

Geminale Substituenteneffekte. Teil 6[☆]. Standardbildungsenthalpien von alkylsubstituierten-Alkoxynitrilen und α -Cyano-carbonsäureestern

Sergey P. Verevkin¹, Hans-Dieter Beckhaus, Christoph Rüdhardt*

Chemisches Laboratorium, Universität Freiburg i.Br., Albertstraße 21, D-79104 Freiburg, Deutschland

Eingegangen am 8 Juni 1994; akzeptierten am 7 Juli 1994

Zusammenfassung

Von den alkylsubstituierten α -Alkoxynitrilen **1a–e** und α -Cyano-carbonsäureestern **2a–c** wurden hochreine Proben hergestellt und deren Verbrennungsenthalpien $\Delta H_c^\circ(l)$ mit einem isoperibolen Kalorimeter gemessen. Die Verdampfungsenthalpien ΔH_{vap} von **1** und **2** wurden aus der Temperaturabhängigkeit ihrer Dampfdrucke abgeleitet, die mit einer Überführungsmethode gemessen wurden. Die folgenden Standardbildungsenthalpien für die flüssige $\Delta H_f^\circ(l)$ und die gasförmige Phase $\Delta H_f^\circ(g)$ wurden daraus erhalten in (kJ mol^{-1}): **1a** $-77,36 \pm 0,21$, $-35,65 \pm 0,66$; **1b** $-162,80 \pm 1,59$, $-125,39 \pm 1,80$; **1c** $-217,86 \pm 2,97$, $-169,28 \pm 3,01$; **1d** $-223,50 \pm 2,90$, $-164,70 \pm 3,08$; **1e** $-115,98 \pm 0,50$, $-69,50 \pm 0,56$; **2a** $-309,53 \pm 0,54$, $-243,30 \pm 1,05$; **2b** $-370,54 \pm 0,54$, $-311,96 \pm 0,63$; **2c** $-507,69 \pm 1,51$, $-422,67 \pm 1,76$. Die Größe der Stabilisierungs- oder Destabilisierungsenergien infolge der Wechselwirkung der geminalen Substituenten wird diskutiert und ihre Abhängigkeit vom Verzweigungsgrad am zentralen C-Atom aufgezeigt.

Geminal substitution effects. Part 6. Standard heats of formation of alkyl substituted alkoxy nitriles and α -cyanocarboxylic acid esters

*Korrespondent.

[☆]Teil 5: Ref [3] (b).

¹Fester Wohnsitz: Samara Technical University, 443010 Samara, Rußland.

Abstract

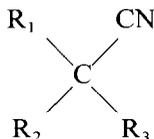
High-purity samples of the title compounds — alkylsubstituted α -alkoxynitriles **1a–e** and α -cyanocarboxylic acid esters **2a–c** — were prepared, and the enthalpies of combustion $\Delta H_c^\circ(l)$ of **1** and **2** were measured using an isoperibolic calorimeter. The enthalpies of vaporization ΔH_{vap} of **1** and **2** were obtained from the temperature function of the vapour pressure measured in a flow system. The following enthalpies of formation were obtained in the liquid phase and the gas phase, respectively: $\Delta H_f^\circ(l)$ and $\Delta H_f^\circ(g)$ (in kJ mol⁻¹) for **1a** -77.36 ± 0.21 , -35.65 ± 0.66 ; **1b** -162.80 ± 1.59 , -125.39 ± 1.80 ; **1c** -217.86 ± 2.97 , -169.28 ± 3.01 ; **1d** -223.50 ± 2.90 , -164.70 ± 3.08 ; **1e** -115.98 ± 0.50 , -69.50 ± 0.56 ; **2a** -309.53 ± 0.54 , -243.30 ± 1.05 ; **2b** -370.54 ± 0.54 , -311.96 ± 0.63 ; **2c** -507.69 ± 1.51 , -422.67 ± 1.76 . The values of the excess destabilization or stabilization energy caused by the geminal substituents are discussed in relation to the branching at the central C atom.

Keywords: Alkoxynitrile; Cyanocarboxylic acid ester; DSC; Heat of combustion; Heat of formation; Heat of vaporization

1. Einleitung

In den vorangegangenen Arbeiten [1–3] haben wir den synergetischen Effekt von zwei gleichen geminalen Substituenten bestimmt, jeweils aus der experimentell bestimmten Bildungsenthalpie $\Delta H_f^\circ(g)$ typischer Vertreter einer homologe Reihe. Die geminalen Alkoxygruppen in Acetalen bewirken eine synergetische Stabilisierung, bekannt als anomere Stabilisierung. Diese beträgt in Formaldehydacetalen $\Delta H_{\text{gem}} = -13,8$ kJ mol⁻¹ [1] und steigt in den Acetalen aliphatischer Aldehyde und Ketone auf $\Delta H_{\text{gem}} = -21,3$ bzw. $-36,8$ kJ mol⁻¹ [1]. Der Verstärkungseffekt der Alkylgruppen wird noch übertroffen von der Phenylgruppe. So beträgt der anomere Effekt im Benzophenonacetal $\Delta H_{\text{gem}} = -50,7$ kJ mol⁻¹ [1]. Geminale Carbonsäureestergruppen und mehr noch geminale Nitrilgruppen erzeugen eine synergetische Destabilisierung. Sie beträgt in Malonestern $\Delta H_{\text{gem}} = 13,7$ kJ mol⁻¹ [2b] und Malonsäuredinitril $\Delta H_{\text{gem}} = 49,2$ kJ mol⁻¹ [3c]. α -Alkylgruppen verstärken die synergetische Destabilisierung, in mono-alkyl-Malonsäureestern auf $\Delta H_{\text{gem}} = 17,5$ kJ mol⁻¹ und vermindern weiter in dialkyl-Malonsäureestern bis $\Delta H_{\text{gem}} = 9,3$ kJ mol⁻¹ [2b]. α -Alkylgruppen vermindern die synergetische Destabilisierung, in mono- bzw. dialkyl-Malonsäuredinitrilen auf $\Delta H_{\text{gem}} = 33,1$ bzw. $25,2$ kJ mol⁻¹ [3c].

Es erhob sich nun die Frage nach Art und Ausmaß der synergetischen Wechselwirkung zwischen ungleichen geminalen Substituenten. Wir untersuchen hier die Wechselwirkung der Nitril-Gruppe mit einer geminalen Alkoxygruppe in α -Alkoxynitrilen **1** sowie die Wechselwirkung zwischen Nitril-Gruppe und geminaler Estergruppe in α -Cyano-carbonsäureestern **2** mit α -Phenyl- und α -Alkylgruppen.



- 1a** R₁, R₂ sind H; R₃ ist OCH₃
1b R₁, R₂ sind CH₃; R₃ ist OCH₃
1c R₁ ist CH₃; R₂ ist *n*-C₃H₇; R₃ ist OCH₃
1d R₁ ist H; R₂ ist *t*-C₄H₉; R₃ ist OCH₃
1e R₁, R₂ sind H; R₃ ist OC₂H₅
1f R₁ ist H; R₂ ist phenyl; R₃ ist OCH₃
2a R₁, R₂ sind H; R₃ ist CO₂CH₃
2b R₁ ist H; R₂ ist CH₃; R₃ ist CO₂C₂H₅
2c R₁, R₂ sind *i*-C₃H₇; R₃ ist CO₂C₂H₅

Wir berichten über die Bestimmung der Bildungsenthalpie von **1a–e** und **2a–c** durch Verbrennungskalorimetrie mit einem isoperibolen aneroiden Mikrokalorimeter [4] bzw. einem Makrokalorimeter [5], sowie über die Bestimmung der Verdampfungsenthalpie von **1a–e** und **2a–c** mit der schon früher [6] entwickelten Transportmethode. Bei der Berechnung von Gruppeninkrementen werden die Daten von **1f** mit berücksichtigt [11].

2. 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, 25 m Quarz Kapillarsäule OV-17, Injektor und Detektor 503 K; Ofentemperatur 353 bis 453 K, Heizrate 10 K min⁻¹; Nachweisgrenze einer Verunreinigung ≈ 0,005%. Die Reinheit von **1d** war 99,5%; bei der Auswertung der Ergebnisse von **1d** wurde dafür eine Korrektur angebracht. Die Substanzproben für die Verbrennungsexperimente wurden in kleine Mylar-Tütchen [**2b**], Polypropylen-Tütchen (**1b**) oder Polyethylen-Tütchen (**1e**) eingeschweißt (Unsicherheit der Einwaage 10⁻⁶ g). Die Verbrennung erfolgte im Platin-Tiegel, **1a** und **1e** im Makrokalorimeter mit gerührtem Außenbad (Konstruktion nach Sunner [5] mit verbesserter Temperaturstabilität [7]) und für die übrigen Verbindungen im aneroiden isoperibolen Mikrokalorimeter [4]. Im Mikrokalorimeter wurden bei jeder Messung etwa 20–30 mg, im Makrokalorimeter etwa 450 mg Substanz verwendet (für eine ausführliche Versuchsbeschreibung siehe [4,8]). Sowohl die Berechnung des isothermen Bombenprozesses bei 298 K als auch die Korrektur der ermittelten Daten auf Standardbedingungen erfolgte nach dem üblichen Verfahren [9]. Durch quantitative Analyse der Verbrennungsprodukte (Titration mit 0,1 N Natronlauge gegen Methylrot) wurde die Summe von HNO₃ und HNO₂ um den durch deren Bildung entstehen den Energiebeitrag korrigiert.

Das Wärmeäquivalent des Mikrokalorimeters (leere Bombe) ergab sich aus Kalibriermessungen mit Benzoesäure (Probe 39i des National Bureau of Standards) zu

$$\epsilon_{\text{calor}} = 1402,38 \pm 0,17 \text{ (0,0121\%)} \text{ J K}^{-1} \text{ (Bombe 1)}$$

$$\epsilon_{\text{calor}} = 1401,19 \pm 0,22 \text{ (0,0159\%)} \text{ J K}^{-1} \text{ (Bombe 2)}$$

$$\epsilon_{\text{calor}} = 1413,92 \pm 0,32 \text{ (0,0225\%)} \text{ J K}^{-1} \text{ (für 1c und 1d)}$$

Tabelle 1
Hilfsgrößen für die Verbrennungskalorimetrie

	$d(293\text{ K})$ in g cm^{-3}	$c_p(298\text{ K})^a$ in $\text{J K}^{-1}\text{ g}^{-1}$	$(dV/dt)^b$ in 10^{-6} K^{-1}
1a	0,956	2,11	1,0
1b	0,877	1,76	1,0
1c	0,879	1,67	1,0
1d	0,865	2,22	1,0
1e	0,940	2,09	1,0
2a	1,123	2,19	1,0
2b	1,013	2,40	1,0
2c	0,955	1,82	1,0
Baumwolle ^c	1,50	1,7	0,1
Mylar ^d	1,380	1,32	0,1
Polypropylen ^e	1,310	1,79	0,1
Polyethylen ^f	0,920	2,53	0,1

^a Aus DSC-Messungen. ^b Geschätzt. ^c $\text{CH}_{1,774}\text{O}_{0,887}$: $\Delta u_c^\circ(\text{Baumwolle}) = -16\,945, 2 \pm 4,2\text{ J g}^{-1}$.
^d $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}_4$: Probe A, $\Delta u_c^\circ(\text{Mylar, Probe A}) = -22\,838,8 \pm 4,8\text{ J g}^{-1}$. Probe B, $\Delta u_c^\circ(\text{Mylar, Probe B}) = -22\,908,0 \pm 7,3\text{ J g}^{-1}$. $m(\text{Mylar}) = m_{\text{feucht}}[1 - 4,64 \times 10^{-5} (\text{rel. Luftfeuchtigkeit in } \%)]$.
^e $\Delta u_c^\circ(\text{Polypropylen}) = -46\,381,2 \pm 6,2\text{ J g}^{-1}$. ^f $\text{CH}_{1,930}$, $\Delta u_c^\circ(\text{Polyethylen}) = -46\,372,2 \pm 2,8\text{ J g}^{-1}$.

Das Wärmeäquivalent des Makrokalorimeters wurde zu

$$\varepsilon_{\text{calor}} = 25\,066,7 \pm 1,8 (0,0074\%) \text{ J K}^{-1} \text{ bestimmt (für 1a)}$$

$$\varepsilon_{\text{calor}} = 25\,096,2 \pm 1,1 (0,0042\%) \text{ J K}^{-1} \text{ bestimmt (für 1e)}$$

Die Bestimmung der Dichte der untersuchten Verbindungen erfolgte mit einem Pycnometer. Die spezifische Wärmekapazität wurde mit Hilfe eines Differenz-Leistungs-Scanning-Kalorimeters (DSC-2, Perkin-Elmer) gemessen. Die Meßergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

In Tabelle 2 wird für jede Substanz nur ein typisches Verbrennungsexperiment wiedergegeben. Die Resultate aller zur Auswertung herangezogenen Versuche sind in Tabelle 3 aufgelistet. Dort finden sich auch die errechneten Mittelwerte sowie deren Standardabweichungen, die die Streubreite aller in die Auswertung eingehenden Meßgrößen berücksichtigen.

3. Messung der Verdampfungsenthalpien

Die Bestimmung der Verdampfungsenthalpie von **1** und **2** erfolgte nach der Überführungsmethode im gesättigten Gasstrom. Proben von $\approx 0,1$ – $0,2\text{ g}$ wurden mit $\approx 10\text{ ml}$ Glaskugeln (Durchmesser $\approx 0,5\text{ mm}$) 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 CH_2Cl_2 -Lösung eines GC-Standards bekannter Konzentration aufgenommen und ihre Masse gaschromatographisch bestimmt (Fraktometer 4130, Fa. Carlo Erba,

Tabelle 2
Zusammenfassung typischer Verbrennungsexperimente ^a von **1** und **2**

	1a	1b	1c	1d	1e	2a	2b	2c
$-m^{\text{r}}(\text{Subst.})/\text{g}^{\text{b}}$	0,447082	0,031203	0,032020	0,029636	0,428491	0,054623	0,042049	0,046318
$m^{\text{r}}(\text{Mylar})/\text{g}^{\text{b,c}}$	0,032097	0,005180	0,009906	0,008529	0,507222	0,009504	0,008727	0,010745
$m^{\text{r}}(\text{Faden})/\text{g}^{\text{b}}$	0,000916	0,000642	0,000617	0,000589	0,000883	0,000566	0,000744	0,000590
$\Delta T_{\text{c}}/\text{K}^{\text{c}}$	0,48733	0,87304	0,95075	0,86563	1,43213	0,94303	0,92473	1,27408
$\epsilon_{\text{calor}}(-\Delta T_{\text{c}})/\text{J}$	-12215,8	-1224,3	-1344,3	-1223,9	-35827,4	-1321,3	-1296,8	-1787,4
$\epsilon_{\text{cont}}(-\Delta T_{\text{c}})/\text{J}$	-6,69	-2,43	-2,51	-2,30	-21,30	-2,68	-2,64	-3,51
$\Delta E(\text{Zers}(\text{HNO}_3))/\text{J}$	35,90	2,30	2,09	1,84	42,81	2,72	1,84	2,09
$\Delta E_{\text{corr}}/\text{J}^{\text{d}}$	6,65	0,50	0,63	0,59	14,57	1,05	0,84	0,92
$-m^{\text{r}}\Delta u_{\text{c}}^{\text{e}}(\text{Mylar})/\text{J}$	733,62	240,24	226,19	195,14	23521,37	217,74	198,66	245,43
$-m^{\text{r}}\Delta u_{\text{c}}^{\text{e}}(\text{Faden})/\text{J}$	15,52	10,87	10,46	10,00	14,96	9,58	12,64	10,00
$-\Delta u_{\text{c}}^{\text{e}}(\text{Sub})/\text{J g}^{-1}$	25564,2	31127,7	34537,6	34325,1	28861,9	19980,7	25749,6	33081,6

^a Nomenklatur nach Lit. [9]. ^b Auftriebskorrektur vorgenommen. ^c $\Delta T_{\text{c}} = T_{\text{r}} - T_{\text{i}} + \Delta T_{\text{corr}}$; $T_{\text{h}} = 298 \text{ K}$; $p_{\text{gas}}^{\text{e}} = (30,40 \text{ bar})$; ϵ_{calor} aus Kalibriermessungen mit Benzoesäure $\epsilon_{\text{cont}}(-\Delta T_{\text{c}}) = \epsilon_{\text{cont}}^{\text{el}}(298 \text{ K} - T^{\text{r}} + \Delta T_{\text{corr}})$. ^d ΔE_{corr} : Summe der Posten 81–85, 87–90, 93 und 94 in Lit. [9]. ^e Substanz **1b** wurde in Tütchen aus Polypropylen, **1e** in Tütchen aus Polyethylen, **2a** und **2b** in Tütchen aus Mylar (Probe B) und die übrigen in Tütchen aus Mylar-Folie (Probe A) versiegelt.

Tabelle 3
 Sämtliche Verbrennungsenergien Δu_c° aller Einzelmessungen und die Mittelwerte der molaren Verbrennungsenthalpien ΔH_c° von **1** und **2**.

1a	1b	1c	1d	1e	2a	2b	2c
$-\Delta u_c^\circ / (\text{J g}^{-1})$							
25564,2	31127,7	34537,7	34371,1	28849,0	19974,0	25749,6	33081,6
25570,9	31111,8	34556,9	34325,1	28875,7	19980,7	25758,4	33080,4
25567,2	31177,9	34423,4	34272,8	28861,9	19966,0	25762,0	33109,7
25506,1	31193,8	34487,9	34350,6	28870,9	19992,0	25762,6	33094,2
	31139,4	34488,7		28867,5	19984,9	25758,8	33100,5
		34496,2					
		34579,1					
$-\Delta H_c^\circ \pm s^a / (\text{kJ mol}^{-1})$							
$1217,7 \pm 0,17$	$3091,0 \pm 0,46$	$4394,6 \pm 2,51$	$4378,0 \pm 2,91$	$2458,5 \pm 0,40$	$1979,1 \pm 0,46$	$3276,8 \pm 0,29$	$6536,3 \pm 1,09$

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

Tabelle 4
Reinheit der Substanzen und Bedingungen der gaschromatographischen Analyse ^a

Substanz	Reinheit/%	Ofentemperatur/K	R _t /min	Standard
1a	> 99,99	328	2,97	<i>n</i> -C ₉ H ₂₀
1b ^b	> 99,99	328	3,12	<i>n</i> -Butyronitril
1c	> 99,99	363	3,70	<i>n</i> -C ₁₁ H ₂₄
1d	99,50	363	3,50	<i>n</i> -C ₁₃ H ₂₈
1e	> 99,99	333	2,31	<i>n</i> -C ₁₀ H ₂₂
2a	> 99,99	363	5,60	<i>n</i> -C ₁₀ H ₂₂
2b	> 99,99	373	5,24	<i>n</i> -C ₁₁ H ₂₄
2c	> 99,99	423	4,90	<i>n</i> -C ₁₃ H ₂₈

^a Fraktometer 4130, Fa. Carlo Erba, mit FID, Quarz Kapillarsäule OV-17, 25 m. ^b Quarz Kapillarsäule OV-17, 55 m.

Tabelle 5
Ergebnisse der Dampfdruckmessungen

	T/K ^a	m/(mg l ⁻¹) ^b	T _{kond} /K ^c	p/mbar ^d	ΔH _v /(kJ mol ⁻¹)
1a	285,3	27,18	213	9,49	41,71 ± 0,63
	290,3	35,66	213	12,45	
	295,3	48,67	213	16,98	
	300,4	62,14	213	21,67	
	305,6	87,65	213	30,57	
	310,7	111,3	213	38,80	
	315,6	146,7	213	51,14	
1b	261,2	11,91	213	2,98	37,41 ± 0,84
	264,3	15,12	213	3,78	
	269,4	21,42	213	5,35	
	274,4	28,29	213	7,07	
	279,9	38,97	213	9,74	
	285,2	50,47	213	12,61	
1c	278,0	4,287	238	0,86	49,16 ± 0,38
	283,0	6,253	238	1,24	
	288,0	8,868	238	1,75	
	293,1	13,07	238	2,57	
	288,1	17,83	238	3,50	
	303,1	25,24	238	4,94	
	308,1	35,13	238	6,87	
1d	295,1	7,31	226	1,43	58,80 ± 1,05
	303,5	13,51	226	2,64	
	307,5	19,40	226	3,77	
	313,6	30,36	226	5,91	
	318,6	43,57	226	8,48	
	324,2	60,61	226	11,81	

Tabelle 5 (Fortsetzung)

	T/K^a	$m/(\text{mg l}^{-1})^b$	$T_{\text{kond}}/\text{K}^c$	p/mbar^d	$\Delta H_v/(\text{kJ mol}^{-1})$
1e	273,2	3,74	268	1,89	$46,48 \pm 0,25$
	278,2	4,95	268	2,75	
	283,2	5,92	268	3,97	
	288,1	6,21	268	5,65	
	293,1	6,32	268	7,72	
	298,1	6,27	268	10,65	
	303,3	6,79	268	14,40	
	308,2	6,80	268	19,20	
	313,3	6,67	268	26,79	
2a	292,1	0,3556	232	0,089	$66,23 \pm 0,88$
	297,1	0,5639	232	0,141	
	302,1	0,8811	232	0,220	
	307,1	1,445	232	0,361	
	312,2	2,098	232	0,524	
	317,1	3,139	232	0,785	
	322,2	4,436	232	1,109	
2b	283,0	1,248	238	0,244	$58,58 \pm 0,29$
	298,1	1,858	238	0,363	
	303,1	2,778	238	0,542	
	308,1	4,117	238	0,803	
	313,1	5,868	238	1,144	
	318,1	8,362	238	1,630	
	323,1	11,62	238	2,266	
2c	284,0	0,1123	231	0,014	$65,02 \pm 0,88$
	289,0	0,1852	231	0,023	
	294,0	0,3041	231	0,038	
	299,1	0,4604	231	0,058	
	309,1	1,151	231	0,144	
	314,1	1,563	231	0,196	
	319,1	2,324	231	0,292	
	324,1	3,139	231	0,361	
2d	237,1	5,994	243	1,89	$46,48 \pm 0,25$
	278,1	8,919	243	2,75	
	283,1	13,126	243	3,97	
	288,0	18,875	243	5,65	
	293,0	26,008	243	7,72	
	298,1	36,069	243	10,65	
	303,2	48,848	243	14,40	
	308,1	65,385	243	19,20	
	313,2	91,370	243	26,79	

^a Sättigungstemperatur, N_2 Gasstrom 0,4–1,5 l h^{-1} . ^b Masse der bei T_{kond} kondensierten Substanz je l N_2 . ^c Kondensationstemperatur. ^d Dampfdruck bei der Temperatur T , errechnet aus der kondensierten Masse und dem Restdampfdruck bei T_{kond} .

mit FID-Detektor, Kapillarsäule, Quarz, OV-17, 25 m, Injektor 503 K, Detektor 503 K).

Zur Ermittlung der Verdampfungsenthalpien wurden aus den überführten Substanzmengen die Dampfdrucke 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 Steigung der schließlich erhaltenden Geraden lieferte $-R \times \Delta H_{\text{vap}}$. Die Meßbedingungen und Ergebnisse sind in den Tabellen 4 und 5 zusammengestellt.

4. Diskussion der Ergebnisse

In Tabelle 6 sind die Endergebnisse der Verbrennungs- und Dampfdruckmessungen sowie die Bildungsenthalpien im Gaszustand für die Verbindungen **1** und **2** angegeben. Die Berechnungsmethode für die Bestimmung des "capto-dativen Effekts" ist aus [1–3] schon bekannt. Die Informationen über benötigte Inkremente sind in Tabelle 7 zusammengefaßt. Die Bildungsenthalpie-Inkremente für Alkylgruppen wurden von Schleyer [12] übernommen. Die Inkremente für funktionelle Gruppen [1–3] wurden aus den monosubstituierten Verbindungen mit $\Delta H_f^\circ(\text{g})$ -Werten aus [13] berechnet.

Für Alkoxyknitrile wurde der Wert für das Fragment $\text{CH}_2[\text{O,CN}]$ aus Bildungsenthalpiendaten von **1a** und **1e** als Mittelwert von $-9,4 \pm 0,7 \text{ kJ mol}^{-1}$ und $-10,2 \pm 0,6 \text{ kJ mol}^{-1}$ erhalten. Für das Fragment $\text{CH}[\text{O,CN,C}]$ verwendeten wir $\Delta H_f^\circ(\text{g})$ von **1d**.

Für das Fragment $\text{C}[\text{O,CN,C}_2]$ errechnet sich aus der Bildungsenthalpie von **1b** $-15,1 \pm 1,8 \text{ kJ mol}^{-1}$ und der von **1c** $-16,1 \pm 3,0 \text{ kJ mol}^{-1}$. Diese Werte zeigen eine gute Übereinstimmung innerhalb ihres Fehlerbereichs. Daher wurde in Tabelle 7 auch der Mittelwert der aus **1b** und **1c** berechneten Werte für das $\text{C}[\text{O,CN,C}_2]$ -Inkrement aufgenommen.

Für die Berechnungen der Fragmente von Alkoxycarbonitrilen wurden Bildungsenthalpien von **2a–c** herangezogen. In diesem Fall vermuteten wir eine

Tabelle 6
Standardbildungsenthalpien und Verdampfungsenthalpien von **1** und **2** in kJ mol^{-1}

	$\Delta H_f^\circ(\text{l})$	ΔH_v	$\Delta H_f^\circ(\text{g})$
1a	$-77,36 \pm 0,21$	$41,71 \pm 0,63$	$-35,65 \pm 0,66$
1b	$-162,80 \pm 1,59$	$37,41 \pm 0,84$	$-125,39 \pm 1,80$
1c	$-217,86 \pm 2,97$	$49,16 \pm 0,38$	
		$47,95 \pm 0,75^a$	
		$48,52 \pm 0,59^b$	$-169,28 \pm 3,01$
1d	$-223,50 \pm 2,90^a$	$58,80 \pm 1,05^a$	$-164,70 \pm 3,08^a$
1e	$-115,98 \pm 0,50$	$46,48 \pm 0,25$	$-69,50 \pm 0,56^c$
1f	$-35,35 \pm 0,63^c$	$61,88 \pm 2,30^c$	$26,53 \pm 2,34^c$
2a	$-309,53 \pm 0,54$	$66,23 \pm 0,88$	$-243,30 \pm 1,05$
2b	$-370,54 \pm 0,54$	$58,58 \pm 0,29$	$-311,96 \pm 0,63$
2c	$-507,69 \pm 1,51$	$65,02 \pm 0,88$	$-422,67 \pm 1,76$

^a Daten wurden aus [10] aufgenommen. ^b Mittelwert. ^c Daten wurden aus [11] aufgenommen.

Tabelle 7
 Inkremente der Bildungsenthalpie von Alkylgruppen (ΔH_{alkyl}) und mit CN, OR und CO₂R substituierten Alkylgruppen, sowie die daraus errechneten synergetischen Effekte (ΔH_{gem}) zwischen diesen Substituenten ^a in kJ mol⁻¹

ΔH_{alkyl} [12]	ΔH_{ester} [2b]	ΔH_{ether} [1b]	ΔH_{nitril} [3c]	$\Delta H_{\text{cyan-ester}}$	$\Delta H_{\text{cyan-ether}}$	$\Delta H_{\text{gem}}(\text{CN}/\text{CO}_2)$ ^b	$\Delta H_{\text{gem}}(\text{CN}/\text{OR})$ ^c
Spalte 1	2	3	4	5	6	7	8
CH ₃ [C]	CH ₃ [CO ₂]	CH ₃ [O]	CH ₃ [CN]	CH ₂ [CO ₂ ,CN]	CH ₂ [O,CN]		
CH ₂ [C ₂]	CH ₂ [CO ₂ ,C]	CH ₂ [O,C]	CH ₂ [CN,C]	CH[CO ₂ ,CN,C]	CH[O,CN,C]	-9,8	20,2
CH[C]	CH[CO ₂ ,C ₂]	CH[O,C ₂]	CH[CN,C ₂]	C[CO ₂ ,CN,C ₂]	C[O,CN,C ₂]	-11,1	13,2
C[C ₂]	C[CO ₂ ,C ₂]	C[O,C ₂]	C[CN,C ₂]		CH[O,CN,Ph]	-15,6	8,2
							-14,3

^a Nachbaratome in eckigen Klammern. Inkremente der Fragmente: O[2C] = -99,23 [1b], CO₂[2C] = -327,05, in Estern CH₃[O-CO-C] = -42,05, CH₂[O-CO-C] = -33,76 [2b] und CN = 115,06 [3c]. ^b $\Delta H_{\text{gem}}(\text{CN}/\text{CO}_2) = \Delta H_{\text{cyan-ester}}(\text{Spalte 5}) - \Delta H_{\text{ester}}(\text{Spalte 2}) - \Delta H_{\text{nitril}}(\text{Spalte 4}) + \Delta H_{\text{alkyl}}(\text{Spalte 1})$. ^c $\Delta H_{\text{gem}}(\text{CN}/\text{OR}) = \Delta H_{\text{cyan-ether}}(\text{Spalte 6}) - \Delta H_{\text{ether}}(\text{Spalte 3}) - \Delta H_{\text{nitril}}(\text{Spalte 4}) + \Delta H_{\text{alkyl}}(\text{Spalte 1})$.

sterische Spannung in **2c** (etwa 21,3 kJ mol⁻¹ aus MM2-Rechnung) wegen des Zusammenwirkens zweier i-Pr-Gruppen.

Das Resultat der Analyse des “capto-dativen Effekts” ist aus Tabelle 7 ersichtlich. Die Ergebnisse zeigen deutlich, daß die Wechselwirkung von Donor-Substituent OR und Akzeptor-Substituent CN zu einer Destabilisierung (von 8,2 bis 20,2 kJ mol⁻¹) des Moleküls führt, die vom Verzweigungsgrad am zentralen Kohlenstoffatom abhängt. Einen besonderen Einfluß übt ein Phenyl Ring in α -Position aus; er stabilisiert das α -Alkoxy- α -phenylnitril **1f** gegenüber dem α -Alkoxy- α -alkylnitril **1d** um -14,3 kJ mol⁻¹. Die Wechselwirkung von zwei Akzeptor-Substituenten CN und CO₂R führt zu einer starken Destabilisierung von etwa 25,0 bis 31,2 kJ mol⁻¹ und ist unabhängig vom Verzweigungsgrad.

Danksagungen

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die Unterstützung dieser Arbeit. S. Verevkin dankt der Alexander von Humboldt Stiftung für ein Forschungsstipendium und Frau P. Großmann, Frau Ch.Plautz und Herrn E.Hickl für experimentelle Unterstützung.

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.P. Verevkin, H.-D. Beckhaus und C. Rüchardt, *J. Prakt. Chem.*, eingereicht.
- [2] (a) S. Verevkin, B. Dogan, H.-D. Beckhaus und C. Rüchardt, *Angew. Chem.*, 102 (1990) 693; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 29 (1990) 674.
- [2] (b) K. Rakus, S.P. Verevkin, H.-D. Beckhaus und C. Rüchardt, *Chem. Ber.*, eingereicht.
- [3] (a) H.-D. Beckhaus, B. Dogan, J. Pakusch, S. Verevkin und C. Rüchardt, *Chem. Ber.*, 123 (1990) 2153.
- [3] (b) S. Verevkin, H.-D. Beckhaus und C. Rüchardt, *Thermochim. Acta*, 197 (1992) 27.
- [3] (c) K. Rakus, S.P. Verevkin, H.-D. Beckhaus und C. Rüchardt, *Chem. Ber.*, 127 (1994).
- [4] H.-D. Beckhaus, C. Rüchardt und M. Smisek, *Thermochim. Acta*, 79 (1984) 149.
- [5] G. Kratt, Dissertation, Universität Freiburg, 1981.
- [6] W. Bernlöhr, H.-D. Beckhaus, C. Rüchardt, K. Peters und H.G.v. Schnering, *Chem. Ber.*, 117 (1984) 1013.
- [7] H.-D. Beckhaus, G. Kratt, K. Lay, J. Geiselman, C. Rüchardt, B. Kitschke und H.J. Lindner, *Chem. Ber.*, 113 (1980) 3441.
- [8] W.N. Hubbard, S.W. Scott und G. Waddington, in F.D. Rossini (Herausgeb.), *Experimental Thermochemistry*, Interscience, 1956, S.79.
- [9] S. Sunner und M.Månsson (Herausgeb.), *Combustion Calorimetry*, Pergamon Press, Oxford, 1979.
- [10] H. Birkhofer, Dissertation, Universität Freiburg, 1986.
- [11] M. Zamkanej, J.H. Kaiser, H. Birkhofer, H.-D. Beckhaus und C. Rüchardt, *Chem. Ber.*, 116 (1983) 3216.
- [12] P.v.R. Schleyer, J.E. Williams und K.R. Blanchard, *J. Am. Chem. Soc.*, 92 (1970) 2377.
- [13] J.B. Pedley, R.D. Naylor und S.P. Kirby, *Thermochemical Data of Organic Compounds*, Chapman and Hall, London, 2. Aufl., 1986.