

Geminale Substituenteneffekte Teil 5 ^α. Standardbildungsenthalpien von alkyli-substituierten Malonsäure- und α -Aminocarbonsäureestern

Sergej P. Verevkin ¹, Hans-Dieter Beckhaus und Christoph Rüchardt ²

Chemisches Laboratorium, Universität Freiburg, D-7800 Freiburg i. Br. (Germany)

(Eingegangen am 7. Juli 1991)

Abstract

The title compounds **1a–1k** were prepared in high purity. $\Delta H_c^\circ(l)$ of **1** was measured using an isoperibolic calorimeter. ΔH_{vap} of **1** was obtained from the temperature function of the vapour pressure measured in a flow system. The following heats of formation have been obtained in the liquid phase and the gas phase: $\Delta H_f^\circ(l)$ and $\Delta H_f^\circ(g)$ for **1a** -191.13 ± 0.15 , -176.35 ± 0.24 ; **1b** -197.50 ± 0.13 , -183.69 ± 0.21 ; **1c** -205.17 ± 0.10 , -191.86 ± 0.21 ; **1d** -235.8 ± 1.0 , -220.3 ± 1.0 ; **1e** -133.94 ± 0.33 , -123.35 ± 0.34 ; **1f** -135.48 ± 0.25 , -125.62 ± 0.25 ; **1g** -99.03 ± 0.16 , -88.53 ± 0.19 ; **1h** -108.68 ± 0.10 , -97.31 ± 0.23 ; **1i** -105.33 ± 0.18 , -94.26 ± 0.32 ; **1j** -119.88 ± 0.18 , -108.13 ± 0.31 ; **1k** -299.30 ± 0.25 , -280.37 ± 0.30 kcal mol⁻¹. The values of the excess destabilization or stabilization energy caused by the geminal substituents is discussed in relation to the branching at the central C atom.

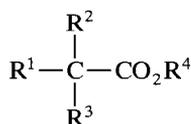
Zusammenfassung

Von hochreinen Proben der Titelverbindungen **1a–1k** wurden die Verbrennungsenthalpien $\Delta H_c^\circ(l)$ kalorimetrisch bestimmt. Die Verdampfungsenthalpien ΔH_{vap} wurden ermittelt aus der Temperaturabhängigkeit ihrer Sättigungsdampfdrucke, gemessen durch Überführung in einem Gasstrom. Als Resultate ergaben sich die folgenden Standardbildungsenthalpien in der flüssigen und gasförmigen Phase: $\Delta H_f^\circ(l)$ und $\Delta H_f^\circ(g)$ für **1a** -191.13 ± 0.15 , -176.35 ± 0.24 ; **1b** -197.50 ± 0.13 , -183.69 ± 0.21 ; **1c** -205.17 ± 0.10 , -191.86 ± 0.21 ; **1d** -235.8 ± 1.0 , -220.3 ± 1.0 ; **1e** -133.94 ± 0.33 , -123.35 ± 0.34 ; **1f** -135.48 ± 0.25 , -125.62 ± 0.25 ; **1g** -99.03 ± 0.16 , -88.53 ± 0.19 ; **1h** -108.68 ± 0.10 , -97.31 ± 0.23 ; **1i** -105.33 ± 0.18 , -94.26 ± 0.32 ; **1j** -119.88 ± 0.18 , -108.13 ± 0.31 ; **1k** -299.30 ± 0.25 , -280.37 ± 0.30 kcal mol⁻¹. Die stabilisierende und destabilisierende Überschussenergie infolge geminaler Wechselwirkung der Substituenten wird diskutiert in Abhängigkeit von der Verzweigung am zentralen C-Atom.

^α IV. Mitteilung: Lit. 1c.

¹ Fester Wohnsitz: Politechnisches Institut, 443010 Samara, USSR.

² Korrespondent.



	R ¹	R ²	R ³	R ⁴
1a	CO ₂ CH ₃	H	H	CH ₃
1b	CO ₂ CH ₃	H	CH ₃	CH ₃
1c	CO ₂ CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃
1d	CO ₂ C ₂ H ₅	H	H	C ₂ H ₅
1e	C ₂ H ₅	CH ₃	H	C ₂ H ₅
1f	CH ₃	CH ₃	CH ₃	C ₂ H ₅
1g	N(CH ₃) ₂	H	H	CH ₃
1h	N(CH ₃) ₂	H	H	C ₂ H ₅
1i	N(CH ₃) ₂	H	CH ₃	CH ₃
1j	N(CH ₃) ₂	CH ₃	CH ₃	CH ₃
1k	CO ₂ C ₂ H ₅	CO ₂ C ₂ H ₅	H	C ₂ H ₅

EINLEITUNG

Die Resultate früherer Arbeiten [1] zeigten deutlich, daß bei einer Wechselwirkung geminaler Substituenten an einem gesättigten Kohlenstoffatom ein synergetischer Effekt existiert, dessen Größe und Richtung von der Natur der Substituenten abhängt. Geminale Alkoxygruppen [1a] zeigen eine synergetische Stabilisierung gemäß dem anomeren Effekt [2], während geminale Ester- [1b], Nitril- [1c,d] und Nitrogruppen [1d] zu einer Destabilisierung führen ("inverser anomerer Effekt" [1b]). Für die quantitative thermochemische Auswertung dieser anomeren Wechselwirkung gibt es wenig experimentelle Daten. Deshalb berichten wir in dieser Arbeit über die Messung der Verbrennungsenthalpien $\Delta H_c^\circ(l)$ von Malonsäure-dimethylester (**1a**), Methyl-malonsäure-dimethylester (**1b**), Dimethylmalonsäure-dimethylester (**1c**), Malonsäure-diethylester (**1d**), 2-Methyl-buttersäure-ethylester (**1e**), Pivalinsäure-ethylester (**1f**), *N,N*-Dimethylamino-ethansäure-methylester (**1g**), *N,N*-Dimethylamino-ethansäure-ethylester (**1h**), *N,N*-Dimethylamino-2-methyl-ethansäure-methylester (**1i**), *N,N*-Dimethylamino-2,2-dimethyl-ethansäure-methylester (**1j**) und Methan-tricarbonsäuretriethylester (**1k**). Die Messungen wurden mit einem wassergerührten isoperibolen Makrokalorimeter [3] bzw. für **1d** und **1k** mit einem aneroiden isoperibolen Mikrokalorimeter [4] durchgeführt. Der Versuchsablauf, die Arbeitstechnik und die Auswertung sind in [4,5] ausführlich beschrieben.

Die Bestimmung der Verdampfungsenthalpien von **1a–k** erfolgte nach der Überführungsmethode im gesättigten Gasstrom. Die Apparatur sowie das Verfahren zur Bestimmung von Gleichgewichtsdampfdrücken wurden beschrieben [6].

PROBENVORBEREITUNG UND REINHEITSKONTROLLE

Die Substanzen für die Verbrennung wurden, soweit sie nicht käuflich waren (**1a**, **1e**, **1k** Fa. Aldrich, **1f** Fa. Fluka), bzw. aus einem anderen Laboratorium stammen [7], nach Literaturvorschriften dargestellt. Die Ester **1b**, **1c** wurden durch extraktive Veresterung [8] von Methyl- und Dimethyl-malonsäure in Ausbeuten von 94% bzw. 95% erhalten und die α -Aminocarbonsäureester **1g–j** wurden aus Dimethylamin und α -Halogen-carbonsäureestern [9] in Ausbeuten von 60–80% dargestellt. Alle Substanzen wurden über Magnesiumsulfat getrocknet und durch Destillation in einer Drehbandkolonne gereinigt.

Zur Prüfung auf Verunreinigungen wurden GC-Analysen durchgeführt (Fraktometer 4130, Fa. Carlo Erba mit FID-Detektor, Kapillarsäulen, Quarz, OV-17, Injektor 230°C; (**1a–d**): 15 m, ab 80 bis 180°C, Heizrate 10 K min⁻¹; (**1e–j**): 25 m, ab 60 bis 180°C, Heizrate 10 K min⁻¹; (**1k**): Quarz, SE-30, 25 m, ab 190 bis 230°C, Heizrate 10 K min⁻¹. Es waren keine Verunreinigungen nachweisbar (bis zu einer Nachweisgrenze von ca. 0.005%), mit Ausnahme von **1d** und **1j**, für die Verunreinigungen von 0.02% und 0.09% gefunden wurden.

MESSUNG DER VERBRENNUNGSENTHALPIEN

Das verwendete isoperibole Makrokalorimeter entspricht dem Modell von Sunner [3], versehen mit einer verbesserten Temperaturregelung des Außenthermostaten (25.000 ± 0.001 K). Die Temperaturmessung erfolgte mit einem Quarzthermometer mit integraler Messung über Intervalle von 90 s mit einer Auflösung von 10^{-5} K. Vor-, Haupt- und Nachperiode dauerten jeweils 19.5 min. Die Verbrennungswärmen von **1d** und **1k** wurden abweichend mit einem isoperibolen aneroiden Mikrokalorimeter [4] bestimmt. Die Berechnung der Auftriebskorrektur der Probenmassen die Berechnung des isothermen Bombenprozesses ($T_h = 25^\circ\text{C}$) und die Korrektur der Daten auf Standardbedingungen erfolgten nach dem üblichen Verfahren [10]. Das Wärmeäquivalent des Kalorimeters (leere Bombe) ergab sich aus Eichmessungen mit Benzoesäure (Probe 39i des National Bureau of Standards) zu 5991.09 ± 0.44 ($\pm 0.0074\%$) für das

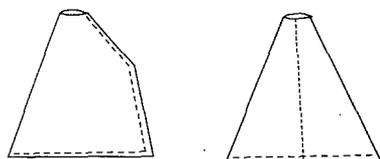


Abb. 1. Probenütüchen aus Mylarfolie mit Öffnung zum Einfüllen der Probenflüssigkeit und den drei Schweißnähten (gestrichelt).

TABELLE 1

Hilfsgrößen für die Verbrennungskalorimetrie

	$d(20^\circ\text{C})$ (g cm^{-3})	$c_p(25^\circ\text{C})^a$ ($\text{cal K}^{-1} \text{g}^{-1}$)	$(dV/dt)^b$ (10^{-6}K^{-1})
1a	1.156	0.380	1.0
1b	1.098	0.428	1.0
1c	1.064	0.387	1.0
1d	0.985	0.448	1.0
1e	0.869	0.601	1.0
1f	0.856	0.510	1.0
1g	0.957	0.580	1.0
1h	0.928	0.445	1.0
1i	0.943	0.489	1.0
1j	0.948	0.520	1.0
1k	1.094	0.432	1.0
Baumwolle ^c	1.50	0.40	0.1
Mylar ^d	1.380	0.315	0.1

^a Aus je 3 Messungen ($\pm 0.002 \text{ cal K}^{-1} \text{g}^{-1}$).^b Geschätzt.^c $\text{CH}_{1.774}\text{O}_{0.887}$; $\Delta_c U^\circ = -4052 \text{ cal g}^{-1}$.^d $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}_4$; $\Delta_c U^\circ = -5462.73 \pm 0.86 (0.0157\%) \text{ cal g}^{-1}$; $m(\text{trocken}) = m(\text{feucht})(1 - 4.62 \times 10^{-5} \text{ relative Luftfeuchtigkeit in } \%)$.

Makrokalorimeter und $334.764 \pm 0.040 (\pm 0.0118\%) \text{ cal K}^{-1}$ für das Mikrokalorimeter. Für die Bildungsenthalpien $\Delta H_f^\circ(\text{g})$ von CO_2 und H_2O dienen die Werte $\Delta H_f^\circ(\text{g}) = -94.051$ bzw. $\Delta H_f^\circ(\text{l}) = -68.315 \text{ kcal mol}^{-1}$. Die Herstellung von Proben­tütchen aus Mylar-Folie für die Verbrennung der Flüssigkeiten haben wir schon früher beschrieben [4]. Wir haben die Form der Tütchen nochmals modifiziert (Abb. 1). Die neue Pyramidenform mit drei (statt zwei [4]) Schweißnähten ist relativ kompakt bei großem innerem Volumen. Dadurch benetzt die eingefüllte Flüssigkeit weniger leicht die kleine Füllöffnung an der Spitze, als bei der schlanken Form [4]. Die letzte (vierte) Schweißnaht zum Verschluß ist deshalb sicherer und leichter auszuführen.

Die zur Auswertung benötigten Hilfsgrößen sind in Tabelle 1 zusammengestellt. Die Wärmekapazitäten $c_p(25^\circ\text{C})$ der Verbindungen **1a–j** wurden mit einem Differenz-Leistungs-Scanning-Kalorimeter (DSC-2, Perkin Elmer) bestimmt. Die Eichung erfolgte mit Saphir, die Heizrate betrug 10 K min^{-1} . Die Dichten der Substanzen **1c**, **1d** wurden mit einem Aräometer bestimmt, die Dichten der übrigen Substanzen einem Tabellenwerk entnommen [11].

RESULTATE

Für jede Substanz wird nur ein typisches Verbrennungsexperiment wiedergegeben (Tabelle 2). Die Resultate aller zur Auswertung herangezo-

TABELLE 2
Zusammenfassung typischer Verbrennungsexperimente der Ester **1a–k**

	1a	1b	1c	1d	1e	1f	1g	1h	1i	1j	1k
m' (Subst.) (g) ^b	0.652129	0.618223	0.591542	0.040807	0.397576	0.385342	0.410215	0.404442	0.419748	0.410658	0.058452
m'' (Mylar) (g) ^b	0.032392	0.030968	0.032838	0.011638	0.032809	0.030311	0.032112	0.030017	0.026511	0.030777	0.012085
m''' (Faden) (g) ^b	0.000995	0.000812	0.000897	0.000572	0.000956	0.000915	0.000975	0.001242	0.000945	0.001035	0.000711
Δt_c (K) ^c	0.48585	0.52914	0.56250	1.03050	0.54151	0.52173	0.46715	0.49158	0.50762	0.52521	1.09517
ϵ (calor)($-\Delta t_c$)	-2910.8	-3170.2	-3369.9	-344.69	-3244.2	-3125.7	-2798.7	-2945.1	-3041.2	-3146.6	-367.47
ϵ (cont)($-\Delta t_c$)	-1.60	-1.76	-1.86	-0.65	-1.79	-1.70	-1.54	-1.59	-1.66	-1.72	-0.73
ΔE (Zers)(HNO ₃) (cal)	-	-	-	-	-	-	6.30	5.67	6.15	6.88	-
ΔE (Korr.) (cal) ^d	2.27	2.14	2.05	0.20	1.29	1.24	1.23	1.22	1.25	1.26	0.26
$-m''\Delta u_c^0$ (Mylar) (cal)	177.1	169.28	179.51	63.46	179.35	165.69	175.54	164.09	144.92	168.24	65.97
$-m'''\Delta u_c^0$ (Faden) (cal)	4.03	3.29	3.63	2.32	3.87	3.70	3.95	5.03	3.83	4.19	2.88
Δu_c^0 (Subst.) (cal g ⁻¹)	-4184.3	-4847.5	-5386.4	-6837.3	-7699.5	-7672.3	-6369.6	-6849.7	-6876.4	-7225.8	-5110.6

^a Bezeichnung der Größen siehe [10].

^b Auftriebskorrektur vorgenommen.

^c Korrigierte Temperaturerhöhung des Kalorimeters.

^d Summe der Posten 81–85, 87–90, 93–94 in [10].

TABELLE 3
 Spezifische Verbrennungsenergien (Δu_c°) und molare Verbrennungsenthalpien (ΔH_c°) der Ester Ia–k

Ia	Ib	Ic	Id	Ie	If	Ig	Ih	Ii	Ij	Ik
$-\Delta u_c^\circ$ (cal g ⁻¹)										
4181.3	4843.2	5386.4	6862.8	7681.1	7678.6	6372.2	6849.7	6877.4	7228.6	5112.2
4177.6	4847.5	5385.3	6859.1	7699.5	7672.3	6366.4	6853.0	6878.7	7227.0	5112.5
4185.2	4845.4	5384.6	6839.4	7690.6	7683.2	6373.7	6850.8	6878.2	7227.0	511.8
4181.7	4846.2	5384.7	6833.9	7698.5	7677.2	6368.4	6850.6	6871.5	7225.8	5114.7
4177.6	4843.9	5383.7	6837.3	7686.7	7681.1	6369.6	6850.2	6876.4	7232.3	5110.0
4184.3			6835.0	7688.3					5110.6	
4177.6			6839.9	7687.6						
Mittelwert										
4181.1	4845.2	5384.9	6843.9	7690.3	7678.5	6370.1	6850.9	6876.4	7228.1	5112.0
$-\Delta H_c^\circ \pm s$ (kcal mol ⁻¹) ^a										
552.38	708.38	863.08	235.80	1002.62	1001.08	746.96	899.67	903.02	1050.84	1187.73
± 0.15	± 0.11	± 0.07	± 0.97	± 0.32	± 0.24	± 0.15	± 0.07	± 0.17	± 0.16	± 0.16

^a Die Standardabweichung berücksichtigt die Streubreite sämtlicher in die Auswertung eingehender Messungen.

genen Versuche sind in Tabelle 3 aufgelistet. Dort finden sich auch die daraus errechneten Mittelwerte sowie deren Standardabweichungen, die die Streubreite aller in die Auswertung eingehenden Messgrößen berücksichtigen.

MESSUNG DER VERDAMPFUNGSENTHALPIEN

Eine geringe Menge der Substanz (0.1–0.5 g) wurde mit kleinen Glaskügelchen (Durchmesser ca. 0.5 mm) gut vermengt und in ein thermostatisierte U-Rohr gefüllt. Das U-Rohr war mit einem zweiten kontrolliert gekühltem U-Rohr verbunden. Durch die beiden Rohre wurde ein Strom ($0.5\text{--}3\text{ l h}^{-1}$) von Reinststickstoff geleitet. Die Strömungsgeschwindigkeit wurde vor dem Versuch mit einem Seifenblasenströmungsmessers bestimmt und durch einen Strömungsregler konstant gehalten. Die Menge der überführten Substanz wurde gaschromatographisch mit internem Standard bestimmt, der nach Versuchsende als Lösung bekannter Konzentration zupipetiert wurde. Der Dampfdruck p wurde errechnet aus der Menge an Kondensat und dem bei der Kondensationstemperatur verbleibenden Restdampfdruck. Letzterer ergab sich in einem iterativen Verfahren aus der linearen Korrelation zwischen $\ln p$ und der reziproken absoluten Temperatur, die auch zur Ermittlung von ΔH_{vap} diente. Die Ergebnisse und Meßbedingungen sind in Tabelle 4 zusammengestellt. Die Bedingungen der gaschromatographischen Analyse für die Verdampfungsenthalpiemessungen waren die folgenden: Fraktometer 4130, Fa. Carlo Erba, Kapillarsäule, Quarz, OV-17, 25 m, Injektortemperatur 230°C , Detektortemperatur 230°C , Lösungsmittel: Aceton, Isotherme Ofentemperatur und Standard: **1a** 100°C und $n\text{-C}_{11}\text{H}_{24}$, **1b, c** 80°C und $n\text{-C}_{11}\text{H}_{24}$, **1d** 140°C und $n\text{-C}_{19}\text{H}_{28}$, **1e** und **1g** 70°C und $n\text{-C}_{10}\text{H}_{22}$, **1h** 85°C und $n\text{-C}_{11}\text{H}_{24}$, **1k** 160°C und $\text{C}_{14}\text{H}_{30}$ (Quarz, SE-30, 25 m).

DISKUSSION DER RESULTATE

Die Resultate der Messungen und die daraus abgeleiteten Standardbildungsenthalpien für die Gasphase $\Delta H_f^\circ(\text{g})$ finden sich in Tabelle 5. Die Daten der Homologen lassen sich zusammenfassen und als Bildungsenthalpie-Inkrementen darstellen [12]. Wir verwendeten wiederum das Gruppeninkrementeverfahren [1a] (Tabelle 6). Zur Auswertung durch Mittelung nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate wurden solche tabellierten $\Delta H_f^\circ(\text{g})$ -Werte [12] mit herangezogen, die einer kritischen Verlässlichkeitsprüfung [13] standhielten. Für reine Alkylgruppen verwendeten wir Schleyer's Inkrementen [15] und ordneten einheitlich allen Methylgruppen den aus Alkanen [15] errechneten Wert von $-10.05\text{ kcal mol}^{-1}$ zu. Die

TABELLE 4

Ergebnisse der Verdampfungsenthalpien

Subst./ Gasstrom (l h ⁻¹)	<i>t</i> (°C)	Überführte Substanz (mg l ⁻¹)	Kondens. Temper. (°C)	<i>p</i> (torr)	ΔH_{vap} (kcal mol ⁻¹)
1a/0.62	4.7	0.562	-27.0	0.0790	14.78 + 0.19
	9.8	0.924	-27.0	0.1299	
	14.7	1.498	-27.0	0.2106	
	19.7	2.376	-26.8	0.3342	
	24.8	3.473	-26.9	0.4885	
	29.8	5.106	-26.9	0.7181	
	34.8	7.914	-26.9	1.1130	
1b/0.60	4.7	0.840	-26.9	0.1114	13.81 + 0.17
	9.8	1.402	-26.8	0.1830	
	14.7	2.148	-26.8	0.2778	
	19.8	3.361	-26.8	0.4320	
	24.8	4.931	-26.9	0.6316	
	29.8	7.255	-26.9	0.9270	
	34.8	10.080	-26.9	1.2860	
1c/0.60	4.5	1.311	-26.8	0.1597	13.31 + 0.19
	9.5	2.089	-26.6	0.2501	
	14.5	3.255	-26.6	0.3853	
	19.5	4.934	-26.6	0.5801	
	24.3	7.072	-26.6	0.8281	
	29.4	10.460	-26.6	1.2210	
	34.3	14.120	-26.6	1.6460	
1d/1.48	15.0	0.268	-35.0	0.0231	15.46 + 0.05
	20.0	0.426	-35.0	0.0367	
	25.1	0.670	-35.0	0.0577	
	30.1	1.039	-35.0	0.0894	
	35.1	1.579	-35.0	0.1357	
	40.1	2.355	-35.0	0.2024	
	45.1	3.430	-35.0	0.2948	
1e/0.95	5.1	16.66	-26.2	2.607	10.59 + 0.07
	10.1	24.29	-26.2	3.697	
	15.1	35.03	-26.2	5.229	
	20.1	47.69	-26.6	7.028	
	20.2	47.07	-26.3	6.945	
	25.2	65.45	-26.5	9.565	
	30.2	88.13	-26.5	12.800	
35.2	118.10	-26.6	17.070		
1g/0.96	5.1	10.33	-25.0	2.028	10.50 + 0.11
	10.1	14.50	-25.0	2.764	
	15.1	21.25	-25.1	3.955	
	20.1	29.97	-25.3	5.493	
	20.1	29.25	-25.8	5.357	
	25.1	40.34	-25.5	7.322	
	30.1	54.44	-25.6	9.813	
35.2	70.61	-25.7	12.670		

TABELLE 4 (Fortsetzung)

Subst./ Gasstrom (l h ⁻¹)	<i>t</i> (°C)	Überführte Substanz (mg l ⁻¹)	Kondens. Temper. (°C)	<i>p</i> (torr)	ΔH_{vap} (kcal mol ⁻¹)
1h /0.87	5.2	5.76	-26.2	0.880	11.37 + 0.21
	10.1	8.49	-26.2	1.267	
	15.1	12.14	-26.3	1.782	
	20.1	16.87	-26.4	2.453	
	25.2	23.02	-26.5	3.323	
	30.1	32.21	-26.5	4.624	
	35.2	47.55	-26.4	6.798	
1i /0.61	4.2	9.42	-26.7	1.443	11.09 + 0.27
	3.7	13.74	-26.7	2.055	
	13.3	16.55	-26.5	2.454	
	14.5	18.72	-26.7	2.760	
	19.6	26.11	-26.7	3.807	
	24.4	38.96	-26.5	5.629	
	24.4	38.72	-26.8	5.593	
	28.4	47.96	-26.8	6.901	
	29.4	54.53	-26.5	7.834	
33.4	62.37	-26.5	8.944		
1j /0.75	5.2	6.52	-29.0	0.877	11.75 + 0.25
	10.2	9.45	-29.0	1.253	
	15.2	13.40	-29.0	1.758	
	20.2	18.60	-28.5	2.426	
	25.2	26.02	-28.5	3.375	
	30.2	39.16	-28.5	5.057	
	35.3	54.56	-28.5	7.027	
1k /1.45	24.1	0.029	-52.0	0.002	18.93 + 0.17
	35.1	0.094	-52.0	0.007	
	45.1	0.205	-52.0	0.020	
	50.1	0.399	-52.0	0.032	
	55.2	0.598	-52.0	0.048	
	60.2	0.917	-52.0	0.073	
	65.2	1.514	-52.0	0.121	

Werte der Carbonestergruppen [1b] errechneten sich aus **1e** und **1f** und 13 weiteren mono-Carbonsäureestern [12]. Wir prüften zunächst, ob die Verzweigung an der benachbarten Alkylgruppe (primäres, sekundäres, tertiäres und quartäres α -C-Atom) das Inkrement der Acyloxygruppe beeinflusst, fanden aber keine deutlich unterscheidbaren Inkrementwerte für diese vier Typen -77.8 , -77.0 , -77.3 und -77.1 kcal mol⁻¹. Deshalb faßten wir die Daten zu einem Acyloxy-Inkrement zusammen ($\text{CO}_2 = -77.34$ kcal mol⁻¹). Neben der Methylgruppe in Methylestern $\text{CH}_3[\text{O}]$ ($= -10.05$ kcal mol⁻¹) mußte noch die Methylengruppe berechnet wer-

TABELLE 5

Gemessene molare Standardwerte für 25°C (kcal mol⁻¹)

	$\Delta H_f^\circ(\text{l})$	ΔH_{vap}	$\Delta H_f^\circ(\text{g})$
1a	-191.13 ± 0.15	14.78 ± 0.19	-176.35 ± 0.24
1b	-197.50 ± 0.13	13.81 ± 0.17	-183.69 ± 0.21
1c	-205.17 ± 0.10	13.31 ± 0.19	-191.86 ± 0.21
1d	-235.8 ± 1.0	15.46 ± 0.05	-220.3 ± 1.0
1e	-133.94 ± 0.33	10.59 ± 0.07	-123.35 ± 0.34
1f	-135.48 ± 0.25	9.86 ± 0.03 ^a	-125.62 ± 0.25
1g	-99.03 ± 0.16	10.85 ± 0.11	-88.53 ± 0.19
1h	-108.68 ± 0.10	11.37 ± 0.21	-97.31 ± 0.23
1i	-105.33 ± 0.18	11.07 ± 0.27	-94.26 ± 0.32
1j	-119.88 ± 0.18	11.75 ± 0.25	-108.13 ± 0.31
1k	-299.30 ± 0.25	18.93 ± 0.17	-280.37 ± 0.30

^a Der ΔH_{vap} -Wert wurde aus Lit. 12 entnommen.

den: $\text{CH}_2[\text{O}, \text{C}] = -8.80 \text{ kcal mol}^{-1}$. Zusammen mit den restlichen, in Tabelle 6 aufgeführten Inkrementen $\text{CH}_x[\text{CO}_2, (3-x)\text{C}]$ lassen sich nun alle 15 Carbonsäureester mit einer mittleren Standardabweichung von $\pm 0.75 \text{ kcal mol}^{-1}$ berechnen, die Werte besitzen damit eine gute Vertrauensbasis. Die neuen Gruppeninkremente für Malonsäureester $\text{CH}_x[2\text{CO}_2, (2-x)\text{C}]$, α -Amino-Carbonester $\text{CH}_x[\text{CO}_2, \text{N}, (2-x)\text{C}]$ und Methantricarbonsäureester $\text{CH}[3\text{CO}_2]$ errechen sich analog mit einer Anpassung ähnlicher Güte (Tabelle 6).

Aus den Gruppeninkrementen lassen sich nun die synergetischen Wechselwirkungen, d.h. die Abweichungen von einer additiven Wirkung, durch geminale Estergruppen ableiten (Tabelle 7). Man erkennt, daß Malonester um 2–3 kcal mol⁻¹ und Methantricarbonsäureester um 3.5 kcal mol⁻¹ durch synergetische Wechselwirkung der Estergruppen destabilisiert werden und die Zahl der Alkylgruppen am zentralen C-Atom beeinflußt diesen Wert nicht signifikant. Um die geminale Wechselwirkung zwischen Carbonester- und Aminogruppen in den α -Aminoestern **1g–j** zu ermitteln wurden die Inkremente für mono-Amine $\text{CH}_x[\text{N}, (3-x)\text{C}]$ (Tabelle 6) aus tabellierten [12] Daten von 16 Aminen errechnet; verwendet wurden Methyl-, Ethyl-, Propyl-, Isopropyl-, *n*-Butyl-, iso-Butyl-, *sec*-Butyl-, *tert*-Butyl-, Dimethyl-, Diethyl-, Dipropyl-, di-isoPropyl-, di-*n*-Butyl-, Trimethyl-, Triethyl- und tri-*n*-Propyl-amin. Nach der analogen Auswertung (Tabelle 7) weichen auch α -Aminoester mit ihren Bildungsenthalpien von der Additivitätsregel ab. Als Resultat ergibt sich, daß die Zusatzwechselwirkung zwischen geminaler Amino- und Estergruppe $\Delta\Delta H_{\text{gem}}$ unterschiedlich ausfällt an sekundären $\text{CH}_2[\text{CO}_2, \text{N}] = -0.6$, tertiären $\text{CH}[\text{CO}_2, \text{N}, \text{C}] = 2.5$ und quarternären Gruppen $\text{C}[\text{CO}_2, \text{N}, 2\text{C}] = -3 \text{ kcal mol}^{-1}$. Die Zahl der Alkylgruppen am zentralen C-Atom scheint damit einen entscheidenden

TABELLE 6

Bildungsenthalpie-Inkrementen (kcal mol^{-1}) für reine Alkylgruppen (ΔH_{alkyl}) und Alkylgruppen, die mit einer (ΔH_{ester}) bzw. zwei Estergruppen ($\Delta H_{\text{diester}}$), einer Amino- (ΔH_{amin}) bzw. Amino- und Estergruppen ($\Delta H_{\text{amester}}$) substituiert sind ^a

ΔH_{alkyl} [14]	ΔH_{ester} [1b]	$\Delta H_{\text{diester}}$ [1b]	ΔH_{amin}	$\Delta H_{\text{amester}}$
$\text{CH}_3[\text{C}]$	-10.05	-10.05	[N]	-10.05
$\text{CH}_2[2\text{C}]$	-5.13	-4.74	[N, C]	-5.93 [CO ₂ , N]
$\text{CH}[3\text{C}]$	-2.16	-1.92	[N, 2C]	-4.56 [CO ₂ , N, C]
$\text{C}[4\text{C}]$	-0.30	0.40	[N, 3C]	-3.28 [CO ₂ , N, 2C]

^a Nachbaratome in eckigen Klammern. Inkremente der Substituenten: CO₂[2C] - 77.34 [1b], CH₃[CO₂] - 10.05 [1b], CH₂⁰[CO₂] - 8.80 [1b] und N 25.06.

TABELLE 7

Synergetische Stabilisierung und Destabilisierung (ΔH_{gem}) von geminalen Ester- und Aminogruppen (kcal mol^{-1})

Malonsäurediester $\Delta H_{\text{gem}}^{\text{a}}$	α -Aminocarbonsäureester $\Delta H_{\text{gem}}^{\text{b}}$
$\text{CH}_2[2\text{CO}_2] + 2.78$	$\text{CH}_2[\text{CO}_2, \text{N}] - 0.56$
$\text{CH}[2\text{CO}_2, \text{C}] + 2.82$	$\text{CH}[\text{CO}_2, \text{N}, \text{C}] + 2.54$
$\text{C}[2\text{CO}_2, 2\text{C}] + 1.92$	$\text{C}[\text{CO}_2, \text{N}, 2\text{C}] - 3.02$

$$^{\text{a}} \Delta H_{\text{gem}} = \Delta H_{\text{diester}} - 2\Delta H_{\text{ester}} + \Delta H_{\text{alkyl}}$$

$$^{\text{b}} \Delta H_{\text{gem}} = \Delta H_{\text{amest}} - \Delta H_{\text{ester}} - \Delta H_{\text{amin}} + \Delta H_{\text{alkyl}}$$

Einfluß auf Ausmaß und Richtung der geminalen Wechselwirkung von Substituenten unterschiedlicher Elektronegativität zu haben.

DANKSAGUNG

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die Unterstützung dieser Arbeit. S. Verevkin dankt dem DAAD für ein Austauschstipendium. Frau Dr. B. Dogan, Frau P. Faller, Herrn C. Hoffman und Herrn E. Hickl danken wir für experimentelle Mitarbeit.

LITERATUR

- 1 (a) H.-D. Beckhaus, B. Dogan, S. Verevkin, J. Hädrich und C. Rüchardt, *Angew. Chem.*, 102 (1990) 313; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 29 (1990) 320.
- 1 (b) S. Verevkin, B. Dogan, H.-D. Beckhaus und C. Rüchardt, *Angew. Chem.*, 102 (1990) 693; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 29 (1990) 674.
- 1 (c) H.-D. Beckhaus, B. Dogan, J. Pakusch, S. Verevkin und C. Rüchardt, *Chem. Ber.*, 123 (1990) 2153.
- 1 (d) K. Fritzsche, B. Dogan, H.-D. Beckhaus und C. Rüchardt, *Thermochim. Acta*, 160 (1990) 147.
- 2 A.J. Kirby, *The Anomeric Effect and Related Stereoelectronic Effects of Oxygen*, Springer, Berlin, 1983.
- 3 S. Sunner, in S. Sunner und M. Mansson (Herausgeb.), *Combustion Calorimetry*, Pergamon Press, Oxford, 1979, S. 13.
- 4 H.-D. Beckhaus, C. Rüchardt und M. Smisek, *Thermochim. Acta*, 79 (1984) 149.
- 5 H.-D. Beckhaus, G. Kratt, K. Lay, J. Geiselman, C. Rüchardt, B. Kitschke und H.J. Lindner, *Chem. Ber.*, 113 (1980) 3441.
- 6 W. Bernlöhr, H.-D. Beckhaus, C. Rüchardt, K. Peters, H.G. v. Schnering, *Chem. Ber.*, 117 (1984) 1013.
- 7 C. Galli, Università di Roma, Dipartimento di Chimica, Piazzale Aldo Moro 2, I-00185 Roma (Italien). Wir danken Herrn Prof. Galli für eine Probe von Malonsäurediethylester.
- 8 *Organikum*, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, 15. Auflage, Berlin, 1977, S. 499.
- 9 M. Visconti und J. Meier, *Helv. Chim. Acta*, 33 (1950) 1733.

- 10 W.N. Hubbard, S.W. Scott, G. Waddington, in F.D. Rossini (Herausgeb.), *Experimental Thermochemistry*, Interscience, New York, 1956, S. 79.
- 11 *Handbook of Chemistry and Physics*, 52. Auflage, Chemical Rubber Company, Cleveland, OH, 1972/73.
- 12 J.B. Pedley, R.D. Naylor und S.P. Kirby, *Thermochemical Data of Organic Compounds*, 2. Auflage, Chapman and Hall, London, 1986.
- 13 Insbesondere wurde 2-Butan-carbonsäureethylester wegen seines großen Meßfehlers von $\pm 2 \text{ kcal mol}^{-1}$ [14] nicht mit verwendet.
- 14 C.K. Hancock, *J. Phys. Chem.*, 58 (1954) 127.
- 15 P.v.R. Schleyer, J.E. Williams und K.R. Blanchard, *J. Am. Chem. Soc.*, 92 (1970) 2377.