



ELSEVIER

Thermochimica Acta 279 (1996) 47–64

thermochimica
acta

Geminale Substituenteneffekte.
Teil 9[☆]. Standardbildungsenthalpien und
spannungsfreie Inkremente verzweigter Ester und Ether

Geminal substituent effects
Part 9[☆]. Standard enthalpies of formation and strain free
increments of branched esters and ethers

Sergey P. Verevkin^a, Hans-Dieter Beckhaus^a, Raisa S. Belen'kaja^b,
Klaus Rakus^a, Christoph Rüchardt^{a,*}

^a Institut für organische Chemie und Biochemie der Universität Freiburg, Albertstr 21, D-79104,
Freiburg i., Br., Deutschland

^b Samara Technical University, 443010, Samara, Russia

Eingegangen den 28. Juni 1995; angenommen den 7. August 1995

Zusammenfassung

Die Standardverbrennungsenthalpien $\Delta_c H_{(liq.)}^0$ der verzweigten Ester **1**, **2** und Ether **3** wurden kalorimetrisch gemessen. Verdampfungsenthalpien $\Delta_v H^0$ von **1–3** wurden aus der Temperaturabhängigkeit ihrer Dampfdrücke bestimmt, die mit einer Überführungsmethode gemessen wurden. Daraus ergaben sich die folgenden Resultate: $\Delta_f H_{(liq.)}^0$, $\Delta_v H^0$ für **1a**: $-556,1 \pm 1,6$, $44,39 \pm 0,16$; **1b**: $-587,4 \pm 1,6$, $44,49 \pm 0,39$; **1c**: $-609,5 \pm 1,2$, $50,57 \pm 0,51$; **1d**: $-614,7 \pm 1,5$, $48,39 \pm 0,18$; **1e**: $-616,4 \pm 1,0$, $50,39 \pm 0,34$; **2a**: $-$, $51,73 \pm 0,23$; **2b**: $-605,7 \pm 2,7$, $60,04 \pm 0,63$; **2c**: $-554,5 \pm 1,3$, $-$; **2d**: $-581,8 \pm 1,5$, $42,81 \pm 0,34$; **2e**: $-624,78 \pm 0,98$, $50,84 \pm 0,57$; **3a**: $-409,1 \pm 2,0$, $40,94 \pm 0,30$; **3b**: $-428,34 \pm 0,90$, $46,14 \pm 0,25$; **3c**: $-406,7 \pm 1,5$, $44,90 \pm 0,50$; **3d**: $-$, $53,13 \pm 0,19 \text{ kJ mol}^{-1}$. Aus $\Delta_f H_{(gas)}^0$ von **1–3** und kritisch ausgewählten Literaturdaten wurden neue Werte für Gruppeninkremente zur Berechnung der Bildungsenthalpien von Estern $\text{CO}_2[2\text{C}] - 327,05$, $\text{CH}_3[\text{CO}_2] - 42,05$, $\text{CH}_2[\text{CO}_2, \text{C}] - 17,40$, $\text{CH}[\text{CO}_2, 2\text{C}] - 7,40$, $\text{C}[\text{CO}_2, 3\text{C}] 4,51$, $\text{CH}_3^0[\text{O}] - 42,05$, $\text{CH}_2^0[\text{O}, \text{C}] - 33,76$, $\text{CH}^0[\text{O}, 2\text{C}]$

* Corresponding author.

[☆] Part 8: S.P. Verevkin, B. Dogan, J. Hädrich, H.-D. Beckhaus, C. Rüchardt, J. Prakt. Chem., 337 (1995) 93–98.

– 31,30, C⁰[O, 3C] – 20,20 und Ethern O[2C] – 99,23, CH₃[O] – 42,05, CH₂[O, C] – 33,06, CH[O, 2C] – 25,64, C[O, 3C] – 18,16, Ph[O] 72,02 kJ mol⁻¹ bestimmt.

Abstract

The standard enthalpies of combustion $\Delta_c H_{(liq.)}^0$ of the branched esters **1**, **2** and ethers **3** were measured calorimetrically. The enthalpies of vaporisation $\Delta_v H^0$ of **1–3** were obtained from the temperature function of the vapor pressure measured in a flow system. The following results are obtained from these data: $\Delta_f H_{(liq.)}^0$, $\Delta_v H^0$ for **1a**: -556.1 ± 1.6 , 44.39 ± 0.16 ; **1b**: -587.4 ± 1.6 , 44.49 ± 0.39 ; **1c**: -609.5 ± 1.2 , 50.57 ± 0.51 ; **1d**: -614.7 ± 1.5 , 48.39 ± 0.18 ; **1e**: -616.4 ± 1.0 , 50.39 ± 0.34 ; **2a**: –, 51.73 ± 0.23 ; **2b**: -605.7 ± 2.7 , 60.04 ± 0.63 ; **2c**: -554.5 ± 1.3 , –, **2d**: -581.8 ± 1.5 , 42.81 ± 0.34 ; **2e**: -624.78 ± 0.98 , 50.84 ± 0.57 ; **3a**: -409.1 ± 2.0 , 40.94 ± 0.30 ; **3b**: -428.34 ± 0.90 , 46.14 ± 0.25 ; **3c**: -406.7 ± 1.5 , 44.90 ± 0.50 ; **3d**: –, 53.13 ± 0.19 kJ mol⁻¹. From $\Delta_f H_{(gas)}^0$ of **1–3** and a critical choice from known data were derived new values of group increments for the estimation of standard enthalpies of formation of esters CO₂[2C] – 327.05, CH₃[CO₂] – 42.05, CH₂[CO₂, C] – 17.40, CH[CO₂, 2C] – 7.40, C[CO₂, 3C] 4.51, CH₃⁰[O] – 42.05, CH₂⁰[O, C] – 33.76, CH⁰[O, 2C] – 31.30, C⁰[O, 3C] – 20.20 and of ethers O[2C] – 99.23, CH₃[O] – 42.05, CH₂[O, C] – 33.06, CH[O, 2C] – 25.64, C[O, 3C] – 18.16, Ph[O] 72.02 kJ mol⁻¹.

Keywords: Enthalpy of vaporization; Enthalpy of formation; Ester; Ether; Group increments

1. Einleitung

Standardbildungsenthalpien im Gaszustand von Estern und Ethern sind wesentliche Eckwerte der Physikalisch-Organischen Chemie. Auf der Basis dieser experimentellen Werte existieren zahlreiche Rechenverfahren durch Inkrementierung die thermochemischen Eigenschaften neuer noch unbekannter Moleküle vorherzusagen. Je breiter die Mannigfaltigkeit der strukturellen Besonderheiten der untersuchten Molekülen ist, desto erfolgreicher wird die Vorhersagekraft der Inkrementverfahren. In diesem Sinne ist es von Nachteil, daß für thermochemische Daten von Estern und Ethern bisher nur unverzweigte Moleküle gut untersucht sind. Die existierenden Bildungsenthalpien von Estern und Ethern mit verzweigten Kohlenstoffketten sind mangelhaft, weshalb die Entwicklung eines vollständigen Rechenschemas nicht möglich ist. Seit einiger Zeit befassen wir uns mit der quantitativen thermochemischen Bestimmung anomerer Effekte [1, 2]. Hierzu benötigen wir ein vollständiges Rechenschema für die Inkrementierung der Standardbildungsenthalpien verzweigter und unverzweigter Ester und Ether. Wir benutzten dabei ein additives Inkrementenschema nach S. Benson [3] mit Veränderungen für "spannungsfreie" Inkremente für Alkane von P.v.R. Schleyer [4].

$R_1-CO_2-R_2$			
1a–e		2a–e	
R_1	R_2	R_1	R_2
a	$(CH_3)_3C-CH_2-$	$-CH_3$	$-cyclo-C_6H_{11}$
b	$(CH_3)_2-CH-$	$-CH_2-CH(CH_3)_2$	$-cyclo-C_6H_{11}$
c	$CH_3-CH_2-CH(CH_3)-$	$-(CH_2)_3-CH_3$	$-C(CH_3)_3$
d	$(CH_3)_3C-CH_2-CH(CH_3)-$	$-CH_3$	$-(CH_3)_2-CH_2-CH_3$
e	$(CH_3)_3C-$	$-(CH_2)_3-CH_3$	$-C(CH_3)_2-CH_2-CH_3$

R_1-O-R_2		
3a–d		
R_1	R_2	
a	$(CH_3)_3C-$	$-CH_2-CH(CH_3)_2$
b	$CH_3-CH_2-C(CH_3)_2-$	$-(CH_2)_3-CH_3$
c	$(CH_3)_3C-CH_2-C(CH_3)_2-$	$-CH_3$
d	$CH_3-CH_2-C(CH_3)_2-$	$-cyclo-C_6H_{11}$

Wir berichten hier über neue thermochemische Messungen an den verzweigten Estern 1–2 und Ethern 3 zur Ermittlung der entsprechenden Inkremente für die Bestimmung der Standardbildungsenthalpien $\Delta_f H_{(gas)}^0$. Messungen der Verbrennungswärmen $\Delta_c H_{(liq.)}^0$ mit einem Makrokalorimeter [5] liefern die Standardbildungsenthalpien $\Delta_f H_{(liq.)}^0$. Die Verdampfungsenthalpie $\Delta_v H^0$ ergibt sich aus Dampfdruckmessungen mit einer Überführungsmethode [5, 6]. Die Resultate der thermochemischen Messungen der verzweigten Ester und Ether sind in Tabelle 1 zusammengestellt. Um eine möglichst breite und verlässlicher Basis an experimentellen Werten für die Vorhersage der thermochemischen Eigenschaften von Estern und Ethern zu bekommen, wurden die verlässlichen literaturbekannten Daten ($\Delta_v H^0$ und $\Delta_f H_{(liq.)}^0$) aus zahlreichen Originalarbeiten und schon existierenden Zusammenstellungen der thermochemischen Daten [9–15] in Tabelle 6 und 7 zusammengefaßt. Auf der Basis dieser ausgewählten thermochemischen Daten und den Ergebnissen dieser Arbeit wurden mit Hilfe der bekannten Inkremente für Alkane [4] die neuen Gruppeninkremente zur Vorausberechnung der Bildungsenthalpien der Ester und Ether nach der Methode des kleinsten Fehlerquadrats ermittelt [1, 2].

2. Probenvorbereitung und Reinheitskontrolle

Die Monoester 1 und 2 waren zum Teil kommerziell erhältlich (2-Methyl-propansäure-methylester 1b, Essigsäure-cyclohexylester 2a, Essigsäure-tert-butylester 2c von Aldrich, 2-Methyl-butansäure-n-butylester 1c von Janssen) oder wurden nach

Tabelle 1

Gemessene molare Standardwerte bei 298 K in kJ mol^{-1}

	$\Delta_c H^0_{(\text{liq.})}$	$\Delta_f H^0_{(\text{liq.})}$	$\Delta_v H^0$	$\Delta_f H^0_{(\text{gas})}$	$\Delta_f H^0_{(\text{gas})}$ ^a (ber.)	Δ ^b
1a	$-4199,2 \pm 1,6$	$-556,1 \pm 1,6$	$44,39 \pm 0,16$	$-511,7 \pm 1,6$	$-513,9$	2,2
1b	$-4847,4 \pm 1,6$	$-587,4 \pm 1,6$	$44,49 \pm 0,39$	$-542,9 \pm 1,7$	$-545,5$	2,6
1c	$-5504,5 \pm 1,2$	$-609,5 \pm 1,2$	$50,57 \pm 0,51$	$-558,9 \pm 1,3$	$-558,7$	-0,2
1d	$-5499,4 \pm 1,5$	$-614,7 \pm 1,5$	$48,39 \pm 0,18$	$-566,3 \pm 1,5$	$-567,4$	1,1
1e	$-5497,7 \pm 1,0$	$-616,4 \pm 1,0$	$50,39 \pm 0,34$	$-566,0 \pm 1,1$	$-567,4$	1,4
2a	-	$-558,9 \pm 3,0$ ^c	$51,73 \pm 0,23$	$-507,2 \pm 3,0$	$-503,1$ ^d	-4,1
2b	$-5912,4 \pm 2,7$	$-605,7 \pm 2,7$	$60,04 \pm 0,63$	$-545,7 \pm 2,8$	$-544,1$ ^d	-1,6
2c	$-3521,5 \pm 1,3$	$-554,5 \pm 1,3$	$38,03 \pm 0,21$ ^e	$-516,5 \pm 1,3$	$-515,5$	-1,1
2d	$-4173,6 \pm 1,5$	$-581,8 \pm 1,5$	$42,81 \pm 0,34$	$-539,0 \pm 1,5$	$-536,9$	-2,1
2e	$-5489,28 \pm 0,98$	$-624,78 \pm 0,98$	$50,84 \pm 0,57$	$-574,0 \pm 1,1$	$-575,8$	1,8
3a	$-5311,5 \pm 2,0$	$-409,1 \pm 2,0$	$40,94 \pm 0,30$	$-368,2 \pm 2,0$	$-369,8$	1,6
3b	$-5971,54 \pm 0,90$	$-428,34 \pm 0,90$	$46,14 \pm 0,25$	$-382,20 \pm 0,93$	$-383,1$	0,9
3c	$-5993,2 \pm 1,5$	$-406,7 \pm 1,5$	$44,90 \pm 0,50$	$-361,8 \pm 1,6$	$-363,6$ ^f	1,8
3d	-	-	$53,13 \pm 0,19$	-	-	-

^a Die Summe der spannungsfreien Inkremente.^b Differenzen $\Delta = \Delta_f H^0_{(\text{gas})}(\text{exp.}) - \Delta_f H^0_{(\text{gas})}(\text{ber.})$; $\Delta_f H^0_{(\text{gas})}(\text{ber.})$ ist die Summe der spannungsfreien Inkremente aus Tab. 8 oder 9.^c Aus [7].^d Spannung aus MM2-Rechnung des Cyclohexanringes $H_s = 2,1 \text{ kJ mol}^{-1}$ berücksichtigt.^e Aus [8].^f Spannung aus MM2-Rechnungen $H_s = 28,9 \text{ kJ mol}^{-1}$ berücksichtigt.

literaturbekannten Verfahren synthetisiert. Durch saure Veresterung [16] wurden 3,3-Dimethyl-butansäure-methylester **1a**, 2,4,4-Trimethyl-pentansäure-methylester **1d** und Pivalinsäure-*n*-butylester **1e** synthetisiert. Durch Alkylierung der Carbonsäuren mit Olefinen unter saurer Katalyse mit Ionenaustauscher [17] wurden Buttersäure-cyclohexylester **2b**, Essigsäure-*tert*-amylester **2d** und Buttersäure-*tert*-amylester **2e** hergestellt. Alle Ether (*tert*-Butyl-*i*-butyl-ether **3a**, *tert*-Amyl-butyl-ether **3b**, *tert*-Octyl-methyl-ether **3c** und *tert*-Amyl-cyclohexyl-ether **3d**) wurden durch Alkylierung der Alkohole mit Isobuten bzw. 2-Methyl-buten-2 unter saurer Katalyse mit Ionenaustauscher dargestellt [18]. Alle Verbindungen wurden NMR-spektroskopisch identifiziert und mit einer Drehbandkolonne teilweise wiederholt destilliert. Ihre Reinheit wurde durch GC (SE-30 Quarzkapillarsäule, 25 m) bestimmt, in keinem Fall konnte eine Verunreinigung (mehr als 0,01%) nachgewiesen werden. Der Wasser-Gehalt nach Fischer-Titration betrug weniger als 0,01%.

3. Messungen der Verbrennungsenthalpien:

Für die Verbrennung im isoperibolen Makrokalorimeter [5] wurden pro Experiment 300 bis 400 mg Substanz in eine Polyethylenampulle [19] eingewogen ($\pm 10^{-6} \text{ g}$) und verschweißt. Die Versuchsführung, die Berechnung der Auftriebskorrektur der

Wägungen, die Berechnung des isothermen Bombenprozesses und die Korrektur der Daten auf Standardbedingungen erfolgten nach dem üblichen Verfahren [20, 21] (alle Hilfsgrößen s. Tab. 2). Die Wärmekapazitäten c_p (298 K) von 1–3 wurden mit einem Differenz-Leistungs-Scanning-Kalorimeter (DSC-2, Fa. Perkin-Elmer) bestimmt; die zur Auftriebskorrektur benötigten Dichten der flüssigen Proben wurden mit einem Pyknometer bestimmt. Die Ergebnisse der Verbrennungsexperimente sind in den Tabellen 3 und 4 zusammengefasst. Kalibrierungen des Kalorimeters wurden mit Benzoesäure (Probe 39i des National Bureau of Standards) durchgeführt. Wegen geringer technischer Veränderungen des Kalorimeters während dieser Arbeit ergaben sich unterschiedliche Wärmeäquivalente für das Kalorimeter (siehe Tab. 4, Fußnote c).

4. Messung der Verdampfungsenthalpien

Die Bestimmung der Verdampfungsenthalpien erfolgte nach der Überführungsmethode im gesättigten Gasstrom [5,6]. In einem thermostatisierten U-Rohr mit der Temperatur T wurden die Substanzen mit Glasperlen (Durchmesser 0,5–1,0 mm) vermischt. Das U-Rohr war mit einem zweiten U-Rohr verbunden, welches in einem gekühlten Gefäß ($T_{\text{Kond}} = 243$ K) eingebettet war. Bei verschiedenen Temperaturen wurde anschließend Stickstoff durch die Rohre geleitet, wobei die verdampfte Substanzmenge im zweiten U-Rohr auskondensiert wurde. Das Kondensat wurde in einer

Tabelle 2
Hilfsgrößen für die Verbrennungskalorimetrie und Reinheit der Verbindungen 1, 2 und 3

	Reinheit in% ^a	$d_{(293\text{K})}$ ^b (g cm ⁻³)	$c_{p(298\text{K})}$ ^c (J K ⁻¹ g ⁻¹)	(dV/dT) 10 ⁻⁶ ^d (l g ⁻¹ K ⁻¹)
1a	99,99	0,865	1,46	1,0
1b	99,99	0,855	2,41	1,0
1c	99,99	0,863	2,11	1,0
1d	99,99	0,861	3,26	1,0
1e	99,99	0,847	3,1	1,0
2b	99,99	0,958	2,09	1,0
2c	99,99	0,862	1,49	1,0
2d	99,99	0,874	1,47	1,0
2e	99,99	0,850	2,47	1,0
3a	99,99	0,755	2,67	1,0
3b	99,99	0,780	1,53	1,0
3c	99,99	0,795	3,18	1,0
Baumwolle ^e	–	1,50	1,67	0,1
Polyethylen ^f	–	0,92	2,53	0,1

^a Nach GC keine Verunreinigungen mehr als 0,01%.

^b Die Dichten wurden mit einem Pyknometer bestimmt.

^c Aus DSC-Messungen.

^d Geschätzt.

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

^f $\text{CH}_{1,930}$, $\Delta u_{\text{c}}^{\circ}(\text{Polyethylen}) = -46361,0 \pm 3,1 \text{ J g}^{-1}$.

Tabelle 3
Spezifische Verbrennungsenthalpien ($\Delta_c H^0$) und molare Verbrennungsenthalpien ($\Delta_c H^0$) der Verbindungen 1, 2 und 3

	1a	1b	1c	1d	1e	2b	2c	2d	2e	3a	3b	3c
$-\Delta_c \mu^0$ (J g ⁻¹)												
32196,3	33531,1	34742,8	34711,0	34690,6	34665,8	30299,5	32009,3	34623,2	40677,6	41324,8	41498,3	
32235,1	33577,9	34729,5	34683,2	34684,3	34656,2	30299,2	32006,8	34647,6	40688,1	41323,6	41463,4	
32231,0	33539,9	34716,7	34720,2	34706,8	34590,0	30255,8	32049,0	34637,8	40727,4	41302,1	41446,5	
32173,3	33574,3	34749,5	34672,3	34664,9	34597,0	30245,3	31976,6	34630,9	40747,5	41318,2	41461,9	
32201,9	33578,5	34714,0	34704,0	34697,8	34587,7	30265,1	32010,4	34631,2	40701,7	41317,2	41465,1	
				34678,5	34586,7							
Mittelwert:												
32207,5	33560,3	34730,5	34698,1	34687,2	34613,9	30273,0	32010,4	34634,1	40708,5	41317,2	41467,0	
$-\Delta_c H^0 \pm s^a$ (kJ mol ⁻¹)												
4199,2	4847,4	5504,5	5499,4	5497,66	5901,8	3521,5	4173,6	5489,28	5311,5	5971,54	5993,2	
$\pm 1,5$	$\pm 1,5$	$\pm 1,1$	$\pm 1,4$	$\pm 0,95$	$\pm 2,6$	$\pm 1,3$	$\pm 1,5$	$\pm 0,65$	$\pm 1,7$	$\pm 0,58$	$\pm 1,2$	

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

Tabelle 4

Zusammenfassung typischer Verbrennungsexperimente^a von 1, 2 und 3

Versuchsnummer	1a	1b	1c	1d	1e	2b	2c	2d	2e	3a	3b	3c
$m_{(\text{Sub.})}(\text{g})^b$	0,334930	0,321003	0,323660	0,327248	0,315677	0,351708	0,326571	0,311754	0,347749	0,190718	0,260493	0,326175
$m_{(\text{Faden})}(\text{g})^b$	0,001151	0,001095	0,000973	0,001014	0,000885	0,000920	0,001197	0,000879	0,000970	0,000853	0,000938	0,001023
$m_{(\text{PEI})}(\text{g})^b$	0,522584	0,525484	0,582096	0,568712	0,544424	0,551730	0,273097	0,460961	0,440434	0,562598	0,496040	0,571447
$\Delta T_c(\text{K})^c$	1,396000	1,40105	1,52401	1,50393	1,44272	1,50486	0,89900	1,24991	1,29359	1,34847	1,34514	1,59436
$\epsilon_{\text{calor}}(-\Delta T_c)(\text{J})^c$	-35024,86	-35151,72	-38236,73	-37732,76	-36197,18	-37756,17	-22562,00	-31359,54	-32474,88	-33852,69	-33768,97	-40025,52
$\epsilon_{\text{cont}}(-\Delta T_c)(\text{J})^c$	-20,27	-20,71	-22,64	-22,88	-21,69	-22,32	-12,59	-17,90	-19,00	-19,72	-19,33	-24,47
$\Delta E_{\text{kor.}}(\text{J})^d$	13,14	13,01	14,33	14,11	13,37	14,64	8,07	11,45	11,77	11,33	11,21	14,00
$-m\Delta u_c(\text{J})$	19,50	18,55	16,48	17,18	14,99	15,58	20,28	14,89	16,43	14,45	15,89	17,33
$-m'\Delta u'_c(\text{J})$	24227,52	24361,94	26986,53	26366,05	25240,02	25578,76	12661,06	21370,61	20418,96	26082,60	22996,91	26492,86
$\Delta_c u_{(\text{sub.})}(\text{J g}^{-1})$	-32196,3	-33574,3	-34729,5	-34704,0	-34684,3	-34597,0	-30265,1	-32009,3	-34637,8	-40701,7	-41317,2	-41463,4
$\Delta_c H_{(\text{sub.})}(\text{kJ mol}^{-1})$	-4197,79	-4849,37	-5504,36	-5500,34	-5497,21	-5898,94	-3520,60	-4173,44	-5489,85	-5310,58	-5971,54	-5992,63
$\Delta_f H_{(\text{sub.})}(\text{kJ mol}^{-1})$	-557,58	-585,34	-609,69	-613,72	-616,84	-608,62	-555,44	-581,94	-624,20	-409,96	-428,34	-407,25

^a Nomenklatur nach [21].^b Auftriebskorrektur vorgenommen.^c $\Delta T_c = T^i - T^f + \Delta T_{\text{kor.}}$; $T_i = 298 \text{ K}$; $V_{\text{benzoe}} = 0,2664 \text{ l}$; $\rho_{\text{gas}} = 30,45 \text{ bar}$; $m_{\text{Wasser}}^i = 0,78 \text{ g}$; $E_{\text{Zünd.}} = 1,5 \text{ J}$; $m_{\text{Natrium}} = 12,18 \text{ g}$; $\epsilon_{\text{calor}} = 2,5089,5 \pm 1,2 \text{ J K}^{-1}$ (0,0048%) für 1a-e.**2b, 2d**; $\epsilon_{\text{calor}} = 25104,5 \pm 3,1 \text{ J K}^{-1}$ (0,0125%) für 2e, 3a-c und $\epsilon_{\text{calor}} = 25096,64 \pm 0,54 \text{ J K}^{-1}$ (0,0022%) für 2c (aus Messungen mit Benzoesäure); $\epsilon_{\text{cont}}(-\Delta T_c) = \epsilon_{\text{cont}}^i(T^i - 298 \text{ K}) + \epsilon_{\text{cont}}^f(T^f - 298 \text{ K})$ ^d $\Delta E_{\text{kor.}}$: Summe der Posten 81-85, 87, 90, 93 und 94 in [21].

definierten Menge einer GC-StandardstammLösung aufgelöst und gaschromatographisch ausgewertet. Nach dem Gesetz von Clausius-Clapeyron wurde aus der Auftragung von $\ln p$ gegen $1/T$ die Verdampfungsenthalpie bestimmt (Tab. 5, Fußnote d).

Tabelle 5
Ergebnisse der Dampfdruckmessungen

	T^a (K)	m^b (mg)	$V_{N_2}^c$ (l)	p^d (mbar)	$\Delta_v H^0$ (kJ mol $^{-1}$)
1a	273,9	1,74E+01	1,213	2,982E+00	44,39 ± 0,16
	278,7	2,08E+01	0,988	4,262E+00	
	283,3	2,07E+01	0,711	5,798E+00	
	288,2	2,40E+01	0,589	8,019E+00	
	293,2	2,65E+01	0,468	1,104E+01	
	298,2	2,84E+01	0,368	1,496E+01	
	303,2	2,51E+01	0,243	1,992E+01	
	308,2	1,67E+01	0,121	2,660E+01	
	313,2	1,25E+01	0,069	3,463E+01	
1b	278,2	1,94E+01	2,252	1,739E+00	44,49 ± 0,39
	283,2	2,16E+01	1,722	2,414E+00	
	288,2	1,70E+01	0,923	3,421E+00	
	293,2	1,74E+01	0,707	4,482E+00	
	298,2	1,63E+01	0,476	6,153E+00	
	303,3	1,54E+01	0,324	8,406E+00	
	308,4	1,21E+01	0,185	1,152E+01	
	313,4	1,20E+01	0,139	1,509E+01	
1c	278,2	5,19E+00	2,600	3,531E-01	50,57 ± 0,51
	283,2	6,01E+00	1,987	5,143E-01	
	288,1	5,04E+00	1,065	7,815E-01	
	293,1	5,24E+00	0,816	1,046E+00	
	298,1	5,17E+00	0,550	1,513E+00	
	303,2	4,98E+00	0,373	2,129E+00	
	308,2	4,08E+00	0,213	3,038E+00	
	313,3	4,13E+00	0,160	4,083E+00	
1d	278,2	7,03E+00	1,460	7,945E-01	48,39 ± 0,18
	283,2	8,03E+00	1,110	1,173E+00	
	288,2	9,89E+00	0,971	1,637E+00	
	293,1	1,33E+01	0,907	2,331E+00	
	298,2	1,16E+01	0,557	3,310E+00	
	303,2	1,28E+01	0,453	4,466E+00	
	308,3	1,32E+01	0,337	6,177E+00	
	313,2	1,46E+01	0,277	8,308E+00	
	318,3	1,04E+01	0,146	1,120E+01	
	1e	273,6	3,14E+00	1,167	
278,4		4,15E+00	1,020	6,755E-01	
283,2		5,33E+00	0,875	9,966E-01	
288,3		6,55E+00	0,730	1,454E+00	
293,2		7,56E+00	0,583	2,087E+00	
298,1		7,92E+00	0,443	2,866E+00	

Tabelle 5 (Continued)

	T^a (K)	m^b (mg)	$V_{N_2}^c$ (l)	p^d (mbar)	$\Delta_c H^0$ (kJ mol ⁻¹)
	303,3	9,28E+00	0,354	4,191E+00	
	308,3	1,04E+01	0,300	5,534E+00	
	313,3	1,12E+01	0,235	7,579E+00	
2a	278,4	3,23E+00	1,666	3,520E-01	51,73 ± 0,23
	283,2	3,76E+00	1,266	5,323E-01	
	288,2	4,74E+00	1,100	7,660E-01	
	293,1	6,56E+00	1,034	1,120E+00	
	298,2	5,75E+00	0,634	1,595E+00	
	303,1	6,60E+00	0,516	2,245E+00	
	308,2	6,85E+00	0,384	3,123E+00	
	313,2	7,75E+00	0,316	4,293E+00	
	318,2	5,56E+00	0,166	5,853E+00	
2b	283,4	1,07E+00	2,345	6,813E-02	60,04 ± 0,63
	288,1	9,73E-01	1,419	1,017E-01	
	293,1	1,30E+00	1,260	1,516E-01	
	298,2	1,49E+00	0,893	2,445E-01	
	303,1	2,72E+00	1,101	3,619E-01	
	308,2	2,20E+00	0,622	5,160E-01	
	313,2	2,58E+00	0,495	7,626E-01	
2d	273,7	6,16E+00	0,350	3,570E+00	42,81 ± 0,34
	278,6	6,70E+00	0,262	5,080E+00	
	283,5	7,76E+00	0,219	6,975E+00	
	288,4	8,50E+00	0,175	9,476E+00	
	293,5	7,47E+00	0,109	1,324E+01	
	298,4	9,57E+00	0,109	1,689E+01	
	303,4	7,89E+00	0,066	2,312E+01	
	308,4	1,02E+01	0,066	2,982E+01	
2e	278,2	3,34E+00	0,998	5,912E-01	50,84 ± 0,57
	283,3	3,54E+00	0,681	8,815E-01	
	288,2	5,43E+00	0,681	1,317E+00	
	293,2	3,83E+00	0,325	1,915E+00	
	298,2	3,90E+00	0,238	2,638E+00	
	303,2	4,37E+00	0,190	3,668E+00	
	308,2	5,77E+00	0,182	5,033E+00	
3a	273,2	3,34E+01	0,941	7,293E+00	40,94 ± 0,30
	278,6	3,76E+01	0,701	1,073E+01	
	283,5	2,33E+01	0,328	1,407E+01	
	288,4	2,05E+01	0,207	1,941E+01	
	293,4	1,72E+01	0,131	2,547E+01	
	298,4	1,92E+01	0,109	3,412E+01	
	303,4	1,51E+01	0,066	4,408E+01	
	308,4	2,30E+01	0,076	5,825E+01	
3b	278,2	1,61E+01	1,564	1,951E+00	46,14 ± 0,25
	283,2	7,82E+00	0,526	2,737E+00	
	288,2	1,03E+01	0,479	3,893E+00	
	293,2	1,07E+01	0,351	5,437E+00	
	298,2	1,12E+01	0,263	7,503E+00	

Tabelle 5 (Continued)

	T^a (K)	m^b (mg)	$V_{N_2}^c$ (l)	p^d (mbar)	$\Delta_c H^0$ (kJ mol ⁻¹)
	303,2	1,10E+01	0,191	1,010E+01	
	308,2	1,35E+01	0,175	1,342E+01	
3c	278,3	1,35E+01	1,053	2,449E+00	44,90 ± 0,50
	283,2	1,21E+01	0,622	3,592E+00	
	288,1	1,51E+01	0,558	4,902E+00	
	293,3	1,65E+01	0,423	6,947E+00	
	298,0	1,57E+01	0,303	9,150E+00	
	303,2	1,47E+01	0,208	1,238E+01	
	308,0	1,99E+01	0,215	1,620E+01	
3d	288,2	1,39E+00	2,150	1,044E-01	
	293,2	1,77E+00	1,813	1,529E-01	
	298,2	1,25E+00	0,870	2,191E-01	
	303,2	1,20E+00	0,580	3,122E-01	
	308,2	1,06E+00	0,363	4,372E-01	
	313,2	1,35E+00	0,326	6,148E-01	
	318,2	1,36E+00	0,242	8,296E-01	
	323,2	1,64E+00	0,206	1,171E+00	
	328,2	1,54E+00	0,145	1,562E+00	

^a Sättigungstemperatur, N₂ Gasstrom 0,95 – 1,88 l h⁻¹.

^b Masse der bei $T_{\text{kon,d}}$ auskondensierten Substanz.

^c Kondensationstemperatur $T_{\text{kon,d}} = 243$ K.

^d Dampfdruck bei der Temperatur T , errechnet aus der kondensierten Masse m und dem Restdampfdruck bei $T_{\text{kon,d}}$.

5. Kraftfeldrechnungen der Spannungsenthalpien H_s

Spannungsenthalpien H_s von **2a**, **2b**, **3c** und Di-*tert*-butyl-ether wurden mit MM2 [22] zu 2, 1, 2, 1, 28, 9 und 27, 6 kJ mol⁻¹ berechnet. Diese Werte wurden bei der Ableitung der spannungsfreien Gruppeninkremente berücksichtigt.

6. Resultate und Diskussion

Alle literaturbekannten thermochemischen Daten von Estern und Ethern wurden kritisch hinsichtlich ihrer Verlässlichkeit überprüft und ausgewählte Daten sind in Tabellen 6 und 7 zusammengestellt. Die Verdampfungsenthalpien $\Delta_c H^0$ vieler Verbindungen wurden nicht nur kalorimetrisch, sondern auch ebulliometrisch bestimmt. Beide Methoden stimmen im Ergebnis meist sehr gut überein. Die meisten $\Delta_c H^0$ -Werte wurden durch Verbrennungskalorimetrie gewonnen, aber zahlreiche stammen auch aus Reaktionswärmen [18, 58–62] in flüssigem oder gasförmigem Zustand. Diese Daten sind ebenfalls in gute Übereinstimmung mit den kalorimetrischen Messwerten [18, 63–64]. Auch die mit dem Kraftfeld MM3 von Allinger [42,43] berechneten

Tabelle 6

Zusammenfassung der thermochemischen Literatur-Daten von Estern^a (kJ mol⁻¹)

Name	$\Delta_f H^0$	$\Delta_f H^0_{(liq.)}$	$\Delta_f H^0_{(gas)} (exp.)$	$\Delta_f H^0_{(gas)} MM3 [42]$	Δ^b
1	2	3	4	5	6
Me-acetat	32,89 [13] ^c 32,30 [24] 31,67 [25] 35,86 ± 0,42 [26]* 32,59 ± 0,04 [27] (32,34)	-445,85 ± 0,71 [26]	-413,5	-412,1	2,3
Et-acetat	35,14 ± 0,21 [28] 35,61 [24] 35,94 [13] ^c 35,14 ± 0,21 [31] (35,56)	-481,9 ± 3,9 [29] -478,82 ± 0,54 [30] -479,86 ± 0,46 [31] (-480,2)	-444,6	-445,1	-0,1
Bu-acetat	43,60 ± 0,21 [7] 43,64 ± 0,54 [32] (43,62)	-529,19 ± 0,67 [33]	-485,6	-486,3	2,3
Et-propionat	39,12 ± 0,08 [34] 39,25 [24] 39,12 ± 0,08 [31] (39,16)	-502,71 ± 0,75 [34] -505,59 ± 0,50 [31] (-504,2)	-465,0	-465,6	2,7
Et-butyrat	43,7 ± 1,3 [31] 42,68 ± 0,08 [35] (43,18)	-528,40 ± 0,80 [31]	-485,2		1,5
Me-pentanoat	43,10 ± 0,04 [36] 44,31 [24] 44,06 ± 0,29 [32] 44,10 ± 0,08 [32] (43,89)	-528,0 ± 7,1 [37]* -514,21 ± 0,67 [38]	-470,3	-473,5	-1,2
Et-pentanoat	46,89 [14] 47,03 ± 0,08 [35] 47,28 ± 1,3 [31] (47,11)	-553,0 ± 2,6 [39] -553,8 ± 8,4 [37] -554,13 ± 0,84 [31] (-553,63)	-506,52	-506,6	1,3
Et-sec-pentanoat	44,31 ± 0,29 [2]	-566,8 ± 8,4 [37]* -560,4 ± 1,4 [2]	-516,1	-508,7	0,3
Me-hexanoat	48,03 ± 0,19 [36] 47,74 [13] ^c 48,74 ± 0,33 [32] (48,17)	-540,2 ± 1,0 [38]	-492,0	-494,0	0,9
Et-hexanoat	51,6 ± 1,3 [31] 51,71 ± 0,08 [35] (51,63)	-579,2 ± 1,1 [31]	-527,5		0,8
Me-heptanoat	51,63 ± 0,46 [36] 53,05 ± 0,42 [32] (52,34)	-567,10 ± 0,88 [38]	-514,8	-514,6	0,4

Tabelle 6 (Continued)

Name	$\Delta_v H^0$	$\Delta_f H^0_{(liq.)}$	$\Delta_f H^0_{(gas)} (exp.)$	$\Delta_f H^0_{(gas)} MM3 [42]$	Δ^b
1	2	3	4	5	6
Et-heptanoat	55,7 ± 1,3 [31]	− 603,8 ± 1,6 [31]	− 548,1 ± 2,0		− 0,1
Me-octanoat	56,40 ± 0,50 [36] 56,90 ± 1,7 [40] 57,32 ± 0,42 [32] (56,87)	− 590,28 ± 0,88 [38]	− 533,9 ± 1,0 [11]		− 1,9
Et-octanoat	59,5 ± 1,3 [31]	− 629,5 ± 1,1 [31]	− 569,9 ± 1,7		0,3
Me-nonanoat	63,2 ± 2,1 [41] 62,01 ± 0,42 [36] 61,97 ± 0,46 [32] (62,39)	− 616,2 ± 1,6 [38]	− 554,2 ± 1,6 [11]		3,1
Et-nonanoat	63,6 ± 1,3 [31]	− 653,9 ± 2,1 [31]	− 590,4 ± 2,5		0,7
Et-decanoat	67,4 ± 1,3 [31]	− 679,6 ± 1,1 [31]	− 612,1 ± 1,7		− 0,4
Et-undecanoat	71,6 ± 1,3 [31]	− 705,4 ± 1,2 [31]	− 633,9 ± 1,7		− 0,1
Me-pivalat	38,5 ± 1,3 [9]* 35,69 ± 0,42 [26]* 30,5 ± 1,7 [41]* 39,66 ± 0,25 [32] 38,74 ± 0,13 [14] (39,20)	− 552,3 ± 7,1 [37]* − 530,1 ± 1,3 [26]	− 490,9	− 488,2	0,2
Et-pivalat	41,25 ± 0,13 [7]	− 566,9 ± 1,1 [2]	− 525,6 ± 1,1	− 521,6	1,1
ⁱ Pr-acetat	37,2 ± 0,1 [28]	− 581,9 ± 0,7 [33]	− 481,7 ± 0,7 [11]	− 484,3	2,8

^a Mittelwerte von thermochemischen Daten sind in runden Klammern angegeben. Werte, die nicht in der Auswertung kamen sind mit Stern bezeichnet.

^b Differenzen $\Delta = \Delta_f H^0_{(gas)}(exp.) - \Delta_f H^0_{(gas)}(ber.)$; $\Delta_f H^0_{(gas)}(ber.)$ ist die Summe der spannungsfreien Inkremente aus Tab. 8

^c Ergebnisse aus ebulliometrischer p - t -Abhängigkeiten für Flüssigkeiten [13], $\Delta_v H^0$ -Werte wurden anhand der Koeffizienten der Antoine-Gleichung, die beschreiben p - t Daten nach bekannte Verfahren [23] berechnet.

Bildungsenthalpien der nichtverzweigten Ester und Ether sind in guter Übereinstimmung mit den experimentellen Daten (Tab. 6 und 7, Spalte 5).

6.1. Spannungsfreie Inkremente zur Berechnung der Bildungsenthalpien von Estern

Die aus Tabelle 6 literaturbekannten thermochemischen Daten von Estern wurden zusammen mit den neuen eigenen Ergebnissen für die Ester 1 und 2 aus Tabelle 1 zur folgenden Inkrementierung der Bildungsenthalpien [2] der Ester verwendet (Tab. 8).

In Spalte 2 von Tabelle 8 finden sich die Inkremente der α -C-Atom der Carbonsäure der Ester. Das Inkrement $CH_2[CO_2, C]$ basiert auf Standardbildungsenthalpien der

Tabelle 7
Thermochemische Daten für Ether^a (kJ mol⁻¹)

Name	$\Delta_v H^0$	$\Delta_f H^0_{(liq.)}$	$\Delta_f H^0_{(gas)}$	$\Delta_f H^0_{(gas)}$ MM3 [43]	Δ^a
1	2	3	4	5	6
Me-O-Me	18,5 [44]	–	$-184,1 \pm 0,5$ [45]	-184,1	-0,8
Et-O-Me	23,9 [44]	–	$-216,4 \pm 0,7$ [45]	-216,4	-0,1
Et-O-Et	27,2 [44] 27,19 [46] 26,6 ± 1,8 [47] 27,2 [49] 27,2 ± 0,2 [50] (27,1)	$-276,9 \pm 1,8$ [47]	$-252,1 \pm 0,8$ [48]* -249,8	-249,1	-0,4
Pr-O-Me	27,64 ± 0,16 [51] 27,57 ± 0,2 [50] 27,54 [46] 27,4 ± 1,3 [9] 27,5 [44] (27,5)	$-266,0 \pm 7$ [51]	$-237,7 \pm 1$ [45] -238,5 ± 0,8 (-238,1)	-237,4	-0,3
ⁱ Pr-O-Me	27,0 [46] 26,4 [44] 26,2 ± 1,3 [9] 26,4 ± 0,2 [50] (26,5)	–	$252,0 \pm 1,0$ [45]	-250,0	-1,0
Pr-O-Et	31,24 ± 0,10 [51] 31,47 [46] 31,4 ± 0,2 [50] 31,4 [44] (31,4 ± 0,1)	$-303,6 \pm 1,1$ [51]	$-272,2 \pm 1,1$	-269,9	-1,3
Bu-O-Me	32,15 [46] 32,5 ± 0,1 [51] 32,4 ± 0,2 [50] 32,4 [44] (32,4)	$-290,6 \pm 1,2$ [51]	-258,2	–	1,1
Pr-O-Pr	35,7 ± 0,2 [50] 35,7 [46] 35,7 [44] 35,66 [51] 35,55 [52] 35,92 [13] (35,7)	$-328,8 \pm 0,9$ [54]	-293,1	-290,2	-0,7
ⁱ Pr-O- ⁱ Pr	32,07 [46] 32,0 [44] 31,99 [53] 32,6 ± 1,3 [9] 32,1 ± 0,2 [50] 32,51 [13] 32,63 [13] (32,3)	$-351,5 \pm 1,4$ [54]	-319,2	-317,3	-0,5

Tabelle 7 (Continued)

Name	$\Delta_v H^0$	$\Delta_f H^0_{(liq.)}$	$\Delta_f H^0_{(gas)}$	$\Delta_f H^0_{(gas)}$ MM3 [43]	Δ^a
1	2	3	4	5	6
Bu–O–Bu	44,56 [46] 44,68 [55] 44,4 [44] 43,9 ± 0,4 [56] 45,0 ± 0,2 [50] 44,98 [13] (44,6)	– 377,1 ± 3,4 [57] – 377,9 ± 1,0 [54] (– 377,1)	– 332,9	– 331,4	2,4
^s Bu–O– ^s Bu	40,84 [46] 40,2 [44] 40,6 ± 1,3 [9]* (40,5)	– 401,5 ± 1,1 [54]	– 361,0	–	0,7
^t Bu–O–Me	29,66 [46] 29,6 [44] 30,4 ± 0,1 [51] 29,8 ± 0,2 [50] 31,4 ± 2,1 [58] (29,9)	– 322,8 ± 5,0 [58]* – 313,6 ± 1,1 [51] – 313,6 ± 1,3 [59] (– 313,6)	– 283,7	– 283,8	1,9
^t Bu–O–Et	32,83 [46] 32,6 [44]	–	– 313,9 ± 0,2 [60]	–	– 1,3
^t Bu–O– ^t Bu ^c	37,7 ± 0,8 [58] 37,6 ± 0,1 [51] 37,2 [44] (37,5)	– 402,2 ± 1,3 [58]* – 399,6 ± 1,2 [51]	– 362,4	– 364,7	– 2,2
^t Bu–O–Bu	41,69 [46] 42,81 [13] 42,33 ± 0,25 [61]	– 403,3 ± 1,9 [61]	– 361,0 ± 1,9 [61] – 358,7 ± 3,0 [61] (– 359,9 ± 4,2) [61]	–	1,7
^t Bu–O– ^t Bu	39,07 [46] 40,12 ± 0,13 [61]	– 409,1 ± 1,6 [61]	– 369,0 ± 1,6 [61] – 367,9 ± 2,9 [61] (– 368,5 ± 3,4) [61]	–	1,2
^t Bu–O–Am	46,04 [46] 46,89 ± 0,99 [62]	–	– 380,6 ± 6,8 [62]	–	2,4
^t Am–O–Me	35,8 [17] 34,8 [63]	– 341,8 ± 0,8 [17] – 340,1 ± 0,8 [17]	– 305,4 ± 1,8 [17]	–	1,7
Ph–O–Me	46,9 [44] 46,8 ± 0,2 [51] 46,8 ± 0,4 [64] 38,1 ± 0,1 [65] (46,8)	– 119,0 ± 3,8 [66]* – 120,2 ± 0,9 [65]* – 114,8 ± 0,8 [51]	– 68,0	–	1,3
Ph–O–Et	51,04 ± 0,1 [51] 49,8 ± 1,7 [67] 50,7 [44] (50,5)	– 159,7 ± 4,6 [66]* – 152,6 ± 0,6 [51]	– 102,1	–	0,2

Tabelle 7 (Continued)

Name	$\Delta_v H^0$	$\Delta_f H^0_{(liq.)}$	$\Delta_f H^0_{(gas)}$	$\Delta_f H^0_{(gas)}$ MM3 [43]	Δ^a
1	2	3	4	5	6
1-Me-3-methoxybenzene	51.5 ± 1.7 [9]	-155.6 ± 4.6 [66]	-104.1 ± 4.9		-2.6
Ph-O-Ph	66.9 ± 0.3 [69] 64.9 ± 2.1 [70] 65.0 [44] (65.6 ± 0.7) 82.8 ± 0.7^d 82.0 ± 2.1 [71] ^d (82.4) ^d	-14.9 ± 1.3 [68]* -37.6 ± 3.8 [71] ^c	-44.8		-0.1
Di-ethoxy-propan	...	–	-436.2 ± 1.4 [10]	–	0.1

^a Mittelwerte von thermochemischen Daten sind in runden Klammern angegeben. Werte, die nicht in der Auswertung kamen sind mit Stern bezeichnet.

^b Differenzen $\Delta = \Delta_f H^0_{(gas)}(exp.) - \Delta_f H^0_{(gas)}(ber.)$; $\Delta_f H^0_{(gas)}(ber.)$ ist die Summe der spannungsfreien Inkremente aus Tab. 9.

^c $H_g = 27.6 \text{ kJ mol}^{-1}$ aus MM2-Rechnung.

^d Sublimationsenthalpie: Mittelwert $\Delta_v H^0 = 65.6 \pm 0.7 \text{ kJ mol}^{-1}$ liefert mit Schmelzenthalpie $\Delta_m H = 17.2 \text{ kJ mol}^{-1}$ [68] die Sublimationsenthalpie $\Delta_s H^0 = 82.8 \pm 0.7 \text{ kJ mol}^{-1}$.

^e Verbrennung der kristallinen Substanz.

Tabelle 8

Spannungsfreie Inkremente zur Berechnung der $\Delta_f H^0_{(gas)}$ von Estern (kJ mol^{-1})

Alkane [4] (1)	Ester (2)		Ester ⁰ (3)		
		CO_2 [2C]	-327.05		
CH_3 [C]	-42.05	CH_3 [CO_2]	-42.05	CH_3^0 [O]	-42.05
CH_2 [2C]	-21.46	CH_2 [CO_2, C]	-17.40	CH_2^0 [O, C]	-33.76
CH [3C]	-9.04	CH [$\text{CO}_2, 2\text{C}$]	-7.40	CH^0 [O, 2C]	-31.30
C [4C]	-1.26	C [$\text{CO}_2, 3\text{C}$]	4.51	C^0 [O, 3C]	-20.20

Verbindungen aus Tabelle 6 und dem neuen Wert von **1a**. Das Inkrement $\text{CH}[\text{CO}_2, 2\text{C}]$ errechnete sich aus $\Delta_f H^0_{(gas)}$ von **1b–d** und von Ethyl- α -methyl-butyrat [2], es beruht also auf vier Meßwerten. Das Inkrement $\text{C}[\text{CO}_2, 3\text{C}]$ basiert auf den Daten von Butyl-pivalat **1d**, Ethyl-pivalat [2] und Methyl-pivalat (siehe Tab. 6) und besitzt deshalb eine hohe Verlässlichkeit.

In dieser Arbeit wurden auch weitere neue Inkremente $\text{CH}^0[\text{O}, 2\text{C}]$ und $\text{C}^0[\text{O}, 3\text{C}]$ (Tab. 8, Spalte 3) für Ester sekundärer und tertiärer Alkohole **2** aus den neuen eigenen Messungen (Tab. 1) abgeleitet. Das Inkrement $\text{CH}^0[\text{O}, 2\text{C}]$ wurde aus den Daten der

Tabelle 9

Spannungsfreie Inkremente zur Berechnung der $\Delta_f H_{(\text{gas})}^0$ von Ethern (kJ mol^{-1}).

Alkane [4] (1)		Ether (2)	
		O[2C]	– 99,23
CH ₃ [C]	– 42,05	CH ₃ [O]	– 42,05
CH ₂ [2C]	– 21,46	CH ₂ [O, C]	– 33,06
CH[3C]	– 9,04	CH[O, 2C]	– 25,64
C[4C]	– 1,26	C[O, 3C]	– 18,16
Ph[C] ^a	92,13	Ph[O]	72,02

^a Aus [72].

Verbindungen **2a**, **2b**, und *i*-Propyl-acetat (Tab. 6), das Inkrement C⁰[O, 3C] aus dem Verbindungen **2c**, **2d** und **2e** bestimmt. Insgesamt wurden 31 Verbindungen in die multilineare Korrelation eingesetzt. Die mittlere Abweichung Δ (Tab. 1 und 6) zwischen der experimentell bestimmten Standardbildungsenthalpien $\Delta_f H_{(\text{gas})}^0$ und der Summe der Gruppeninkremente beträgt $\pm 1,6 \text{ kJ mol}^{-1}$.

6.2. Spannungsfreie Inkremente zur Berechnung der Bildungsenthalpien von Ethern

Spannungsfreie Inkremente für Ether wurden von uns schon früher beschrieben [1]. Die ausgewählten Daten von Ethern (Tab. 7) wurden zusammen mit den Ergebnissen für Ether **3** aus Tabelle 1 zur folgenden neuen Inkrementierung der Bildungsenthalpien der Ether verwendet (Tab. 9).

Die Hauptaufmerksamkeit in diesem Teil dieser Arbeit galt der verlässlichen Bestimmung des Inkrementes C[O, 3C] durch Ermittlung der Bildungsenthalpien der verzweigten Ether **3a–c**. Aus Daten für phenylsubstituierte Ether parametrisierten wir das Inkrement für Phenyl neben Sauerstoff Ph[O] = 72,02 kJ mol^{-1} . Insgesamt wurden 30 Verbindungen in die multilineare Korrelation eingesetzt. Die mittlere Abweichung Δ zwischen den experimentell bestimmten $\Delta_f H_{(\text{gas})}^0$ und der Summe der Gruppeninkremente beträgt $\pm 1,3 \text{ kJ mol}^{-1}$.

Eine überraschende Übereinstimmung zeigen die spannungsfreien Inkremente für den O-gebundenen Kohlenstoff in Estern (Spalte 3, Tab. 8) und Ethern (Spalte 2, Tab. 9). Das bedeutet, daß kein besonderer Einfluß der Carbonyl-Gruppe des Esters auf den aliphatischen Alkoholteil besteht.

Die neuen experimentellen $\Delta_f H_{(\text{gas})}^0$ -Werte von verzweigten Estern und Ethern können zum Test empirischer Rechenverfahren (MM2, MM3) dienen [73].

Dank

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

Huboldt-Stiftung für ein Forschungsstipendium. Herrn E. Hickl und Herrn F. Schillinger danken wir für experimentelle Hilfe.

Literatur und Bemerkungen

- [1] H.-D. Beckhaus, B. Dogan, S.P. Verevkin, J. Hädrich und C. Röchardt, *Angew. Chem.*, 102 (1990) 313; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 29 (1990) 320.
- [2] S.P. Verevkin, B. Dogan, H.-D. Beckhaus und C. Röchardt, *Angew. Chem.*, 102 (1990) 693; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 29 (1990) 674.
- [3] S.W. Benson, *Thermochemical Kinetics*, Wiley, New York, 1976.
- [4] P.V.R. Schleyer, J.E. Williams und K.P. Blanchard, *J. Am. Chem. Soc.*, 92 (1970) 2377.
- [5] H.-D. Beckhaus, G. Kratt, K. Lay, J. Geiselmann, C. Röchardt, B. Kitschke und H.J. Lindner, *Chem. Ber.*, 113 (1980) 3441.
- [6] W. Bernlöhr, H.-D. Beckhaus, C. Röchardt, K. Peters und H.G. von Schnering, *Chem. Ber.*, 117 (1984) 1013.
- [7] I. Wadsö, *Acta Chem. Scand.*, 20 (1966) 544.
- [8] V.V. Simirskii, A.A. Kozyro, G.Ya. Kabo, I.A. Yursha und L.I. Morachuk, *Zh. Prikl. Khim. (St.-Petersburg)*, 65 (1992) 1638.
- [9] J.D. Cox und G. Pilcher, *Thermochemistry of Organic and Organometallic Compounds*, Academic Press, London, 1970.
- [10] J.B. Pedley, R.D. Naylor und S.P. Kirby, *Thermochemical Data of Organic Compounds*, 2. Aufl., Chapman and Hall, London, 1986.
- [11] G. Pilcher, in: S. Patay (Hrsg.), *The Chemistry of Acid Derivatives*, Vol. 2, Supplement B, John Wiley and Sons, New York 1992.
- [12] S.W. Slayden und J.F. Liebman, in: S. Patay (Hrsg.), *The Chemistry of Hydroxyl, Ether and Peroxyde Groups*, Vol. 2, Supplement C, John Wiley and Sons, New York, 1993.
- [13] T. Boublick, V. Fried und E. Hala, in: *The Vapour Pressures of Pure Substances*, Elsevier, Amsterdam, 1973, 1984.
- [14] V. Majer und V. Svoboda, in: *Enthalpies of Vaporization of Organic Compounds, a critical review and data compilation*, IUPAC Chemical Data Series No. 32, Blackwell, Oxford, 1985.
- [15] Yu.A. Lebedev und E.A. Miroshnichenko, *Thermochemistry of Organic Substance Evaporation*, in: M. Frenkel (Hrsg.), *Thermochemistry and Equilibria of Organic Compounds*, VCH Publishers, 1993.
- [16] J. Pakusch, Dissertation, Universität Freiburg, 1990.
- [17] S.P. Verevkin, A.K. Prokof'ev und A.M. Rozhnov, *Zh. Prikl. Khim. (St.-Petersburg)*, 65 (1992) 644.
- [18] A.M. Rozhnov, V.V. Safronov, S.P. Verevkin, K.G. Sharonov und V.I. Alenin, *J. Chem. Thermodyn.*, 21 (1991) 629.
- [19] Fa. Neolab, Rischerstr. 7, Heidelberg, Deutschland.
- [20] S. Sunner und M. Månsson (Hrsg.), *Combustion Calorimetry*, Vol. 1, Pergamon Press, Oxford, 1979.
- [21] W.N. Hubbard, D.W. Scott und G. Waddington, in: F.D. Rossini (Hrsg.), *Experimental Thermochemistry*, Interscience, New York, 1956, S. 75.
- [22] N.L. Allinger, *J. Am. Chem. Soc.*, 99 (1977) 8127.
- [23] J.E. Lundeen und J.E. House, *Thermochim. Acta*, 75 (1984) 183.
- [24] V. Svoboda, V. Uchitilova, V. Majer und J. Pick, *Coll. Czech., Chem. Commun.*, 45 (1980) 3233.
- [25] G. Della Gatta, L. Strandella und P. Venturolo, *J. Solution Chem.*, 10 (1981) 209.
- [26] H.K. Hall Jr. und J.H. Baldt, *J. Am. Chem. Soc.*, 93 (1971) 140.
- [27] S. Sunner, Ch. Svensson und A.S. Zelepuga, *J. Chem. Thermodyn.*, 5 (1979) 491.
- [28] I. Wadsö, *Acta Chem. Scand.*, 20 (1966) 536.
- [29] M.E. Butwill und J.D. Rockenfeller, *Thermochim. Acta*, 1 (1970) 289.
- [30] J.O. Fenwick, D. Harrop und A.J. Head, *J. Chem. Thermodyn.*, 10 (1978) 687.
- [31] K.B. Wiberg und R.F. Waldron, *J. Am. Chem. Soc.*, 113 (1991) 7697.
- [32] R. Fuchs und L.A. Peacock, *Can. J. Chem.*, 58 (1980) 2796.

- [33] I. Wadsö, *Acta Chem. Scand.*, 12 (1958) 630.
- [34] M. Månsson, *J. Chem. Thermodyn.*, 4 (1972) 865.
- [35] S.-O. Nilsson und I. Wadsö, *J. Chem. Thermodyn.*, 18 (1986) 673.
- [36] M. Månsson, P. Sellers, G. Stridh und S. Sunner, *J. Chem. Thermodyn.*, 9 (1977) 9197.
- [37] C.K. Hancock, G.M. Watson und R.F. Gilby, *J. Phys. Chem.*, 58 (1954) 127.
- [38] N. Adriaanse, H. Dekker und J. Coops, *Recl. Trav. Chim. (Pays-Bas)*, 84 (1965) 393.
- [39] E. Schjanberg, *Z. Phys. Chem.*, A178 (1937) 274.
- [40] H. Stage, *Fette U. Seifen*, 55 (1953) 217.
- [41] H.-D. Beckhaus, C. Rüchardt und M. Smisek, *Thermochim. Acta*, 79 (1984) 149.
- [42] N.L. Allinger, Zhi-qiang, S. Zhu und K. Chen, *J. Am. Chem. Soc.*, 114 (1992) 6120.
- [43] N.L. Allinger, M. Rahman und J.-H. Lii, *J. Am. Chem. Soc.*, 112 (1990) 8293.
- [44] D. Ambrose, J.H. Ellender, C.H.S. Sparke und R. Townsend, *J. Chem. Thermodyn.*, 8 (1976) 165.
- [45] G. Pilcher, A.S. Pell und D.J. Coleman, *Trans. Faraday Soc.*, 60 (1964) 499.
- [46] K. Kusano, Y. Saito und M. Shimizu, Presented at VIIIth IUPAC Int. Conf. Chem. Thermodyn., London, 1982.
- [47] K. Pihlaja und J. Heikkilä, *Acta Chem. Scand.*, 22 (1968) 2731.
- [48] G. Pilcher, H.A. Skinner, A.S. Pell und A.E. Pope, *Trans. Faraday Soc.*, 59 (1963) 316.
- [49] J.F. Counsell, D.A. Lee und J.F. Martin, *J. Chem. Soc. (A)*, (1971) 313.
- [50] V. Majer, Z. Wagner, V. Svoboda und V. Cadek, *J. Chem. Thermodyn.*, 12 (1980) 387.
- [51] J.O. Fenwick, D. Harrop und A.J. Head, *J. Chem. Thermodyn.*, 7 (1975) 943.
- [52] R.J. Andon, J.F. Counsell, D.A. Lee und J.F. Martin, *J. Chem. Thermodyn.*, 7 (1975) 587.
- [53] R.J. Andon, J.F. Counsell, D.A. Lee und J.F. Martin, *J. Chem. Soc., Faraday Trans 1*, 70 (1974) 1914.
- [54] D.J. Cleman und G. Pilcher, *Trans. Faraday Soc.*, 62 (1966) 821.
- [55] R. Fuchs, L.A. Peacock und W.K. Stephenson, *Can. J. Chem.*, 60 (1982) 1953.
- [56] J.H. Matthews und P.R. Fehlandt, *J. Am. Chem. Soc.*, 53 (1931) 3213.
- [57] S.M. Skuratov, A.A. Strepikheev und M.P. Kozina, *Dokl. Akad. Nauk SSSR.*, 117 (1957) 452.
- [58] E.J. Smutny und A. Bondi, *J. Phys. Chem.*, 65 (1961) 546.
- [59] H. Arntz und K. Gotlieb, *J. Chem. Thermodyn.*, 17 (1985) 967.
- [60] M. Iborra, J.F. Izqueerdo, J. Tejero und F. Cunill, *J. Chem. Eng. Data*, 34 (1989) 1.
- [61] K.G. Sharonov, Y.B. Mishentseva, A.M. Rozhnov, E.A. Miroshnichenko und L.I. Korchatova, *J. Chem. Thermodyn.*, 23 (1991) 637.
- [62] A.M. Rozhnov, V.I. Barkov, K.G. Sharonov und V.S. Tsvetkov, *J. Chem. Thermodyn.*, 22 (1990) 327.
- [63] I. Cerenkova und T. Boublik, *J. Chem. Eng. Data*, 29 (1984) 425.
- [64] J.L. Hales, E.B. Lees und D.J. Ruxton, *Trans. Faraday Soc.*, 63 (1967) 1876.
- [65] N.D. Lebedeva und Yu.A. Katin, *Russ. J. Phys. Chem.*, 46 (1972) 1088.
- [66] M. Badoche, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 8 (1941) 212.
- [67] D.R. Stull, *Ind. Eng. Chem.*, 39 (1947) 517.
- [68] G.T. Furakawa, D.C. Ginnings, R.E. McCoskey und R.A. Nelson, *J. Res. Natl. Bur. Stand.*, 46 (1951) 195.
- [69] E. Morawetz, *J. Chem. Thermodyn.*, 4 (1972) 455.
- [70] H.E. Bent und R.J. Francel, *J. Am. Chem. Soc.*, 70 (1948) 634.
- [71] R.C. Cass, S.E. Fletcher, C.T. Mortimer, H.D. Springall und T.R. White, *J. Chem. Soc.*, (1958) 1406.
- [72] H.-D. Beckhaus, *Chem. Ber.*, 116 (1983) 86.
- [73] Erste Testrechnungen von 1–3 mit MM2 und MM3 zeigen deutliche Schwächen beider Rechenverfahren.