

**ANWENDUNG VON KRAFTFELDRÉCHNUNGEN. VI. \*  
VERBRENNUNGSENTHALPIE UND BILDUNGSENTHALPIE VON 4-  
CARBOMETHOXY-HOMOCUBAN UND HOMOCUBAN-4-  
CARBONSÄURE — EIN TESTFALL ZUR BERECHNUNG VON  
BILDUNGSENTHALPIEN NACH DEM KRAFTFELDVERFAHREN**

H.-D. BECKHAUS, C. RÜCHARDT und M. SMISEK

*Institut für Organische Chemie und Biochemie, Universität Freiburg, Albertstrasse 21, D-7800  
Freiburg i. Br. (B.R.D.)*

(Eingegangen am 21 März 1984)

**ABSTRACT**

The heats of combustion of the title compounds were measured by oxygen-bomb combustion calorimetry, using an aneroid isoperibolic microcalorimeter, with the following results:  $\Delta H_c^0(l)$  **1a** =  $-1431.6 (\pm 1.2)$ ;  $\Delta H_c^0(c)$  **1b** =  $-1263.1 (\pm 0.9)$  kcal mol<sup>-1</sup>. The heat of vaporisation of **1a** was determined from its vapour pressure, which was measured by GC analysis, with the result  $\Delta H_v = 19.1 (\pm 0.4)$  kcal mol<sup>-1</sup>.

The experimental heats of formation  $\Delta H_f^0(g)$  and strain enthalpies  $H_s$  of **1a** and **1b** ( $H_s = 117$  kcal mol<sup>-1</sup>) are in excellent agreement with results of force field calculations with Allingers MM2 force field ( $H_s$  of **1c** = 118 kcal mol<sup>-1</sup>). This force field recommends itself, therefore, for the computation of thermodynamic data of polycyclic small ring compounds.

**ZUSAMMENFASSUNG**

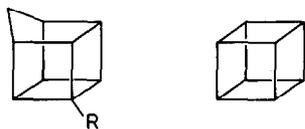
Die Verbrennungsenthalpie der Titelverbindungen  $\Delta H_c^0(l)$  **1a** =  $-1431.6 (\pm 1.2)$  und  $\Delta H_c^0(c)$  **1b** =  $-1263.1 (\pm 0.9)$  kcal mol<sup>-1</sup> wurden mit einem isoperibolen Mikrokalorimeter und die Schmelzenthalpie  $\Delta H_m$  **1b** 2.19 kcal mol<sup>-1</sup> wurde mit einem DSC-Kalorimeter gemessen. Die Verdampfungsenthalpie von **1a**  $\Delta H_v = 19.1 (\pm 0.4)$  kcal mol<sup>-1</sup> ergab sich aus dem Dampfdruck von **1a**, der durch GC-Analyse des Dampfdruckes nach einem neu entwickelten Verfahren gemessen wurde.

Die experimentell bestimmten Bildungswärmen  $\Delta H_f^0(g)$  und Spannungsenthalpien  $H_s = 117$  kcal mol<sup>-1</sup> von **1a** und **1b** stimmen mit den Ergebnissen der Kraftfeldrechnung mit Allingers MM2-Kraftfeld ausgezeichnet überein ( $H_s$  **1c** = 118 kcal mol<sup>-1</sup>). Dieses Kraftfeld empfiehlt sich deshalb für die Berechnung thermodynamischer Daten polycyclischer Kleinringverbindungen.

\* IV. und V. Mitteil. s. Lit. 1.

## EINLEITUNG

Das empirische Kraftfeldverfahren gestattet mit vergleichsweise geringem Aufwand die Berechnung von Strukturen und Bildungsenthalpien von Kohlenwasserstoffen und vielen anderen Verbindungen [2]. Als empirisches Verfahren bedarf es jedoch des sorgfältigen Tests der Anwendungsbreite bezüglich der zu berechnenden Typen von Verbindungen. Als besonders signifikante Testfälle dienen hochverzweigte Kohlenwasserstoffe mit starker Van-der-Waals-Repulsion und hoher Spannungsenthalpie ( $H_s$  bis 45 kcal mol<sup>-1</sup>) [3,4]. Der Test an Tetraalkyldiphenylethanen [3] belegte die Verlässlichkeit eines Kraftfeldes für Alkylbenzole [1b]; ein hochgespanntes Hexaalkylethan [4] gestattete den Vergleich verschiedener Kraftfelder für Alkane [5,6,7]. Allingers MM2-Kraftfeld bestand diesen Test mit Auszeichnung. Ein weiteres lohnendes Testobjekt mit extrem hohen Spannungsenthalpien stellen polycyclische Verbindungen mit kleinen Ringen dar, wie das Homocubansystem **1** oder Cuban **2**. Nachdem kürzlich die Verlässlichkeit des MM2-Kraftfeldes [5] zur Berechnung der Struktur von **2** belegt wurde [8] möchten wir anhand von **1** und **2** [9] die Verlässlichkeit der Enthalpieberechnung für diesen Strukturtyp mit drei Kraftfelder [5,6,7] vergleichend überprüfen.



1a R=CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>

1b R=CO<sub>2</sub>H

1c R=H

2

Wir berichten in dieser Arbeit über die Messung der Verbrennungsenthalpie von **1a** und **1b** mit einem neu entwickelten aneroiden isoperibolen Mikrokalorimeter, sowie über die Bestimmung der Verdampfungsenthalpie  $\Delta H_v$  von **1a** aus Dampfdruckvermessungen nach einem neu entwickelten Verfahren durch gaschromatographische Analyse. Dabei werden Proben des Dampfes über **1a** direkt in den Injektor eines Gaschromatographen eingeführt. Dieses Verfahren wurde durch Reproduktion literaturbekannter Verdampfungsenthalpien erfolgreich geprüft. Für **1b** errechneten wir die Verdampfungsenthalpie aus Gruppeninkrementen [10], die wir zuvor auf Carbonsäuren erweiterten und bestimmten  $\Delta H_m$  mit einem Differential-Scanning-Kalorimeter.

## SYNTHESEN

4-Carboxypentacyclo [4.3.0.0.<sup>2,5</sup>.0<sup>3,8</sup>.0<sup>4,7</sup>] nonan (**1b**) wurde nach Literaturvorschrift [11] hergestellt und dreimal sublimiert (0.8 Torr, Ölbad 90–100 °C).

$^1\text{H-NMR}(\text{CCl}_4/\text{TMS}) \delta = 1.7 \text{ (s, 2H)}, 3.2 \text{ (mc)}, 3.44 \text{ (mc)}, 11.6 \text{ (s, 1H)}$ . Ebenfalls nach einer Literaturvorschrift [12] wurde **1b** mit Diazomethan in Ether bei Raumtemperatur zu 4-Carbomethoxy-pentacyclo [4.3.0.0<sup>2,5</sup>.0<sup>3,8</sup>.0<sup>4,7</sup>] nonan (**1a**) umgesetzt. Dieses wurde durch Chromatographie an Kieselgel mit Petrolether und anschließende Destillation in einer Spaltrohrkolonne (Sdp. 54–55 °C/0.15 Torr) gereinigt.

$^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3/\text{TMS}) \delta = 3.61 \text{ (s, 3H)}, 3.11\text{--}3.53 \text{ (m, 7H)}, 1.66 \text{ (s, 2H)}$ . Reinheit nach GC  $\geq 99,95\%$  (Perkin-Elmer Fraktometer F20, 2m Stahlsäule, SE30 15%, 145 °C, Ret.-Zeit. 15 min).

#### MESSUNG DER VERBRENNUNGSENTHALPIE

(a) Mikrok calorimeter: Die Verbrennung erfolgte in einer mit Stahlinnenmantel ausgekleideten, aussen vernickelten Bombe aus Kupfer (Aussen-

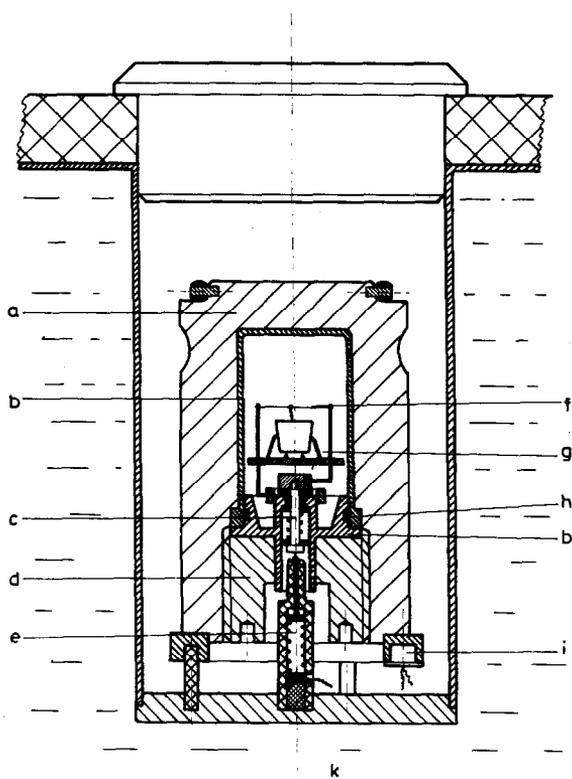


Abb. 1. Isoperiboles Mikrok calorimeter: (a) Verbrennungsbombe aus Kupfer; (b) Edelstahlauskleidung; (c) selbstschliessendes Ventil gegen Masse isoliert; (d) Schraubverschluss; (e) Zündleitung mit Kontaktfeder; (f) Zünddraht mit Baumwollfaden; (g) Halter mit Proben-tiegel; (h) O-Ring-Dichtung; (i) Auflagering mit Temperaturfühler; (k) Wasserbad.

durchmesser 69 mm, Höhe 110 mm, Abb. 1). Das eingeschraubete Unterteil ( $\phi$  45 mm) trägt den Probenriegel aus Platin, den Platindraht mit elektrischer Zuführung für die Zündung sowie das Ventil, das durch mechanischen Druck auf den Mittelstift von aussen geöffnet werden kann. Das Innenvolumen der Bombe beträgt 0.0445 l.

Die Bombe steht bündig auf einem verchromten Kupferring ( $\phi$  85 mm, Höhe 10 mm) mit dem eingelassenen Temperaturlaufnehmer HP 1811 A des Quartz-Thermometers HP 2804 A (Fa. Hewlett-Packard). Dieses gibt bei intergraler Messung in 10 s-Intervallen die Temperatur mit einer Auflösung  $10^{-4}$  K an. Bombe und Fussring mit Messfühler stehen auf drei ca. 3 cm-langen Teflonstäben im verchromten Kalorimeterkessel (Volumen ca. 1 l). Dieser wird von einem gerührten Wasserbad (50 l) konstanter Temperatur umgeben:  $25^{\circ}\text{C}$ , Drift  $10^{-3}$  K  $\text{min}^{-1}$ , Konstanz der Drift  $\pm 10^{-4}$   $\text{min}^{-1}$  während der Versuchsdauer.

Zur Aufnahme des Temperaturverlaufs diente ein Tischrechner HP 9815 (Fa. Hewlett-Packard). Die Kontrolle des Versuchsablaufs anhand der Zeitbasis des Messintervalls (10 s) des Thermometers, die automatische Zündung und die Auswertung des Versuchs erfolgte durch spezielle dafür angefertigte Programme.

(b) Versuchsablauf: ca. 70 mg **1b** wurden in einem evakuierten Presswerkzeug ( $\phi$  8 mm) unter einem Druck von 8 t tablettiert, mit einem Haarpinsel entstaubt und in das Platinschälchen eingewogen ( $\pm 10^{-5}$  g). Die flüssigen Proben von **1a** (ebenfalls ca. 70 mg) wurden in ein Spezial-Tütchen (Abb. 2) aus Polymethacrylat (Mylar, Fa. DuPont) berührungsfrei eingeschmolzen und eingewogen. Die Tütchen besitzen zwei senkrecht zueinander stehende Schweissnähte (berührungsfrei geschweisst) die sich so aufwölben, dass sie leicht mit einer Spritze gefüllt werden können. Versuche mit der früher empfohlenen Taschenform [13] verliefen erfolglos, weil die Wände dieser Taschen aneinander haften und die Probenflüssigkeit austreiben.

Über das Platinschälchen mit der Substanz wurde ein Platindraht gespannt an den ein gewogener Baumwollfaden geknüpft war, der die Tablette bzw. das Tütchen berührt. In das Bombenunterteil wurden  $0.23 \pm 0.003$  g  $\text{H}_2\text{O}$  eingewogen. Nach dem Zuschrauben der Bombe wurden dreimal 10 bar  $\text{O}_2$  (99.995 Vol. %) langsam aufgedrückt. Dann wurde wieder entspannt und anschliessend bis auf  $30.00 \pm 0.01$  at bzw. 30.40 bar bei  $25.0^{\circ}\text{C}$  mit  $\text{O}_2$  gefüllt.

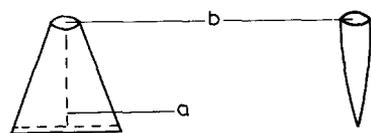


Abb. 2. Proben-Tütchen zur Verbrennung flüssiger Proben aus Polymethacrylat. (a) Schweissnähte; (b) Einfüllöffnung.

Der Rechner startete den Versuch, sobald sich die Temperaturdrift des Kalorimeters stabilisiert hatte und die richtige Anfangstemperatur ( $t_i$ ) erreicht war ( $t_i = 22.7\text{--}23.6^\circ\text{C}$ ), sodass die Bombentemperatur nach der Verbrennung einheitlich  $25.0 \pm 0.1^\circ\text{C}$  betrug. Vor- und Nachperiode dauerten jeweils 8 min, die Hauptperiode 14 min. Die Zündenergie, durch Entladung eines Kondensators zugeführt, war so gering bemessen, dass der Platindraht nicht schmolz ( $E_{\text{zünd}} = 0.36 \text{ cal}$ ). Die Bombe enthielt nach dem Versuch keine Russspuren und das Reaktionswasser keine  $\text{HNO}_3$  (Titration mit 0.1 N NaOH).

(c) Auswertung: Zur Berechnung der Auftriebskorrektur der Probenmassen, der Berechnung des isothermen Bombenprozesses ( $t_h = 25^\circ\text{C}$ ) und der Berechnung von  $\Delta H_c^0$  nach dem bekannten Verfahren [14,15] wurden die in Tabelle 1 angegebenen Hilfsgrößen verwendet. Die Wärmekapazitäten  $c_p$  ( $25^\circ\text{C}$ ) von **1a** und **1b** wurden mit einem Differenz-Leistungs-Scanning-Kalorimeter (DSC-2, Fa. Perkin-Elmer) bestimmt. Die Dichte von **1a** wurde mit einem Pyknometer, die von **1b** mit der Schwebemethode bestimmt [3]. Das Wärmeäquivalent des Kalorimeters (leere Bombe) ergab sich aus Eichmessungen mit Benzoesäure (Probe 39 i des National Bureau of Standards) zu  $318.714 \pm 0.040$  ( $\pm 0.013\%$ )  $\text{cal K}^{-1}$  (Messreihe **1b**, Tabelle 2b) bzw. nach einer Veränderung des Aufbaus zu  $320.461 \pm 0.054$  ( $\pm 0.017\%$ )  $\text{cal K}^{-1}$  (Messreihe **1a**, Tabelle 2a). Die Abweichungen der Bombenbedingungen bei den Eichversuchen von den Zertifikatsbedingungen [16] wurden in jedem Kalibrierungsversuch durch vollständige Korrektur auf Standardbedingungen [14,15] berücksichtigt.

Die Resultate sind in Tabelle 2 aufgelistet. Die Nomenklatur entspricht weitgehend der in [14] verwendeten (abweichend wurde die Energie mit  $u$  bezeichnet). In Tabelle 4 finden sich die daraus errechneten Mittelwerte für  $\Delta H_f^0(\text{g})$  sowie deren Standardabweichung, die die Streubreite aller in die Auswertung eingehenden Messgrößen berücksichtigt.

TABELLE 1

Hilfsgrößen für die Verbrennungskalorimetrie

	$d(20^\circ\text{C})$ ( $\text{g cm}^{-3}$ )	$c_p(25^\circ\text{C})^a$ ( $\text{cal K}^{-1} \text{g}^{-1}$ )	$(dv/dT)_p^b$ ( $\text{mm}^3 \text{g}^{-1} \text{K}^{-1}$ )
<b>1a</b>	0.98	0.391	1.0
<b>1b</b>	1.31	0.305	0.1
Benzoessäure	1.32	0.287	0.1
Baumwolle <sup>c</sup>	1.50	0.40	1.0
Mylar <sup>d</sup>	1.38	0.315	0.1

<sup>a</sup> Für **1a** und **1b** aus je 3 Messungen, Standardabweichung  $\pm 0.002 \text{ cal K}^{-1} \text{g}^{-1}$ .

<sup>b</sup> Geschätzt.

<sup>c</sup>  $\text{CH}_{1.774}\text{O}_{0.887}$ ;  $\Delta u_c^0 = -4050 \text{ cal g}^{-1}$  [13].

<sup>d</sup>  $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}_4$ ;  $u_c^0 = -5479.7 \text{ cal g}^{-1}$ ;  $m$  (trocken) =  $m$  (feucht)  $[1 - 4.62 \times 10^{-6}$  (relative Luftfeuchtigkeit in %)], [13].

TABELLE 2

Resultate der Verbrennungsexperimente des 4-Carbomethoxy-homocuban (1a, Tabelle 2a) und der 4-Homocubancarbonsäure (1b, Tabelle 2b), Bezeichnung der Grössen nach [14]

	1	2	3	4	5	Mittelwert
<b>(a)</b>						
$m$ (1a)/g	0.085418	0.062822	0.081606	0.075577	0.076514	
$m$ (Mylar)/g <sup>a</sup>	0.018396	0.014832	0.014854	0.013197	0.015354	
$m$ (Faden)/g	0.000567	0.000540	0.000535	0.000416	0.000528	
$\Delta t_c/K$ <sup>b</sup>	2.50224	1.86102	2.33231	2.15439	2.21689	
$\epsilon$ (calor)( $-\Delta t_c$ )/cal	797.50	593.13	734.34	686.64	706.55	
$\epsilon$ (cont)( $-\Delta t_c$ )/cal <sup>c</sup>	1.64	1.19	1.51	1.40	1.45	
$\Delta E$ (Korr. Std. Bedg.)/cal <sup>d</sup>	0.51	0.37	0.47	0.43	0.44	
$-m \Delta u_c$ (Mylar)/cal	100.81	81.11	81.23	72.32	83.96	
$-m \Delta u_c$ (Faden)/cal	2.30	2.19	2.17	1.69	2.14	
$\Delta u_c^0$ (1a)/cal g <sup>-1</sup>	-8138.4	-8122.9	-8095.3	-8114.2	-8117.4	-1431.56
$\Delta H_c^0$ (1a) kcal mol <sup>-1</sup>	-1435.21	-1432.50	-1427.63	-1430.95	-1431.52	$\pm 1.23$
$\Delta H_f^0$ (1a)/kcal mol <sup>-1</sup>	-9.24	-11.96	-16.82	-13.50	-12.93	0.086%
<b>(b)</b>						
$m$ (1b)/g	0.059454	0.063667	0.079554	0.067568	0.077501	0.066984
$m$ (Faden)/g	0.000410	0.000411	0.000405	0.000431	0.000444	0.000472
$\Delta t_c/K$ <sup>b</sup>	1.45455	1.55520	1.93173	1.65001	1.88869	1.63820
$\epsilon$ (calor)( $-\Delta t_c$ )/cal	464.87	497.04	619.11	527.34	603.63	523.57
$\epsilon$ (cont)( $-\Delta t_c$ )/cal <sup>c</sup>	0.92	1.00	1.25	1.06	1.23	1.06
$\Delta E$ (Korr. Std. Bedg.)/cal <sup>d</sup>	0.30	0.32	0.40	0.34	0.39	0.33
$-m \Delta u_c^0$ (Faden)/cal	1.66	1.67	1.64	1.75	1.80	1.91
$\Delta u_c^0$ (1b)/cal g <sup>-1</sup>	-7795.6	-7785.7	-7767.8	-7784.2	-7771.6	-1263.14
$\Delta H_c^0$ (1b)/kcal mol <sup>-1</sup>	-1265.18	-1263.58	-1260.67	-1263.32	-1261.28	$\pm 0.75$
$\Delta H_f^0$ (1b)/kcal mol <sup>-1</sup>	-16.91	-18.51	-21.42	-18.76	-20.81	-17.30 (0.059%)

<sup>a</sup> korrigiert auf trockene Luft (rel. Luftfeuchtigkeit = 0%) [13].

<sup>b</sup>  $\Delta t_c = t_f - t_i + \Delta t_{\text{korr}}$ .

<sup>c</sup>  $\epsilon$  (cont)( $-\Delta t_c$ ) =  $\epsilon^i$  (cont)( $t_i - 25^\circ\text{C}$ ) +  $\epsilon^f$  (cont)( $25^\circ\text{C} - t_f + \Delta t_{\text{korr}}$ ).

<sup>d</sup> Summe der Posten 81-85, 87-90, 93 u. 94 in [14].

## MESSUNG DER SUBLIMATIONSENTHALPIE UND VERDAMPFUNGSENTHALPIE

An einen Gaschromatographen (Fraktometer F20, Fa. Perkin-Elmer, FID-Detektor) schlossen wir einen Probenaufgeber nach Abb. 3 an. Er besteht aus einem thermostatisierten Messingrohr mit Teflonstempel und gasdicht schliessendem O-Ring aus Viton. Im unteren Teil befindet sich eine Sättigungskammer mit Glaskugeln ( $\phi$  ca. 0.2 mm), die mit der festen oder flüssigen Probe überzogen waren. Unterhalb der Kolbenlaufbahn und oberhalb der mit einem Kupfersieb verschlossenen Sättigungskammer war eine Kanüle angeschweisst, die unter Vermeidung einer Kältebrücke unmittelbar im Injektor des Chromatographen endet. Nach der Sättigung des Gasraumes (ca. 10–60 min) wurde durch definierten Kolbenhub ein konstantes Volumen der Gasprobe aufgegeben und das resultierende Chromatogramm integriert.

Der Logarithmus der Peakfläche veränderte sich linear mit dem Kehrwert der absoluten Temperatur des Probenrohres. Nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate wurde aus dieser Beziehung  $\Delta H_{\text{sub}}$  bzw.  $\Delta H_v$  errechnet (Tabelle 3).

Die gute Übereinstimmung der erhaltenen Werte mit bekannten Verdampfungsenthalpien belegt die Verlässlichkeit dieses einfachen und schnellen Messverfahrens [17]. Ein besonderer Vorteil dieser Messanordnung be-

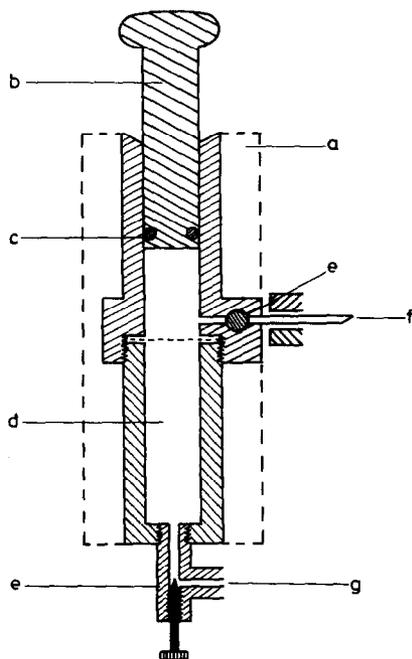


Abb. 3. Apparatur zur Messung von Sättigungsdampfdrücken mit Gaschromatographie. (a) beheizter Aluminiumblock; (b) Kolben mit Anschlag; (c) O-Ring-Dichtung; (d) Sättigungskammer; (e) Nadelventile; (f) Kanüle zum Injektor; (g) Verbindung zum Trägergas des Gaschromatographen.

TABELLE 3

Bildungsenthalpien und Verdampfungsenthalpien von **1a** und **1b** sowie einiger Vergleichs-  
substanzen ( $\text{kcal mol}^{-1}$ )

	$\Delta H_f^0(\text{l})$	$\Delta H_v$	$T$ ( $^{\circ}\text{C}$ )	Methode <sup>a</sup>	$\Delta H_f^0(\text{g})$
<b>1a</b>	$-12.9 \pm 1.2$	$19.11 \pm 0.43$	30– 70	A1	$6.2 \pm 1.3$
<b>1b</b>	$-16.8 \pm 0.9$ <sup>b</sup>	19.6	–	C	0.6
Pivalinsäure- methylester	$-126.7 \pm 0.3$ [20]	$7.3 \pm 0.4$	25– 60	A1	$119.4 \pm 0.5$
<i>n</i> -Dekan	–	$11.9 \pm 0.4$	35– 78	A1	–
		$12.28 \pm 0.01$	25	B[22]	
2,3-Dimethyl- 2,3-diphenylbutan <sup>c</sup>	–	$22.8 \pm 0.3$	24– 84	A1	–
		$23.7 \pm 0.1$	60–101	A2	
		$23.1 \pm 0.2$	20– 75	A3	

<sup>a</sup> A,  $\Delta H_v$  wurde aus der linearen Temperaturfunktion des Dampfdrucks ermittelt, der nach folgenden Methoden bestimmt wurde; A1, durch GC-Analyse (s. Abb. 3); A2, durch Überführung und Auswaage [4]; A3, durch Überführung und Analyse mit FID-Detektor im GC [3]; B, kalorimetrisch gemessen; C, abgeschätzt aus Gruppeninkrementen [10] für die  $\text{C}_q\text{-COOH}$  Gruppe ergibt sich das Inkrement 11.2.

<sup>b</sup> Schmelzenenthalpie  $\Delta H_m = 2.19$  (DSC-Messung).

<sup>c</sup> Sublimationsenthalpie  $\Delta H_{\text{sub}}$ .

steht darin, dass Verunreinigungen in den Proben nicht stören, sofern sie bei der gaschromatographischen Analyse abgetrennt werden können. In dieser Hinsicht ist dieses stationäre Sättigungsverfahren den früher von uns beschriebenen Überführungsmethoden [3,4] überlegen.

#### SPANNUNGSENTHALPIE

Die Spannungsenthalpie ( $H_s$ ) als abgeleitete Modellgrösse basiert auf der Definition eines spannungsfreien Referenzwertes  $\Delta H_f^N$  (Normwert):  $H_s = \Delta H_f^0(\text{g}) - \Delta H_f^N$ , wobei  $\Delta H_f^N$  als Summe von Gruppeninkrementen dargestellt wird [18]. Für Alkylreste benutzen wir als Normwert die Gruppeninkremente von Schleyer [19].

Den fehlenden Wert für die Methylestergruppe mit einem quaternären C-Atom ( $\text{C}_q\text{-CO}_2\text{CH}_3$ ) kann man entsprechend der Definitionsgleichung aus homologen tert.-Alkylcarbonsäureethylestern mit geringer Spannungsenthalpie ableiten. Legt man die experimentell bestimmte Bildungsenthalpie von Pivalinsäuremethylester [20]  $\Delta H_f^0(\text{g}) = -119.4 \text{ kcal mol}^{-1}$  (Tabelle 3) zugrunde und schätzt man die Spannungsenthalpie dieser Verbindung auf  $1.5 \text{ kcal mol}^{-1}$  [21], dann ergibt sich  $\Delta H_f^N(\text{C}_q\text{-CO}_2\text{CH}_3) = -90.8 \text{ kcal mol}^{-1}$  (vergl. [22]).

Der Wert für  $\Delta H_f^N(\text{C}_q\text{-CO}_2\text{H})$  ergibt sich schliesslich zu  $-95.4 \text{ kcal mol}^{-1}$ ; denn die Differenz  $\Delta H_f^0(\text{RCO}_2\text{CH}_3) - \Delta H_f^0(\text{RCO}_2\text{H})$  beträgt im

Mittel 4,6 kcal mol<sup>-1</sup>; vergl. R = n-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>, n-C<sub>5</sub>H<sub>11</sub> und n-C<sub>6</sub>H<sub>13</sub> [22].

Mit diesen Gruppeninkrementen ergeben sich für **1a** und **1b** Spannungsenthalpien von 117,3 bzw. 116,7 kcal mol<sup>-1</sup> (Tabelle 4).

#### DISKUSSION UND VERGLEICH MIT RESULTATEN DER EFF-BERECHNUNG

Die experimentell bestimmten thermochemischen Daten der Homocubanderivate **1a** und **1b** ergeben die beträchtliche Spannungsenthalpie von ca. 117 kcal mol<sup>-1</sup>. Homocuban **1c** besitzt eine davon nur leicht abweichende Spannungsenthalpie; denn die Carbonsäure- bzw. Carbonsäureestergruppe bringen keine starken zusätzlichen Wechselwirkungen mit dem Cubylrest [21]. Die hohe Spannung wird vorwiegend durch die Kompression der Bindungswinkel an den sieben quaternären Kohlenstoffatomen erzeugt. Formal baut sich das Gerüst aus vier Vierringen und zwei Fünfringen auf. Addiert man viermal die Spannungsenthalpie von Cyclobutan ( $\Delta H_f^0 = 6.78$  [22],  $H_s = 27.30$  kcal mol<sup>-1</sup>) und zweimal die von Cyclopentan ( $\Delta H_f^0 = 18.44$  [22],  $H_s = 7.21$  kcal mol<sup>-1</sup>), so erhält man 123,6 kcal mol<sup>-1</sup>. Diese Summe stimmt erstaunlich gut mit der in dieser Arbeit bestimmten Gesamtspannung des Homocuban **1c** überein. Auch die Spannungsenthalpie von Cuban **2** [9]  $H_s = 166.0$  kcal mol<sup>-1</sup> (Tabelle 4) entspricht ungefähr der sechsfachen Spannungsenthalpie von Cyclobutan (163,8 kcal mol<sup>-1</sup>).

Der Vergleich der aus den experimentellen Daten abgeleiteten Spannungsenthalpien von **1a**, **1b** und **2** mit den für **1c** und **2** mit dem Kraftfeldverfah-

TABELLE 4

Bildungsenthalpie und Spannungsenthalpie<sup>a</sup> von Homocuban **1a–c** und Cuban **2**. Vergleich der experimentellen Daten mit den Rechenergebnissen dreier Kraftfelder

$H_s^a / \Delta H_f^0(\text{g})$ (kcal mol <sup>-1</sup> )					
exp.	Lit.	MM2 <sup>b</sup>	ES <sup>c</sup>	WB <sup>d</sup>	
<b>1a</b>	117.3/6.2 (±1.3)	e	f	f	f
<b>1b</b>	116.7/0.5 (±0.5)	e	f	f	f
<b>1c</b>	–	–	118.45/96.04	118.15/95.74 112.34/98.93 <sup>g</sup>	162.20/139.79
<b>2</b>	166.0/148.7 (±1.0)	9	166.11/148.83	165.87/148.59 159.96/142.68 <sup>g</sup>	227.01/209.73

<sup>a</sup> Definition von  $H_s$  in Anlehnung an [19], siehe Text.

<sup>b</sup> Kraftfeld nach [5a], Rechenprogramm MM2 [5b] und STRAIN 65 [23].

<sup>c</sup> Kraftfeld nach [6a]; Rechenprogramm STRAIN 65 [23].

<sup>d</sup> Kraftfeld nach [7]; Rechenprogramm STRAIN 65 [23].

<sup>e</sup> Diese Arbeit.

<sup>f</sup> Nicht für Ester und Carbonsäuren parametrisiert.

<sup>g</sup> Kraftfeld nach [6a] jedoch ergänzt mit Basiswerten nach [6b].

ren errechneten Daten (Tabelle 4) zeigt die Überlegenheit des neueren der drei getesteten Kraftfelder, Allinger's MM2 [5a] und Schleyer's Kraftfeld in der ursprünglichen Version [6a]; sie reproduzieren die Bildungsenthalpie mit hoher Genauigkeit. Die von De Tar [6b] an nicht cyclischen Alkanen neu parametrisierten Basiswerte für das Schleyer-Kraftfeld ergeben deutliche Abweichungen der Rechenwerte, und das Kraftfeld von White und Bovill [7], das aus ähnlichen Energiefunktionen wie Schleyer's Kraftfeld entwickelt wurde, erscheint völlig ungeeignet zur Berechnung von **1c** und **2**. Das quantitative mechanische Molekülmodell, das diesem empirischen Rechenverfahren zugrundeliegt, erweist sich erneut als besonders verlässlich, auch zur Berechnung thermodynamischer Daten polycyclischer Verbindungen mit kleinen Ringen.

#### DANKSAGUNG

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die Unterstützung dieser Arbeit, Fr. P. Fallner und Herrn E. Hickl für experimentelle Mithilfe.

#### LITERATUR

- 1a V Mitteilung: H.-D. Beckhaus, M.A. Flamm und C. Rüchardt, *Tetrahedron Lett.*, (1982) 1805.
- b IV Mitteilung: H.-D. Beckhaus, *Chem. Ber.*, 116 (1983) 86.
- 2a Übersicht: U. Burkert und N.L. Allinger, *Molecular Mechanics*, ACS Monograph Series 177, American Chemical Society, Washington, DC 1982.
- b E. Osawa und H. Musso, *Angew. Chem.*, 95 (1983) 1; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 22 (1983) 1.
- 3 G. Kratt, H.-D. Beckhaus, W. Bernlöhr und C. Rüchardt, *Thermochim. Acta*, 62 (1983) 279.
- 4 H.-D. Beckhaus, G. Kratt, K. Lay, J. Geiselmann, C. Rüchardt, B. Kitschke und H.-J. Lindner, *Chem. Ber.*, 113 (1980) 3441.
- 5a N.L. Allinger, *J. Chem. Soc.*, (1977) 8127.
- b N.L. Allinger und Y.H. Yuh, QCPE, Indiana University, Bloomington, IN 47401, Prog. No. 395.
- 6a E.M. Engler, J.D. Andose und P.v.R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.*, 95 (1973) 8005.
- b D.F. De Tar und C.J. Tenpas, *J. Am. Chem. Soc.*, 98 (1976) 4567.
- 7 D.N.J. White und M.J. Bovill, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, (1977) 1610.
- 8 N.L. Allinger und P.E. Eaton, *Tetrahedron Lett.*, 24 (1983) 3697.
- 9 B.D. Kybett, S. Carroll, P. Natalis, D.W. Bonnell, E.L. Margrave und J.L. Franklin, *J. Am. Chem. Soc.*, 88 (1966) 626.
- 10 M. Ducros, J.F. Gruson und M. Sannier, *Thermochim. Acta*, 36 (1980) 39;  $H_v$ :  $\text{CH}_2$  1.19;  $\text{CH}$  0.72 kcal mol<sup>-1</sup>.
- 11 G.L. Dunn, V.J. di Pasquo und J.R.E. Hoover, *J. Org. Chem.*, 33 (1968) 1454; L.E. Paquette und J.S. Ward, *J. Org. Chem.*, 37 (1972) 3569; I. Mergelsberg, H. Langhals und C. Rüchardt, *Chem. Ber.*, 116 (1983) 360.

- 12 L.A. Paquette, L.S. Ward, R.A. Boggs und W.B. Farnham, *J. Am. Chem. Soc.*, 97 (1975) 1101.
- 13 W.D. Good, D.R. Douslin, D.W. Scott, A. George, J.L. Lacina, J.P. Dawson und G. Waddington, *J. Phys. Chem.*, 63 (1959) 1133.
- 14 W.N. Hubbard, D.W. Scott und G. Waddington, in F.D. Rossini (Herausg.), *Experimental Thermochemistry*, Interscience, New York, 1956, S. 75.
- 15 M. Mansson und W.N. Hubbard, in S. Sunner und M. Mansson (Herausg.), *Combustion Calorimetry*, Vol. I, Pergamon Press, Oxford, 1979, S. 79.
- 16 Certificate of Analysis of Standard Sample 39i, Benzoic Acid, National Bureau of Standards, Washington, DC, 1968.
- 17 J.L. Hales, R.C. Cogman und W.J. Frith, *J. Chem. Thermodyn.*, 13 (1981) 591, beschreiben ein apparativ aufwendigeres Verfahren nach dem gleichen Messprinzip.
- 18 Zu unterschiedlichen Definitionen des spannungsfreien Referenzwertes vgl. Lit. [2], S. 184.
- 19 P.v.R. Schleyer, J.E. Williams und K.R. Blanchard, *J. Am. Chem. Soc.*, 92 (1970) 2377;  $\Delta H_f^N$ :  $\text{CH}_3$  -10.05;  $\text{CH}_2$  -5.13;  $\text{CH}$  -2.16; und  $\text{C}$  -0.04 kcal mol<sup>-1</sup>.
- 20 H.K. Hall, Jr. und J.H. Baldt, *J. Am. Chem. Soc.*, 93 (1971) 140.
- 21 Die Spannungsenthalpie in den *t*-Butylverbindungen  $\text{C}_4\text{H}_9\text{-X}$  betragen für X = Phenyl,  $H_s = 3.0$  und für X = *i*-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>,  $H_s = 4.0$  kcal mol<sup>-1</sup> [1b]. Wegen der geringeren Raumerfüllung wird dem Methylester X = CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>,  $H_s = 1.5$  kcal mol<sup>-1</sup> zu geordnet.
- 22 J.D. Cox und G. Pilcher, *Thermochemistry of Organic and Organometallic Compounds*, Academic Press, London, 1970;  $\Delta H_f^0(\text{g})$  von Pivalinsäuremethylester -122.8 kcal mol<sup>-1</sup>.
- 23 H.-D. Beckhaus, G. Hellmann und C. Rüdhardt, *Chem. Ber.*, 111 (1978) 72.