultaten der thermochemischen Messungen ergeben sich als Standardbildungsenthalpien der gasförmigen Nitroadamantane die in Tabelle

TABELLE 7
Ergebnisse der Sublimationsenthalpiemessungen

Substanz	Gasstrom ^a	<i>T</i> (°C)	<i>m</i> (mg ml ⁻¹)	<i>p</i> (mTorr)	<i>T</i> _{Kondensation} (°C)	ΔH_{Sub} (kJ mol ⁻¹)
1	A	22,75	0,0366	4,625	5,4	63,60 ± 0,96
		33,50	0,0885	9,949	5,4	
		42,83	0,2201	23,445	5,4	
		53,05	0,4610	48,150	5,4	
		63,78	1,0549	109,045	5,4	
		73,57	1,8155	187,039	5,4	
		84,16	3,6656 ^b	376,740	5,4	
2	A	33,65	0,0990	11,178	4,9	57,99 ± 2,26
		44,2	0,2275	24,364	5,0	
		55,0	0,4818	50,459	5,2	
		65,4	0,7248	75,377	5,2	
		76,4	1,4839	153,218	5,2	
		86,7	3,0347	312,248	5,4	
		94,8	5,3978 ^b	554,562	5,4	
3	B	5,4	0,0001	0,011	-25	96,36 ± 1,38
		9,1	0,0002	0,017	-60	
		14,8	0,0006	0,047	-40	
		23,5	0,0014	0,125	4,7	
		24,2	0,0017	0,142	-4,9	
		28,5	0,0032	0,265	-4,9	
		33,8	0,0058	0,480	-4,9	
		34,0	0,0062	0,520	4,7	
		38,6	0,0115	0,943	1,0	
43,5	0,0188 ^b	1,552	5,1			
4	A	33,7	0,0316	3,047	5,2	70,00 ± 1,92
		44,0	0,1048	9,639	5,0	
		54,0	0,2070	18,851	5,1	
		64,0	0,4458	40,361	5,0	
		74,8	0,8486	76,649	5,2	
		84,2	1,7082	154,088	5,1	
		95,2	3,9978 ^b	360,354	5,1	

^a Strömungsgeschwindigkeit des Trägergases: A, 1,29 l h⁻¹, B, 2,00 l h⁻¹

^b Mit auf die Hälfte reduzierter Strömungsgeschwindigkeit wurden gleiche Werte erzielt.

8 angegebenen Werte. Für 1- und 2-Nitroadamantan (**1** und **2**) wurden die Spannungsenthalpien aus der Differenz der experimentellen Meßwerte und der spannungsfreien Referenzwerte nach Schleyer et al. [17] ermittelt, sie ergeben sich zu 14,6 und 19,2 kJ mol⁻¹ (3,5 und 4,6 kcal mol⁻¹) (Tabelle 9). Diese Werte sind kleiner als der für Adamantan $H_s = 28,9$ kJ mol⁻¹ (6,9 kcal mol⁻¹) [20]. Vermutlich ist der elektronische Effekt der Nitrogruppe dafür verantwortlich. Es wurde schon früher ein stabilisierender Effekt der Nitrogruppe auf bestimmte polycyclische Strukturen (Nitro-Bishomocuban

TABELLE 8

Verbrennungsenthalpien ΔH_c^\ominus , Bildungsenthalpien ΔH_f^\ominus und Sublimationsenthalpien $\Delta H_{\text{Sub}}^\ominus$ der Adamantane 1–4 (kJ mol^{-1})

Verbindung Nr.	Zahl der Messungen	$\Delta H_c^\ominus (\text{c}) \pm s^a$	$\Delta H_f^\ominus (\text{c}) \pm s^a$	$\Delta H_f^\ominus (\text{g}) \pm s^a$	$\Delta H_{\text{Sub}}^\ominus \pm s^a$
1	4	$-5819,9 \pm 2,2$	$-254,7 \pm 2,2$	$-191,1 \pm 2,4$	$63,6 \pm 1,0$
2	6	$-5841,0 \pm 2,2$	$-237,8 \pm 2,2$	$-179,8 \pm 3,2$	$58,0 \pm 2,3$
3	6	$-5685,2 \pm 1,1$	$-250,7 \pm 1,1$	$-154,3 \pm 1,8$	$96,4 \pm 1,4$
4	6	$-6238,4 \pm 1,6$	$-91,0 \pm 1,6$	$-21,0 \pm 2,5$	$70,0 \pm 1,9$

^a Fehlerbeiträge der Eichmessung und der Hilfsstoffe sind berücksichtigt.

[21] und Cuban [22]) postuliert wegen der hohen thermischen Stabilität dieser Nitroverbindungen.

Die um ca. 4 kJ mol^{-1} (1 kcal mol^{-1}) höhere Spannung der sekundären Nitroverbindung gegenüber der tertiären Nitroverbindung läßt sich mit zusätzlichen Repulsionen zu γ -ständigen Wasserstoffatomen erklären.

Der geminale Effekt der weiteren Substitution in 3 und 4 wird im Vergleich mit 2-Nitroadamantan deutlich (Tabelle 9). Die zwei geminalen Nitrogruppen in 3 erhöhen die Energie um $59,0 \text{ kJ mol}^{-1}$ ($14,1 \text{ kcal mol}^{-1}$) und die Kombination von Cyan- und Nitrogruppe in 4 erzeugt eine Zusatzenergie von $33,1 \text{ kJ mol}^{-1}$ ($7,9 \text{ kcal mol}^{-1}$). Diese beträchtliche synergetische Destabilisierung kann nicht allein aus der sterischen Repulsion, d.h. durch van der Waals und dipolare Kräfte erzeugt werden. Vielmehr spricht der starke Effekt für spezifische synergetische Wechselwirkungen über die Bindungen. Bekanntlich wird eine Verbindung mit einem tetrakoordinierten Kohlenstoffatom, das zwei elektronenliefernde Substituenten wie Alkoxy- und Aminogruppen trägt, stabilisiert [19]. Analog zu diesem anomeren Effekt wirken die hier untersuchten Kombinationen elektronenziehender Substituenten destabilisierend. Der Frage, bei welchen

TABELLE 9

Spannungsenthalpie H_s von 1 und 2 sowie der geminale Substituenteneffekt in 3 und 4 (kJ mol^{-1})

Substanz	$\Delta H_f^\ominus (\text{g})^a$	$\Delta H_f^{\text{N}b}$	H_s^c	$\Delta H_{\text{gem.}}^d$
1	$-191,1$	$-205,9$	$14,8$	–
2	$-179,8$	$-198,9$	$19,1$	–
3	$-154,3$	$-232,4$	$78,1$	$59,0$
4	$-21,0$	$-73,0$	$52,0$	$32,9$

^a Siehe Tabelle 8.

^b Aus Gruppeninkrementen (siehe Text)—geminale Wechselwirkung der Substituenten ist nicht berücksichtigt.

^c Nach Gleichung 1.

^d $\Delta H_{\text{gem.}} = H_s(3) - H_s(2)$ bzw. $H_s(4) - H_s(2)$.

anderen Substituenten ein solcher inverser anomerer Effekt auftritt und in welchem Maße er dort zum Tragen kommt, werden wir in folgenden Arbeiten nachgehen.

DANK

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Land Baden-Württemberg und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die Unterstützung dieser Arbeit und Frau P. Faller für die sorgfältige Durchführung der Verbrennungsexperimente.

LITERATUR

- 1 D.R. Stull, E.F. Westrum und G.C. Sinke, *The Chemical Thermodynamics of Organic Compounds*, Wiley, New York, 1969.
- 2 J.D. Cox und G. Pilcher, *Thermochemistry of Organic and Organometallic Compounds*, Academic Press, London, 1970.
- 3 Y.K. Knobel, E.A. Miroshnichenko und Y.A. Lebedev, *Dokl. Chem.*, 190 (1970) 45 (auf Englisch); *Isv. Akad. Nauk, S.S.S.R., Ser. Khim.*, 20 (1971) 485, ref. in J.B. Pedley, R.D. Naylor und S.P. Kirby, *Thermochemical Data of Organic Compounds*, Chapman and Hall, London, 1986.
- 4 D.E. Holcomb und C.L. Dorsey, Jr., *Ind. Eng. Chem.*, 41 (1949) 2788; 42 (1950) 570.
- 5 V.I. Pepekin, Y.A. Lebedev, A.A. Fainzil'berg, G.G. Rozantsev und A.Y. Apin, *Russ. J. Phys. Chem.*, 43 (1969) 1454.
- 6 R. Shaw, *Int. J. Chem. Kinet.*, 5 (1973) 261.
- 7 H.-D. Beckhaus, C. Rüdhardt und M. Smisek, *Thermochim. Acta*, 79 (1984) 149.
- 8 H.-D. Beckhaus, G. Kratt, K. Lay, J. Geiselmann, C. Rüdhardt, B. Kitschke und H.J. Lindner, *Chem. Ber.*, 113 (1980) 3441.
- 9 K.E. Gilbert und W.T. Borden, *J. Org. Chem.*, 44 (1979) 659.
- 10 R.W. Murray, R. Jeyaraman und L. Mohan, *Tetrahedron Lett.*, (1986) 2335.
- 11 D.R. Smith, M. Maienthal und J. Tipton, *J. Org. Chem.*, 17 (1952) 294.
- 12 N. Kornblum, H.K. Singh und W.J. Kelly, *J. Org. Chem.*, 48 (1983) 332.
- 13 L.C. Garver, V. Grakauskas und K. Baum, *J. Org. Chem.*, 50 (1985) 1699.
- 14 W.N. Hubbard, D.W. Scott und G. Waddington, in F. Rossini (Herausg.), *Combustion Calorimetry*, Vol. I, Pergamon, Oxford, 1956, s. 75.
- 15 DSC-2-Kalorimeter der Fa. Perkin-Elmer.
- 16 M.A. Flamm-Ter Meer, H.-D. Beckhaus und C. Rüdhardt, *Thermochim. Acta*, 107 (1986) 331.
- 17 P.v.R. Schleyer, J.E. Williams und K.R. Blanchard, *J. Am. Chem. Soc.*, 92 (1970) 2377.
- 18 W. Barbe, H.-D. Beckhaus, H.-J. Lindner und C. Rüdhardt, *Chem. Ber.*, 116 (1983) 1017.
- 19 P.v.R. Schleyer, E.D. Jemmis und G.W. Spitznagel, *J. Am. Chem. Soc.*, 107 (1985) 6393.
- 20 Privatmitteilung von M. Manson, in J.M. Schulman und R.L. Disch, *J. Am. Chem. Soc.*, 106 (1984) 1202.
- 21 D.I. Weinstein, J. Alster und A.P. Marchand, *Thermochim. Acta*, 99 (1986) 133.
- 22 P.E. Eaton und B.K.R. Shankar, *J. Org. Chem.*, 49 (1984) 185.