

KURZE MITTEILUNGEN

Bis am 20. des Monats bei der Reaktion eingehende Kurze Mitteilungen werden in der Regel am 15. des folgenden Monats veröffentlicht
Es werden auch Manuskripte aus den Ausland angenommen

Über die Herstellung von Hydrierungskatalysatoren durch Reduktion von Pt(IV) mit Elektron-Donator-Lösungsmitteln

Professor Heinrich Hopff gewidmet

Summary

Certain electron-donor substances such as methanol, propylene oxide, ethyl acetate, are good solvents for PtCl_4 , and also strong reducing agents at somewhat elevated temperatures. This fact can be used for an easy preparation of very reactive hydrogenation catalysts. A suitable carrier material is impregnated with the salt solution, the excess solvent is evaporated, and the reduction is carried out heating the supported material 1 h to 150–200° *in vacuo*. Hydrogenation of 1-octene with such catalyst occurs with a rate of 250 moles $\text{H}_2/\text{gAt Pt}^0 \times \text{min}$.

In the case of propylene oxide a stable intermediate can be obtained which is soluble even in unpolar solvents, and has still a remarkable catalytic activity.

Eine Reihe von Lösungsmitteln mit typischen Elektron-Donator-Eigenschaften, wie Alkohole, Äther, Ester, reduzieren vierwertiges Platin (z. B. PtCl_4) zum Metall. Zum Teil geschieht dies bereits bei Raumtemperatur (z. B. Methanol), meistens ist leichtes Erhitzen notwendig. Das metallische Platin fällt dabei teils als Spiegel an den Glaswänden des Reaktionsgefäßes, teils als Metallschwamm an. Geeignete Substanzen, die eine hinreichend gute Löslichkeit für PtCl_4 aufweisen, sind z. B. Methanol, Isopropanol, Propylenoxyd, Äthylacetat. Ketone sind ebenfalls gute Lösungsmittel, reduzieren jedoch wesentlich langsamer. Aldehyde, die allgemein als gute Reduktionsmittel bekannt sind (besonders in der Hydratform),

eignen sich hingegen zu der hier beschriebenen Reaktion nicht; auch bei Gegenwart von Spuren von Wasser tritt nur ganz minimale Reduktion ein. Dies ist ein Hinweis auf den komplexen Charakter des Vorganges.

Bei geeigneter Versuchsführung läßt sich diese Reduktionsreaktion zur einfachen Herstellung sehr aktiver Hydrierungskatalysatoren verwenden. Zweckentsprechende Trägersubstanzen (Silicagel oder Al_2O_3) werden mit der PtCl_4 -Lösung getränkt. Das überschüssige Lösungsmittel wird im Vakuum, bei 25°C, abdestilliert. Das Platin hält dabei, vermutlich durch koordinative Bindung, die zur Reduktion notwendige Lösungsmittelmenge zurück. Die Reduktion erfolgt dann durch Erhitzen der trockenen Substanz. Optimale Aktivität läßt sich erreichen, wenn eine Stunde auf 150 bis 200°C (etwas abhängig vom Trägermaterial) erhitzt wird, und wenn die Platinkonzentration auf dem Träger 0,1 bis 0,3 Gewichtsprozent beträgt.

Die Reaktivität solcher Hydrierungskatalysatoren geht aus Tabelle 1 (Versuche 1 bis 4) hervor. Die Hydriergeschwindigkeit des Substrates 1-Octen wurde in einer Semimicro-Apparatur gemessen, wie sie von MILLER *et al.*¹ beschrieben wurde. Die Bestimmung der Geschwindigkeiten erfolgte unter folgenden Standard-

¹ J. W. MILLER und D. D. DEFORD, *Anal. Chem.* 30 (1958) 295.

Bedingungen: 0,25 cm³ 1-Octen wurden in 5 cm³ Äthanol gelöst. Die Menge des Katalysators variierte zwischen 2 · 10⁻⁷ und 6 · 10⁻⁷ gAt Pt (auf Träger) pro Ansatz. Die Hydrierungen wurden bei 25°C und 1 atm H₂ durchgeführt.

Die Hydriergeschwindigkeit ist 0-ter Ordnung in bezug auf das Substrat, bis zu einem Umsatz von etwa 80%. Die danach auftretende Verminderung der Geschwindigkeit kann durch neue Zugabe von 1-Octen jedoch wieder rückgängig gemacht werden. Im beobachteten Bereich ist die Geschwindigkeit ferner proportional der Platin-Konzentration. Als vergleichbares Maß für die Geschwindigkeit kann somit die Wasserstoffaufnahme pro gAt Pt und pro Minute verwendet werden.

Tabelle 1. Geschwindigkeit der Hydrierung von 1-Octen (v_H) unter Verwendung von Lösungsmittel-reduziertem Platin

Nr.	Reduzierendes Lösungsmittel	Träger	Red. Temp. °C	v_H Mol H ₂ /gAt Pt × min
1	Methanol	Al ₂ O ₃	200	240
2	Äthylacetat	Al ₂ O ₃	150	180
3	Propylenoxyd	Al ₂ O ₃	200	250
4	Propylenoxyd	SiO ₂	150	190
5	Propylenoxyd	-	90	110
6	Propylenoxyd	-	25	60
7	Propylenoxyd } *	-	25	60
	Cyclohexan }			
8	NaBH ₄ **	-	25	15

* Siehe Text.

** Hydrierkatalysator nach BROWN und BROWN².

Mit in die Tabelle 1 aufgenommen wurde, unter Nr. 8, die Hydriergeschwindigkeit, die BROWN und BROWN² für ihren bekannten NaBH₄-reduzierten Pt⁰-Hydrierkatalysator berichtet haben. Ein Vergleich zeigt, daß die hier beschriebenen Katalysatoren recht gute Aktivität aufweisen.

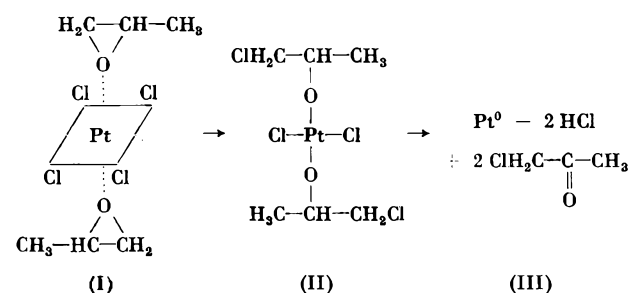
Ein besonderes Verhalten zeigt Propylenoxyd. Die rotbraune Lösung des Salzes in diesem Lösungsmittel verfärbt sich bei längerem Stehen bei Raumtemperatur, oder bei kurzem Erhitzen auf 90°C, nach Braunschwarz, ohne daß sich aber metallisches Platin abscheidet. Diese Lösung kann ebenfalls als Hydrierkatalysator eingesetzt werden, die Aktivität ist allerdings geringer als die des gleichen Präparates auf einem Träger (siehe Tabelle 1, Nr. 5 und 6). Während der Hydrierung fällt dabei fein verteiltes Pt⁰ aus.

Die tief dunkel gefärbte Platinverbindung ist sehr stabil. Man kann das überschüssige Propylenoxyd im Vakuum bei 25°C abdestillieren und die zurückbleibende schwarze, hochviskose Flüssigkeit vollständig in anderen, unpolaren Lösungsmitteln, z.B. Cyclohexan oder Toluol, auflösen, ohne daß die katalytische Aktivität dadurch beeinflusst wird (vgl. Versuche Nr. 6 und 7).

² H. C. BROWN und C. A. BROWN, *J. Amer. Chem. Soc.* 84 (1962) 1494.

Diese Eigenschaft läßt die Zwischenverbindung als besonders geeignet für präparative Hydrierungen unter sehr milden Bedingungen erscheinen.

Eine genaue Untersuchung der Zwischenverbindung erweist sich als schwierig, da sie mit einer Anzahl hochsiedender Substanzen, vermutlich Oligomere des Propylenoxyds, vermischt ist. In Analogie zur Reaktion von FeCl₃ mit Propylenoxyd^{3, 4, 5} kann man jedoch annehmen, daß die Reduktion von PtCl₄ mit diesem Lösungsmittel, ausgehend von dem oktaedrischen Komplex I, der die Löslichkeit bewirkt, über Chlorhydrinverbindungen geht und daß die stabile, dunkel gefärbte Lösung solche Verbindungen enthält, z. B. II. Das Erhitzen auf 150 bis 200°C (bei der thermischen Behandlung der Katalysatoren auf Träger) führt dann zu einer Zersetzung dieser Verbindung, unter Abspaltung eines Wasserstoffs aus der Chlorhydrin-Gruppe, Bildung einer Carbonylgruppe und von HCl (III). Die folgenden Beobachtungen stützen diese Annahme:



Der oben erwähnte dunkle, hochviskose Rückstand enthält praktisch alles Chlor (bezogen auf das eingesetzte PtCl₄ und bestimmt nach SCHÖNINGER⁶), jedoch nur etwa 10% sind, nach Extraktion mit wäßriger Natronlauge, durch potentiometrische Titration nachzuweisen. Die Hauptmenge des Chlors ist offenbar nicht ionisch. Hingegen enthält der Katalysator auf Träger (nach Erhitzen auf 150°C) etwa 50% des Gesamtchlors in ionischer Form, und 35% werden, als kovalent gebundenes Chlor, in einer farblosen Flüssigkeit gefunden, die während des Erhitzens des vorher bei 25°C im Vakuum «getrockneten» Katalysators aufgefangen werden kann. Diese farblose Flüssigkeit enthält außerdem, nachgewiesen durch IR-Spektroskopie, eine beträchtliche Menge von C=O-Gruppen.

Abschließend kann gesagt werden, daß die Reduktion von Pt (IV) zu Pt (0) etwa der Basizität der entsprechenden Lösungsmittel parallel läuft, solange es sich um reine σ -Donatoren handelt (einsame Elektronenpaare des Sauerstoffs in σ -Orbitalen). So nimmt z. B. bei

³ M. E. PRUITT, J. M. BAGGETT, R. J. BLOOMFIELD und J. H. TEMPLETON, U.S. Pat. 2706182 (1955).

⁴ C. C. PRICE und M. OSGAN, *J. Amer. Chem. Soc.* 78 (1956) 4787.

⁵ A. E. GURGIOLO, *Abstracts of the 145th Meeting ACS, New York, Sept. 1963*, 14 U.

⁶ W. SCHÖNINGER, *Mikrochim. Acta* 123 (1955) 869.

den Äthern Löslichkeit und Reduzierfähigkeit ab in der Reihenfolge Propylenoxyd \gg Tetrahydrofuran $>$ Tetrahydropyran $>$ Äthyläther. Sind jedoch bei der ersten Komplexbildung (vgl. Komplex I) π -Orbitale beteiligt, so ist zwar unter Umständen eine sehr gute Löslichkeit des Platinsalzes zu erreichen, der Komplex ist aber dann so stabil, daß keine oder nur ganz schwache Reduktion eintritt. Beispiele dafür sind Aceton, Cyclohexanon, Tetralon und Benzaldehyd. Daß, auf der anderen Seite, Ester sich unter die guten Reduktionsmittel für PtCl_4 einreihen lassen, ist in Übereinstimmung mit den Be-

funden von LINDQVIST⁷, wonach Ester in Elektron-Donator-Akzeptor-Komplexen ihre Donatorwirkung über den Sauerstoff der Esterbrücke (σ -Donator) ausüben.

Die Autoren danken Herrn F. BANGERTER für die sorgfältige Durchführung der Experimente.

G. HENRICI-OLIVÉ und S. OLIVÉ

Monsanto Research S.A., Zürich

⁷ I. LINDQVIST, *Inorganic Adduct Molecules of Oxo-Compounds*, Verlag Springer, 1963.

Versuch einer Deutung des Reaktionsverhaltens von Monomeren bei der anionischen Kopolymerisation*

Professor Heinrich Hopff gewidmet

Summary

The influence of the reactivity of growing anionic chains and of the reactivity of monomers on the growth of polymer molecules in anionic copolymerization is discussed. An equation for the dependence of r -parameters from the reactivities of growing chains and monomers is derived which can serve as a basis for further discussions.

1. Einleitung

Aus zahlreichen Untersuchungen ist bekannt, daß bei Polymerisationsreaktionen, die nach dem anionischen Mechanismus ablaufen, eine ganze Anzahl von Faktoren berücksichtigt werden müssen, die bei der radikalischen Polymerisation keine nennenswerte Rolle zu spielen scheinen, wie Solvatation durch das Lösungsmittel, DK des Reaktionsgemisches, Art des Katalysators u. ä. Einen sehr großen Einfluß besitzt bei der anionischen Polymerisation die Struktur der Monomeren und die Art der an der polymerisierbaren Doppelbindung befindlichen Substituenten. Diese Abhängigkeit des Reaktionsverhaltens der Monomeren von ihrer Struktur soll im folgenden diskutiert werden.

2. Qualitative Betrachtungen

Als Charakteristikum der anionischen Polymerisation kann das Auftreten einer negativen Ladung am wachsenden Kettenende des Makromoleküls angesehen werden. Diese in der Form eines Elektronenpaares auftretende Ladung äußert sich infolge einer Dissoziation der Kettenenden gemäß dem Schema:



wobei X^{\ominus} das positiv geladene Gegenion darstellt.

Die negative Ladung des Makroions wird durch induktive und mesomere Wechselwirkung mit Substituenten stabilisiert, die sich an dem C-Atom befinden, das

die negative Ladung trägt. Als Substituenten kommen dabei die allgemein als elektronenziehend bezeichneten Reste wie $-\text{CN}$, $-\text{NO}_2$, Estergruppen u. a. in Frage.

Da dieselben Substituenteneffekte auch auftreten, wenn niedermolekulare Verbindungen in Carbanion und Gegenion dissoziieren, können diese beiden Dissoziationsreaktionen in Parallele zueinander gesetzt werden, und es ist zu erwarten, daß die Abstufung der Dissoziationskonstanten bei Makromolekülen, die mit verschiedenen elektronenziehenden Resten substituiert sind, annähernd gleich ist wie bei den entsprechend substituierten niedermolekularen Verbindungen. Beim Vorliegen von zwei verschiedenen Arten von Endgruppen der wachsenden Makromoleküle, wie es bei der anionischen Kopolymerisation zweier Monomere der Fall ist, hängen dann die Dissoziationsgleichgewichte der beiden vorhandenen Endgruppen über die Konzentration des abdissoziierten Gegenions miteinander zusammen und die in höherer Konzentration in dissoziierter Form (bzw. als Ionenpaar) vorliegende Art der Endgruppen wird in größerem Ausmaß an der Wachstumsreaktion teilnehmen können und deshalb reaktionsfähiger sein als die weniger dissoziierte.

Neben der Reaktionsfähigkeit der wachsenden Endgruppen ist bei der Kopolymerisation die Reaktionsfähigkeit der beiden Monomeren ein sehr wesentlicher Faktor. Im Falle eines Ablaufs der Kopolymerisation nach dem anionischen Mechanismus bewirken stark elektronenziehende Substituenten, die sich an der polymerisierbaren C-C-Doppelbindung von Monomeren befinden, eine Polarisierung dieser Doppelbindung und erhöhen dadurch die Reaktionsfähigkeit des betreffenden Monomeren. Weitere Einflüsse auf die Reaktionsfähigkeit der polymerisierbaren C-C-Doppelbindung sind von gesättigten, ungesättigten oder aromatischen Kohlen-

* Eingegangen am 24. November 1966.

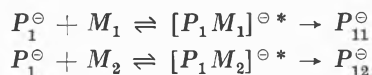
wasserstoffsubstituenten zu erwarten, die an den Monomeren eventuell zusätzlich zu den elektronenziehenden Gruppen vorhanden sind. Durch die Möglichkeit zur Hyperkonjugation bzw. Mesomerie der Kohlenwasserstoffsubstituenten mit der C-C-Doppelbindung wird der energetische Grundzustand von derartig substituierten Monomeren im Vergleich zu den nicht mit diesen Resten substituierten Monomeren um den Betrag der Mesomerie- bzw. Hyperkonjugationsenergie erniedrigt. Dies ist gleichbedeutend mit einer Verminderung der Reaktionsfähigkeit der betreffenden Monomeren, da zu ihrer Anhebung vom Grund- in den reaktionsfähigen Übergangszustand ein zusätzlicher Energiebetrag aufgebracht werden muß.

Somit wird die Reaktionsfähigkeit von Monomeren bei der anionischen Kopolymerisation durch die auf einer Polarisierung der C-C-Doppelbindung beruhende Aktivierung und durch die reaktionshemmenden Einflüsse auf Grund von mesomeren Wechselwirkungen zwischen Kohlenwasserstoffsubstituenten und C-C-Doppelbindung bestimmt. Für eine Kopolymerisation günstige Bedingungen sind dann gegeben, wenn sich beide Monomere nicht zu stark in ihrer Reaktionsfähigkeit unterscheiden. Dies ist der Fall, wenn die oben diskutierten Effekte bei beiden Monomeren in gleicher Stärke auftreten oder sich gegenseitig kompensieren, so daß die resultierende Reaktionsfähigkeit beider Monomere größenordnungsmäßig gleich ist.

3. Ableitung einer quantitativen Beziehung

Da das bis heute vorhandene Datenmaterial für eine eingehende Diskussion der experimentell gefundenen Ergebnisse und ihrer Zusammenhänge mit den verschiedenen Einflüssen von Lösungsmittel, Katalysatoren, sterischen Verhältnisse u. ä. nicht ausreicht, sollen im folgenden die Effekte erfaßt werden, die im Abschnitt 2 erörtert wurden und lediglich die zweifellos sehr wichtigen Einflüsse der Substituenten berücksichtigen.

Zur Vereinfachung der Überlegungen soll die Möglichkeit der Ausbildung von Ionenpaaren vernachlässigt werden und die Annahme gelten, daß die Addition eines Monomermoleküls nur an ein dissoziiertes Kettenende erfolgt. Als Beispiele für die Reaktionsschritte bei einer Kopolymerisation seien die Additionsreaktionen von zwei Monomeren M_1 und M_2 an ein wachsendes Makromolekül P_1^\ominus mit einer anionischen M_1^\ominus -Endgruppe angeführt, wobei nach dem Durchlaufen eines Übergangszustandes Makroionen P_{11}^\ominus und P_{12}^\ominus entstehen, deren vorletztes Glied ein M_1 -Monomeres ist und deren Endgruppen M_1 - bzw. M_2 -Einheiten bilden. Ausgehend von P_1^\ominus lassen sich die beiden Reaktionsschritte formulieren:



Die Aktivierungsenergien E_{11}^* und E_{12}^* für diese Wachstumsschritte sind identisch mit den Energieunterschieden

den ΔF_{11}^* und ΔF_{12}^* zwischen den freien Energien der Moleküle im aktivierten Übergangszustand und den freien Energien im Grundzustand und durch die folgenden Beziehungen gegeben:

$$\begin{aligned} \Delta F_{11}^* &= F_{11}^{*\ominus} - F_{P_1^\ominus} - F_{M_1} \\ \Delta F_{12}^* &= F_{12}^{*\ominus} - F_{P_1^\ominus} - F_{M_2} \end{aligned}$$

Unter der Annahme, daß die freie Energie im Übergangszustand $F^{*\ominus}$ aus einem Anteil F^* besteht, der durch die Bildung der C-C-Einfachbindung zwischen P_1^\ominus und M_1 bzw. M_2 gegeben ist, und aus einem weiteren Anteil, der durch die Lokalisierung des Elektronenpaares am neu entstandenen Kettenende und Ausbildung der neuen dissoziierten anionischen Endgruppe charakterisiert ist, wobei diese Energie in erster Näherung gleich der Dissoziationsenergie D dieser Gruppe sein soll, erhält man die Gleichungen:

$$\begin{aligned} F_{11}^{*\ominus} &= F_{11}^* + D_1 \\ F_{12}^{*\ominus} &= F_{12}^* + D_2 \end{aligned}$$

$$\text{und} \quad \begin{aligned} \Delta F_{11}^* &= F_{11}^* + D_1 - F_{P_1^\ominus} - F_{M_1} \\ \Delta F_{12}^* &= F_{12}^* + D_2 - F_{P_1^\ominus} - F_{M_2} \end{aligned}$$

Für die Geschwindigkeitskonstanten k_{11} und k_{12} ergeben sich dann die folgenden Ausdrücke:

$$\begin{aligned} k_{11} &= \frac{RT}{Nh} e^{-\frac{F_{11}^* + D_1 - F_{P_1^\ominus} - F_{M_1}}{RT}} \\ k_{12} &= \frac{RT}{Nh} e^{-\frac{F_{12}^* + D_2 - F_{P_1^\ominus} - F_{M_2}}{RT}} \end{aligned}$$

Der Kopolymerisationsparameter r_1 des Monomeren M_1 wird als Quotient k_{11}/k_{12} erhalten

$$\begin{aligned} r_1 &= e^{-\frac{F_{12}^* + D_2 - F_{M_2} - F_{11}^* - D_1 + F_{M_1}}{RT}} \\ \text{oder} \quad r_1 &= e^{-\frac{D_2 - D_1}{RT}} e^{-\frac{F_{12}^* - F_{11}^*}{RT}} e^{-\frac{F_{M_1} - F_{M_2}}{RT}} \end{aligned}$$

Mit Hilfe des Zusammenhangs $D = -RT \ln K$ zwischen Dissoziationsenergie und Dissoziationskonstante ergibt sich für r_1

$$r_1 = \frac{K_1}{K_2} e^{-\frac{F_{12}^* - F_{11}^*}{RT}} e^{-\frac{F_{M_1} - F_{M_2}}{RT}}$$

Aus einem Vergleich dieser Beziehung mit den im Abschnitt 2 diskutierten Einflüssen geht hervor, daß durch Einbeziehung der Dissoziationskonstanten die Reaktionsfähigkeit der Endgruppen von wachsenden Ketten berücksichtigt ist, während die Reaktionsfähigkeit der Monomeren über ihre freien Energien eingeht. Damit weist diese Gleichung eine formale Ähnlichkeit mit der

von SCHWAN und PRICE¹ abgeleiteten Beziehung für die radikalische Kopolymerisation auf, bei der die Reaktionsfähigkeiten der aktiven Makromoleküle und der Monomeren auch in verschiedenen Faktoren zusammengefaßt sind.

4. Schlußbemerkung

Auf Grund von einfachen Überlegungen wurden in den Abschnitten 2 und 3 die Einflüsse der Reaktionsfähigkeit von wachsenden Makromolekülen und Mono-

meren auf die Vorgänge bei der anionischen Kopolymerisation diskutiert. Dabei wurden nur die von der chemischen Struktur herrührenden Effekte berücksichtigt und die anderen Einflüsse, wie z. B. Art des Lösungsmittels und des Katalysators, Bildung von Ionenpaaren, sterische Effekte u. a. vernachlässigt. Aus diesem Grunde stellen diese Überlegungen lediglich eine Diskussionsgrundlage und eine mögliche, einfache Form der Beschreibung von anionischen Kopolymerisationsreaktionen dar.

R. SATTELMAYER

Forschungsinstitut für Pigmente und Lacke e. V., Stuttgart

¹ T. C. SCHWAN und C. C. PRICE, *J. Polymer Sci.* 40 (1959) 457.

Stufenweise Synthese von Homologen des Äthylbenzols («gesättigte Oligostyrole»)*

Professor Heinrich Hopff gewidmet

Summary

A general method for the synthesis of homologous ethyl benzene derivatives (saturated oligostyrenes) was developed, leading to a head-tail combination. The condensation of β -bromoethyl benzene with benzyl cyanide gives in liquid ammonia with sodium amide the next higher homologous nitril. The carbonic acids were obtained by saponification and the alcohols by reduction. The tosyl derivatives result from the esterification of the alcohols with *p*-toluenesulfonic chloride. They could be converted either by reduction with lithium aluminium hydride to the hydrocarbons or by reaction with lithium bromide in acetone to the β -bromoethyl benzenes. These bromides can react again with benzyl cyanide in the same manner to the next higher nitrile derivative, and so on.

In this way gaschromatographically pure 1,3-diphenylbutane, 1,3,5-triphenyl-hexane and 1,3,5,7-tetraphenyl-octane were prepared. The next higher oligomers up to the heptanederivative could be synthesized, but they could not yet be prepared in pure state.

The four isomeric forms of the triphenyl-hexane could all be isolated. All intermediates (bromides, nitriles, carbonic acids, alcohols and tosyl-derivatives), as well as the hydrocarbons were synthesized in very good yield. Physical data characterizing the pure preparations are compiled.

Im Rahmen des Forschungsprogrammes über zwischenmolekulare Kräfte von R. SIGNER und Mitarbeitern¹ am hiesigen Institut mußten die im Titel genannten Substanzen bereitet werden. Über Oligomere anderer Struktur bzw. Zusammensetzung ist von verschiedenen Forscherkreisen gearbeitet worden².

Wir haben uns der Synthese von Oligostyrolen der allgemeinen Formel VII zugewandt, welche einer Kopf-Schwanz-Polymerisation entsprechen. Die beiden ersten

Glieder, das 1,3-Diphenylbutan³ und das 1,3,5-Triphenylhexan, sind bereits früher z. T. auf anderem Wege hergestellt worden⁴. Das Hauptproblem der Synthese lag in der Bereitung reiner und einheitlicher Endprodukte. Da die niederen Glieder flüssig sind und vom Triphenylhexan an diastereomere Racemate entstehen, war wegen der zu erwartenden Trennungsschwierigkeiten ein besonderer Syntheseweg zu wählen, welcher mindestens über ein festes, gut zu reinigendes Zwischenprodukt lief. Ferner sollte eine Trennung in die optischen Isomeren möglich sein, so daß man zu gut definierten Epimeren gelangen konnte. Weiterhin war es interessant, den Weg so zu wählen, daß auch alle Zwischenprodukte als Homologe anfielen.

Die zum Erfolg führende Synthese bestand in einer systematischen Kettenverlängerung um jeweils eine Äthylbenzoleinheit durch Ankondensation von Benzylcyanid an das Bromid des vorangehenden Polymerhomologen, gemäß dem dargestellten Formelschema auf der folgenden Seite.

Es entstanden so homologe Nitrile, Carbonsäuren, Alkohole, Tosylate, Bromide und Kohlenwasserstoffe, welche als Kohlenwasserstoffrest ein Vielfaches des Äthylbenzols enthielten (siehe die Tabellen 1 bis 6).

Die direkte Bromierung des jeweiligen Alkohols mit Phosphortribromid usw. lieferte als störende Nebenprodukte auch Phosphorsäureester, weshalb der Umweg über das Tosylat und die Finkelstein-Reaktion durch Austausch des Tosylatrestes mit Lithiumbromid eingeschaltet wurde. Durch die monotone Wiederholung der

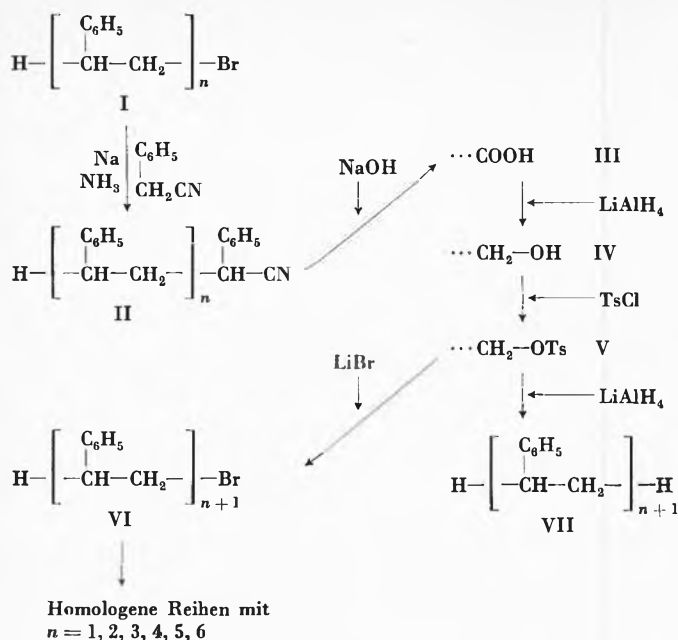
* Eingegangen am 9. Dezember 1966.

¹ R. SIGNER und Mitarbeiter, *Helv. Chim. Acta* 40 (1957) 1200, 45 (1962), 1551, 1803, 48 (1965) 1772 und *Chimia* 21 (1967) 94.

² Vgl. z. B. H. ZAHN und G. B. GLEITSMANN, *Angew. Chem.* 75 (1963) 772. Dasselbst zahlreiche Literaturhinweise.

³ R. STOERMER und H. KOOTZ, *Ber. dtsh. chem. Ges.* 61 (1928) 2335. A. MÜLLER und G. SPINOSA-STÖCKEL, *Österr. Chemiker-Ztg.* 49 (1948) 130. K. T. SERLIAN und P. H. WISE, *J. Amer. Chem. Soc.* 74 (1952) 365.

⁴ H. PINES und D. WUNDERLICH, *J. Amer. Chem. Soc.* 80 (1958) 6001. R. GERBER, Dissertation Bern 1959.



einzelnen Stufen nach jeweils einer Verlängerung der Kette um zwei C-Atome konnte wegen der analogen Eigenschaften der Zwischenprodukte die Synthese zu hoher Perfektion getrieben werden, so daß jede einzelne Stufe mit einer Ausbeute zwischen 90 und 100% verlief. So ergab z. B. die Synthese des Epimerengemisches der 2,4,6-Triphenylcapronsäure **III** ($n=2$) aus der (+)-2,4-Diphenylbuttersäure (+) **III** ($n=1$) eine Gesamtausbeute von 86% über eine Route von fünf Synthesestufen. Die heikle Nitrilstufe ergab zuerst wechselnde Ausbeuten zwischen 40 und 80%. Nach der Variante in flüssigem Ammoniak⁵ stieg sie auf durchschnittlich 65%. Nach HAUSER und BRASEN⁶ handelt es sich bei der Reaktion von α -Phenäthylbromid mit Benzylcyanid um eine Gleichgewichtsreaktion. Auf das β -Phenäthylbromid übertragen, war die Ausbeute nicht so ergiebig wie beim α -Isomeren. Erst ein sehr großer Überschuß an Benzyl-

⁵ P. G. PHILPOTT und J. A. BARLTOP, *J. Chem. Soc. (London)* 1956, 691.

⁶ C. R. HAUSER und W. R. BRASEN, *J. Amer. Chem. Soc.* 78 (1956) 494.

Tabelle 1. Äthylbenzolhomologe des Phenylacetonitrils

Nitrile	Sdp./Druck °C/Torr	n_D^{25}	10% Chlf. [α] _D ²⁰	Ausbeute %	Reinheit GC ¹ %
rac.-2,4-Diphenylbutyronitril Smp. 31-32°	128-134/0,01	1,5612	-	90,5	97
2,4,6-Triphenylcapronitril Gemisch der beiden Racemate	172-180/0,01	1,5771	-	99	98
($\alpha + \beta$)-2,4,6-Triphenylcapronitril Epimerengemisch aus (+) I ($n=1$)	172-180/0,01	1,5771	- 32,2°	97,5	98
($\gamma + \delta$)-2,4,6-Triphenylcapronitril Epimerengemisch aus (-) I ($n=1$)	172-180/0,01	-	+ 35°	-	-
2,4,6,8-Tetraphenylcaprylonitril Gemisch der Racemate	180-190/10 ⁻⁴	1,5848	-	99	-
2,4,6,8,10-Pentaphenylcaprinonitril Gemisch der Racemate	-	1,5879	-	90	-

¹ gaschromatographisch

Tabelle 2. Äthylbenzolhomologe der Phenyllessigsäure

Carbonsäuren	Smp. °C	Sdp./Druck °C/Torr	10% Chlf. [α] _D ²⁰	Ausbeute %	Reinheit GC ¹ %
rac.-2,4-Diphenylbuttersäure	74-75	-	-	98,4	100
(+)-2,4-Diphenylbuttersäure	65-66	-	+ 57°	-	100
(-)-2,4-Diphenylbuttersäure	65-66	-	- 57°	-	100
2,4,6-Triphenylcapronsäure Gemisch der zwei Racemate	118-124	204-210/0,01	-	92,3	-
($\alpha + \beta$)-2,4,6-Triphenylcapronsäure Epimerengemisch aus (+) II ($n=1$)	95-119	185-192/10 ⁻⁴	- 16°	91,5	-
($\gamma + \delta$)-2,4,6-Triphenylcapronsäure Epimerengemisch aus (-) II ($n=1$)	90-132	-	+ 18°	92,0	-
α -2,4,6-Triphenylcapronsäure	144-145	-	- 58°	-	-
β -2,4,6-Triphenylcapronsäure	98-99	-	+ 35,5°	-	-
γ -2,4,6-Triphenylcapronsäure	143,5-145	-	+ 58°	-	-
δ -2,4,6-Triphenylcapronsäure	97-99	-	- 35°	-	-
2,4,6,8-Tetraphenylcaprylsäure Gemisch der Racemate	-	210-220/10 ⁻⁴	n_D^{25} 1,5852	93	-
2,4,6,8,10-Pentaphenylcaprinsäure Gemisch der Racemate	-	-	-	-	-

¹ gaschromatographisch

Tabelle 3. Äthylbenzolhomologe des β -Phenäthylalkohols

Alkohole	Smp. °C	Sdp./Druck °C/Torr	n_D^{25}	10% Chlf. [α] _D ²⁰	Ausbeute %	Reinheit GC ¹ %
rac.-2,4-Diphenylbutanol-1	32–33	116–119/0,01	1,5682	–	97,5	99
(+)-2,4-Diphenylbutanol-1	52–53	145–146/0,1	1,5686	+ 17,5°	98,4	100
(–)-2,4-Diphenylbutanol-1	51–52	145–146/0,1	1,5686	– 17,5°	94,7	100
2,4,6-Triphenylhexanol-1	–	145–160/0,01	1,5815	–	97,5	100
Gemisch der zwei Racemate	–	–	1,5817	– 52°	98,7	–
α -2,4,6-Triphenylhexanol-1	–	–	1,5816	+ 31,4°	98,8	–
β -2,4,6-Triphenylhexanol-1	–	–	1,5816	–	–	–
γ -2,4,6-Triphenylhexanol-1	–	–	1,5816	–	–	–
δ -2,4,6-Triphenylhexanol-1	–	–	1,5816	–	–	–
2,4,6,8-Tetraphenyloctanol-1	–	181–183/10 ⁻⁴	1,5868	–	97,5	–
Gemisch der Racemate	–	–	–	–	97,5	–
2,4,6,8,10-Pentaphenyldecanol-1	–	–	–	–	97,5	–
Gemisch der Racemate	–	–	–	–	97,5	–

¹ gaschromatographisch

Tabelle 4. Äthylbenzolhomologe des Phenäthyltosylates

p-Toluolsulfonate (Tosylate)	Smp. °C	Ausbeute %
rac.-2,4-Diphenylbutyltosylat	66–67	98,0
(+)-2,4-Diphenylbutyltosylat	51–52	99,9
(–)-2,4-Diphenylbutyltosylat	51–52	100
Triphenylhexyltosylate	–	99
Gemisch der Racemate	–	99
alle vier optischen Isomere des Triphenylhexyltosylates	–	je 98–100
2,4,6,8-Tetraphenyloctyltosylate	–	95
Gemisch der Racemate	–	95
2,4,6,8,10-Pentaphenyldecyltosylate	–	82
Gemisch der Racemate	–	82

trimeren Äthylbenzole mit 94 prozentiger Ausbeute überzuführen.

Von den niederen Zwischengliedern war zuerst nur die Carbonsäurestufe kristallin. Allmählich konnten auch die Alkohole und die Tosylate kristallin erhalten werden. In der Hoffnung, die optisch aktiven Kohlenwasserstoffe kristallin zu erhalten, teils auch, um schwer trennbare Racematgemische auszuschalten, wurde für die Synthese der Glieder mit $n=2$ und $n=3$ von optisch aktivem Ausgangsmaterial ausgegangen. Und zwar wurde die bequem zugängliche 2,4-Diphenylbuttersäure in die optischen Antipoden gespalten⁷. Die Spaltung gelang mit (–)- α -Phenäthylamin wegen der günstigen Lösungsverhältnisse der diastereomeren Salze in guten

Tabelle 5. Äthylbenzolhomologe des β -Phenäthylbromides

Bromide	Smp. °C	Sdp./Druck °C/Torr	n_D^{25}	10% Chlf. [α] _D ²⁰	Ausbeute %	Reinheit GC ¹ %
rac.-1-Brom-2,4-diphenylbutan	–	126–128/0,01	1,5815	–	97,5	–
(+)-1-Brom-2,4-diphenylbutan	–	122–130/0,02	1,5812	+ 16,8°	97,1	100
(–)-1-Brom-2,4-diphenylbutan	–	122–130/0,02	1,5808	–	93	–
1-Brom-2,4,6-Triphenylhexan	–	166–170/0,01	1,5894	–	97,8	–
Gemisch der Racemate	–	166–170/0,01	1,5898	– 35°	98	–
(α)-1-Brom-2,4,6-Triphenylhexan	54–55,5	–	–	–	98	–
1-Brom-2,4,6,8-Tetraphenyloctan	108–125	–	–	–	98	–

¹ gaschromatographisch

cyanid liefert auch in vielen Ansätzen Ausbeuten an Diphenylbutter-, Triphenylcapron- und Tetraphenylcaprylsäure, die alle bei 90–98% lagen. Leider ließ sich das Diphenylbutyltosylat wegen seiner schlechten Löslichkeitsverhältnisse mit Benzylcyanid nicht direkt kondensieren. Trotz des Umweges über die Tosylatstufe war aber die Ausbeute an der Bromidstufe viel höher als jene, welche durch direkte Bromierung aus den Alkoholen mit Phosphortribromid erhalten werden konnte. Im übrigen gelang es, die Tosylate durch Hydrierung mit Lithiumaluminiumhydrid direkt in die dimeren und

Ausbeuten. Die Triphenylhexansynthese wurde mit den optischen Antipoden der Diphenylbuttersäure bis zu den vier optisch aktiven Kohlenwasserstoffen geführt (vgl. Tabelle 6).

Auf die Messungen der Drehwerte der optischen Antipoden der 1,3,5-Triphenylhexanole (Tabelle 3) und der 1,3,5-Triphenylhexane (Tabelle 6) wurde wegen unvermeidlicher Substanzverluste verzichtet. Ihr Synthese-

⁷ R. H. BAKER und S. H. JENKINS jr., *J. Amer. Chem. Soc.* 71 (1949) 3970. W. THELACKER und G. WINKLER, *Ber. dtsh. chem. Ges.* 87 (1954) 690.

Tabelle 6. Homologe des Äthylbenzols

Kohlenwasserstoffe	Sdp./Druck °C/Torr	n_D^{25}	10% Chlf. [α] $_D^{20}$	Ausbeute %	Reinheit GC ² %
rac.-1,3-Diphenylbutan (6)	68-70/0,01	1,5502	—	94	100
(+)-1,3-Diphenylbutan	68-70/0,01	1,5502	+ 15,5°	95,3	100
(-)-1,3-Diphenylbutan	68-70/0,01	1,5503	- 15,6°	92,5	100
rac.-1,3,5-Triphenylhexane (racemisches Gemisch)	115-125/0,01	1,5704	—	97,8	—
α -1,3,5-Triphenylhexan	115-125/0,01	1,5703	- 45,5°	91,5	—
β -1,3,5-Triphenylhexan	115-125/0,01	1,5704	+ 31°	96,8	100
γ -1,3,5-Triphenylhexan	115-125/0,01	1,5704	—	93,4	—
δ -1,3,5-Triphenylhexan	115-125/0,01	1,5704	—	94,2	—
1,3,5,7-Tetraphenyl-octane (racemisches Gemisch)	140-150/10 ⁻⁴	1,5792	—	92	—
1,3,5,7,9-Pentaphenyl-decan (racemisches Gemisch)	210-220/10 ⁻³	—	—	90	90
1,3,5,7,9,11-Hexaphenyl-dodecan ¹	Anteil der Verunreinigungen relativ groß, weil alle Zwischen- und End- produkte zähe bis harte glasige Sub- stanzen und noch nicht gereinigt sind				
1,3,5,7,9,11,13-Heptaphenyl-tetradecan ¹					

¹ 30- bis 35stufige Synthese; ² gaschromatographisch

und Aufarbeitungsschema entspricht zudem genau demjenigen ihrer optischen Isomeren. Die Identität der optischen Antipoden geht außerdem aus den gemessenen Drehwerten aller vier optisch aktiven 2,4,6-Triphenylcapronsäuren (Tabelle 2) hervor.

Dem Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung (Projekte 2523 und 3442) und der

Firma CIBA Aktiengesellschaft, Basel, verdanken wir die Möglichkeit zur Durchführung dieser Arbeit.

Wir danken auch unserem Laboranten, Herrn ARNOLD HAUSER, für seine ausgezeichnete experimentelle Mitarbeit.

H. SCHALTEGGER, K. MOSER, W. HUNKELER
und T. WENGER

Institut für Organische Chemie der Universität Bern

Partialdrücke verdünnter Lösungen von Tetrahydrofuran in Äthylbenzol, 1,3-Diphenylbutan und 1,3,5-Triphenylhexan*

Professor Heinrich Hopff gewidmet

Summary

The vapor pressures of mixtures of tetrahydrofuran (THF) in ethylbenzene (AB), 1,3-diphenylbutane (DB) and 1,3,5-triphenylhexane (TH) as oligomers of styrene were measured in the region of Henry's law at 25°C. The activity coefficients of THF at infinite dilution are 0.89 in AB, 0.77 in DB and 0.63 in TH. The expression $dp_{\text{THF}}/d(n_{\text{THF}}/n_M)$ (p_{THF} : partial pressure of THF, n_{THF} : moles of THF, n_M : moles of the monomer $-\text{CHC}_6\text{H}_5\text{CH}_2-$) gives 136 in AB, 234 in DB and 297 in TH. This expression seems to reach a limiting value at still higher chain lengths of the hydrocarbons.

In binären flüssigen Gemischen, in denen die eine Komponente sehr stark überwiegt, ist deren Partialdruck durch das Raoult'sche Gesetz bestimmt. Der Partialdruck ist also nur von der Häufigkeit der in kleiner Menge vorhandenen Moleküle abhängig, während ihre Molekülgröße und die Van der Waalsschen Wirkungen der Atomgruppen der beiden Molekülsorten keine Rolle spielen. Ganz anders verhält es sich mit den Partialdrücken der verdünnten Komponenten. Hier sind nach

vielen älteren Beobachtungen¹ und neuen Erfahrungen aus der Gaschromatographie^{2,3} die Van der Waalsschen Wechselwirkungen der Atomgruppen der beiden Molekülsorten mit im Spiel. Kaum untersucht ist bis heute der Einfluß des Molekulargewichtes der Komponente im Überschuß. Die vorliegende experimentelle Untersuchung liefert einen kleinen Beitrag zu dieser Frage. Es wird der Partialdruck ein und derselben flüchtigen Komponente in großer Verdünnung, gelöst in je einem Glied der Reihe Äthylbenzol (AB), 1,3-Diphenylbutan (DB) und 1,3,5-Triphenylhexan (TH), untersucht. Später sollen entsprechende Messungen mit 1,3,5,7-Tetraphenyl-octan und noch höheren Oligostyrolen angestellt

* Eingegangen am 7. Dezember 1966.

¹ LANDOLT-BÖRNSTEIN, II. Band, Teil 2a, Springer-Verlag, Berlin 1960.

² M. DUCROS, *Chromatographie en phase gazeuse*, Service de documentation et d'information technique de l'aéronautique, Paris 1963.

³ E. KOVATS, *Helv. Chim. Acta* 41 (1958) 1915, A. WEHRLI und E. KOVATS, *Helv. Chim. Acta* 42 (1959) 2709.

Tabelle 1. Brechungsindizes und Dampfdrücke des Äthylbenzols (AB), Diphenylbutans (DB) und Triphenylhexans (TH) sowie ihrer Mischungen mit Tetrahydrofuran bei $25,00 \pm 0,01^\circ$

Kohlenwasserstoff	n_D^{25} $\pm 0,0002$	x_{THF} $\pm 0,003$	P [mm] $\pm 0,05$	p_i [mm] $\pm 0,06$	p_{THF} [mm] $\pm 0,11$	k_H	$f_{0,\text{THF}}$	$\frac{d p_{\text{THF}}}{d \frac{n_{\text{THF}}}{n_M}}$
AB	1,4930	0	9,50	9,50	0	144 ± 7	$0,89 \pm 0,04$	136 ± 5
	1,4927	0,005	9,99	9,49	0,50			
	1,4915	0,026	12,73	9,25	3,48			
	1,4898	0,054	17,26	8,99	8,27			
	1,4884	0,077	19,65	8,77	10,88			
DB	1,5503	0	0,76	0,76	0	124 ± 6	$0,77 \pm 0,04$	234 ± 10
	1,5502	0,002	0,79	0,76	0,03			
	1,5494	0,015	2,51	0,75	1,76			
	1,5485	0,033	4,59	0,74	3,85			
	1,5482	0,038	5,74	0,73	5,01			
1,5468	0,064	8,56	0,71	7,85				
TH	1,5702	0	0,05	0,05	0	102 ± 5	$0,63 \pm 0,03$	297 ± 12
	1,5699	0,007	0,78	0,05	0,73			
	1,5694	0,017	1,81	0,05	1,76			
	1,5683	0,043	4,54	0,05	4,49			
	1,5668	0,075	7,43	0,05	7,38			

werden, deren Synthese in der Arbeit von H. SCHALT-EGGER und Mitarbeitern beschrieben ist, die sich ebenfalls in diesem Heft der *Chimia* befindet. Endlich soll die Untersuchung auch auf Polystyrole verschiedenen Molekulargewichtes ausgedehnt werden. Als Komponente im Unterschuß wurde vorerst nur Tetrahydrofuran untersucht, und zwar aus folgenden Gründen: Es ist in allen Kohlenwasserstoffen, die für die Mischungen vorgesehen sind, löslich und besitzt einen Brechungsindex, der von den Brechungsindizes der Oligostyrole genügend verschieden ist, um eine refraktometrische Konzentrationsbestimmung in der flüssigen Phase zu ermöglichen.

Die Ergebnisse der Untersuchung finden sich in der Tabelle 1. In der ersten Kolonne ist der Kohlenwasserstoff, in dem das Tetrahydrofuran gelöst wurde, aufgeführt. Die zweite Kolonne enthält den Brechungsindex der Kohlenwasserstoffe bzw. der Gemische mit Tetrahydrofuran, wie sie nach der Dampfdruckmessung bestimmt wurden. Aus den Brechungsindizes werden die Molenbrüche des Tetrahydrofurans x_{THF} berechnet, die in Kolonne 3 enthalten sind. Hiebei wurden folgende experimentell aus mehreren Mischungen bestimmte Inkremente benutzt: $\frac{dn_D^{25}}{dx_{\text{THF}}} = -0,0603$ für Tetrahydrofuran in Äthylbenzol, $-0,0546$ in Diphenylbutan und $-0,0453$ in Triphenylhexan. Die Kolonne 4 enthält den für jeden reinen Kohlenwasserstoff ermittelten Dampfdruck bzw. den bei jeder Mischung beobachteten Gesamtdruck P . Für diese Bestimmungen wurde das früher beschriebene Isoteniskop⁴ verwendet. Für die hochviskosen Mischungen des Diphenylbutans und des Triphenylhexans mit wenig Tetrahydrofuran wurde an der das Gemisch enthaltenden Kugel ein Glas-

rohr angeschmolzen, das während der Dampfdruckmessung zugeschmolzen war und nach der Messung zur Probeentnahme für die refraktometrische Konzentrationsbestimmung diente. Die fünfte Kolonne enthält den nach dem Raoult'schen Gesetz und dem Molenbruch berechneten Partialdruck des Kohlenwasserstoffes p_i und die sechste den gesuchten Partialdruck des Tetrahydrofurans als Differenz zwischen Gesamtdruck P und Partialdruck des Kohlenwasserstoffes.

Sämtliche Messungen der Tetrahydrofuran-Partialdrücke sind in Abb. 1 zusammengestellt. Der Druckanstieg ist im untersuchten Molenbruchbereich bei allen Kohlenwasserstoffen linear. Als Henry'sche Konstante

$$k_H = \lim_{x_{\text{THF}} \rightarrow 0} \left[\frac{p_{\text{THF}}}{x_{\text{THF}}} \right]$$

kann also die Neigung der Geraden der Abb. 1 betrachtet werden. Diese Grenzwerte k_H sind in Kolonne 7 der Tabelle 1 enthalten. Trotz der Fehlerbreite, welche hauptsächlich durch die refraktometrische Konzentrationsbestimmung bedingt ist, kann ein deutlicher Gang mit dem Molekulargewicht der Kohlenwasserstoffkomponente festgestellt werden.

Aus den k_H -Werten lassen sich nach der Beziehung

$$f_{0,\text{THF}} = \frac{k_H}{P_{0,\text{THF}}}$$

mit Hilfe des Dampfdruckes des Tetrahydrofurans, $P_{0,\text{THF}} = 162,02 \pm 0,05$ mm Hg bei 25° auch die Grenzaktivitätskoeffizienten $f_{0,\text{THF}}$ berechnen, die in Kolonne 8 der Tabelle 1 enthalten sind. Sie liegen alle unter eins und nehmen mit dem Molekulargewicht der Kohlenwasserstoffe ab. Die prozentuale Abnahme ist vom Diphenylbutan zum Triphenylhexan noch stärker als vom Äthylbenzol zum Diphenylbutan.

⁴ H. ARM, H. DAENIKER und R. SCHALLER, *Helv. Chim. Acta* 48 (1965) 1772.

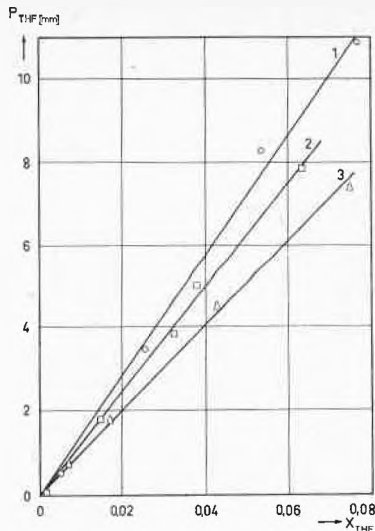


Abb. 1. Partialdruck des Tetrahydrofurans in Äthylbenzol (1), Diphenylbutan (2) und Triphenylhexan (3) als Funktion des Molenbruches x_{THF} bei 25°

Die Partialdrucke des Tetrahydrofurans können auch auf das Verhältnis der Mole Tetrahydrofuran zu Molen der Baugruppe $-\text{CHC}_6\text{H}_5\text{CH}_2-$ in den Mischungen bezogen werden. Die Grenzwerte dieser Größe

$$\frac{dp_{\text{THF}}}{d \frac{n_{\text{THF}}}{n_{\text{M}}}}$$

für unendliche Verdünnung sind in der 9. Kolonne der Tabelle 1 enthalten (n_{THF} = Mole Tetrahydrofuran und n_{M} = Mole der Monomer-Reste $-\text{CHC}_6\text{H}_5\text{CH}_2-$ in der Mischung). Diese Werte steigen mit dem Molekulargewicht des Kohlenwasserstoffes an, aber der Anstieg wird mit dem Molekulargewicht geringer. In weiteren Untersuchungen an höhermolekularen Oligostyrolen und Polystyrolfraktionen soll abgeklärt werden, ob ein Grenzwert erreicht wird.

Die Reinheiten der verwendeten Stoffe wurden gaschromatographisch bestimmt und lagen über 99,9% beim Tetrahydrofuran und Äthylbenzol und über 99,0% bei Diphenylbutan und Triphenylhexan. Das Diphenylbutan war das Racemat, das Triphenylhexan ein Gemisch zweier Racemate, wie es bei der von SCHALTEGGER beschriebenen Synthese ohne Racematspaltung der Diphenylbuttersäure anfällt.

Die Autoren sprechen der CIBA Aktiengesellschaft für finanzielle Unterstützung der Arbeit den verbindlichsten Dank aus.

R. SIGNER, H. ARM und B. SCHNYDER

Institut für Organische Chemie der Universität Bern

Röntgenkleinwinkeluntersuchungen an Lösungen eines Anthrachinonfarbstoffes*

Professor Heinrich Hopff gewidmet

Summary

In this paper a report is given about an attempt to determine the average particle mass of a vat dye in vat liquor.

During these investigations, preparative difficulties had to be overcome, since all decisive measurements had to be performed under exclusion of air-oxygen, i. e. in a nitrogen atmosphere. Due to the low mass of the particles studied—it lies by one to two orders of magnitude below that normally measurable by the X-ray small angle method—the particle scattering was very poor. The adaptation of the small angle method to this extreme demands has been reported in former papers. The decisive point is a precision of measurement exceeding by far the usual one.

The dye was studied in vat form with concentrations of 0.53%, 1.00% and 1.48%. The scattering curves showed, in their innermost portion, significant interference effects, increasing with growing dye concentration. In their outer portion they coincide satisfactorily.

From the Guinier plot, a radius of gyration of 5.3 Å is obtained. The determination of the average particle mass from absolute intensity leads to a value of about 890. Since the molecular weight of the single particle is 750, the dye is present preponderantly in the monomolecular form, in the vat.

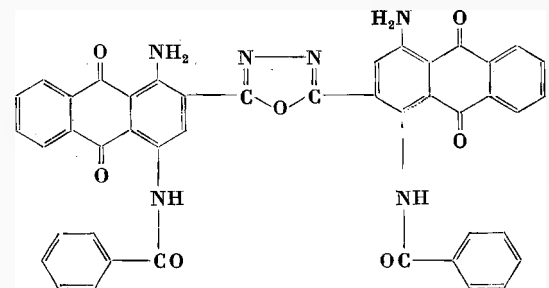
1. Einleitung

Die konventionellen Küpenfarbstoffe sind in Wasser unlösliche Pigmente, die erst durch Verküpfung d. h. Reduktion mit Natronlauge und Hydrosulfit wasserlöslich werden.

In der Literatur findet man viele Arbeiten über die chemischen und färbetechnischen Eigenschaften der Küpenfarbstoffe¹; in welcher Form sie allerdings in Küpennlösung vorliegen, ob es sich dabei um Einzelmoleküle oder Assoziate handelt, ist bisher nicht bekannt. In der vorliegenden Arbeit wird nun über den Versuch berichtet, das Assoziationsverhalten des im folgenden Abschnitt beschriebenen Anthrachinonküpenfarbstoffes mit Hilfe der Röntgenkleinwinkelmethode zu untersuchen.

2. Herstellung der Präparate

Der untersuchte Küpenfarbstoff hat die Strukturformel:



* Eingegangen am 15. Dezember 1966.

¹ J. WEGMANN, *Proc. Amer. Assoc. Textile Chem. & Color.* 51 (1962) 46; *Can. Textile J.* 23 (1962) 37.

Die Bruttozusammensetzung ist $C_{44}H_{26}N_6O_7$, das Molekulargewicht beträgt $M = 750$. Der Farbstoff stand als praktisch salzfreies Pulver zur Verfügung. Es enthielt einige Prozent Wasser, das durch Trocknen im Vakuum bei $65^\circ C$ entfernt werden konnte.

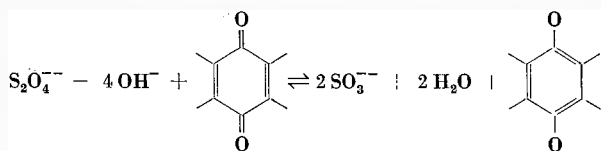
Zur Herstellung der *Küpenlösung* werden laut Vorschrift* in 80 ml Wasser unter Rühren 4 ml 32,5-prozentige Natriumhydroxydlösung eingetragen. Nun wird 1 g Farbstoff mit 10 ml Wasser aufgeschlämmt, mit weiteren 10 ml Wasser in die auf $50^\circ C$ erwärmte, verdünnte Lauge gespült und dieser Dispersion des Farbstoffes noch 4 g Natriumdithionit zugefügt. Verschießt man den Kolben sofort nach dem Hinzufügen des Natriumdithionits – seine Größe ist so gewählt, daß nur ein sehr kleines Luftvolumen verbleibt –, so kann die Bildung einer unlöslichen Farbstoffhaut völlig vermieden werden, und man erhält nach wenigen Minuten eine klare tiefrote Lösung.

Die Küpenlösung ist außerordentlich sauerstoffempfindlich; kleine Luftmengen führen den Farbstoff wieder in die oxydierte unlösliche Form über. Das muß auf jeden Fall verhindert werden, weil durch das Ausfallen von Farbstoff naturgemäß die Konzentration der Lösung verfälscht würde.

Für die röntgenographische Untersuchung ist es notwendig, die Küpenlösung in eine Mark-Kapillare von etwa 1 mm Durchmesser einzufüllen. Diese Operation muß in nahezu reiner Stickstoffatmosphäre vorgenommen werden, weil der Farbstoff sonst durch den Luftsauerstoff zurückoxydiert wird und ausfällt. Die kleine Farbstoffhaut, die sich in der Kapillare trotzdem bildet, löst sich nach dem Verschließen der Kapillare wieder auf.

Es wurden ferner Versuche durchgeführt, die Farbstoffkonzentrationen, die nach der oben erwähnten Verküpfungsvorschrift etwa 0,9% beträgt, zu erhöhen, um einen besseren Streueffekt zu erzielen. Es gelang, ohne den Gehalt an Natronlauge und Natriumdithionit zu vergrößern, eine 1,5-prozentige Lösung herzustellen. Bei einer weiteren Erhöhung des Farbstoffgehaltes ging der Farbstoff nicht mehr vollständig in Lösung.

Um die Streukurve des Farbstoffes zu erhalten, muß die Streuung von Kapillare und Lösungsmittel eliminiert werden. Zu diesem Zweck wird die gleiche Kapillare mit reinem Lösungsmittel gefüllt und die Streuung dieses Blindpräparates von der Präparatstreuung subtrahiert. Dabei ist der folgende Umstand zu beachten. Die Lösung, in welche der zu verküpfende Farbstoff eingebracht wird, enthält 32,5 mMol NaOH und 23,0 mMol $Na_2S_2O_4$ auf 100 ml H_2O . In der Küpe wird nun der Farbstoff durch das Natriumdithionit nach folgendem Reaktionsschema reduziert:



Um die neben dem Farbstoff wirklich vorhandene Küpenblindlösung zu ermitteln, muß man daher unter Berücksichtigung des obigen Reaktionsschemas für jede vermessene Farbstoffkonzentration den Gehalt der Küpenblindlösung an $Na_2S_2O_4$, Na_2SO_3 und NaOH ermitteln.

Eine vergleichende Untersuchung des Streuverhaltens der Ausgangsblindlösung und der bei Annahme einer mittleren Farbstoffkonzentration unter Bedachtnahme auf die Verminderung des Dithionitgehaltes hergestellten Blindlösung zeigte jedoch, daß beide Streukurven innerhalb der Fehlergrenzen identisch sind, so daß es nicht nötig war, für jede Farbstoffkonzentration eine eigene Blindlösung anzusetzen.

* Angabe der Ciba AG, Basel.

3. Hinweise auf die experimentelle Methodik

Da die untersuchten Farbstoffteilchen ($M = 750$) um mehr als eine Größenordnung kleiner sind als die in der Regel mit der Röntgenkleinwinkelmethode untersuchten Moleküle und die Streuintensität proportional mit dem Molekulargewicht absinkt, wurden an die Meßgenauigkeit extrem hohe Anforderungen gestellt. Da die Streuung des Lösungsmittels, die von der der Lösung zur Bestimmung der eigentlichen Streuung der Farbstoffteilchen subtrahiert werden muß, verhältnismäßig stark ist, ergeben sich Differenzen, die sehr viel kleiner sind als die beiden experimentellen voneinander zu subtrahierenden Größen, was eine weitere Erschwerung darstellt. In vorangegangenen Untersuchungen an zwei Azofarbstoffen konnte gezeigt werden^{2,3}, daß sich die methodischen Schwierigkeiten überwinden lassen. Dort sind die experimentellen Maßnahmen ausführlich dargestellt, so daß wir uns hier mit kurzen Hinweisen begnügen können.

Unbedingt erforderliche Voraussetzungen für die Erzielung ausreichend genauer Ergebnisse war vor allem ein auf Temperaturkonstanz und konstante relative Feuchtigkeit konditionierter Raum, sowie eine beststabilisierte Röntgenanlage.

Die Strahlung lieferte eine Röntgenröhre mit Kupferanode. Die Messung der Streuintensität erfolgte mittels eines Proportionalzählrohres, die Monochromatisierung besorgte ein entsprechend eingestellter Impulshöhendiskriminator. Die verwendete Kamera⁴ und das Schrittschaltwerk⁵ sind in unserem Arbeitskreis entwickelt worden.

Orientierende Messungen an den Küpenlösungen zeigten, daß alle Streukurven bei kleinen Winkeln einen starken, durch Interferenzeffekte bedingten Abfall aufweisen. Da die Innenteile der Streukurven durch diese ausgeprägten Interferenzeffekte für die Auswertung ohnehin nicht verwendet werden können, verzichteten wir auf eine große Auflösung und arbeiteten mit einem Eintrittsspalt von 0,25 mm und einem Zählrohrspalt von $1,2 \times 12$ mm. Bei jedem Meßpunkt wurden mindestens 10^5 Impulse gezählt, um den mittleren statistischen Fehler klein (d. i. 0,3%) zu halten.

4. Meßergebnisse

a) Erläuterung der graphischen Darstellungen

Der Farbstoff wurde in verküpter Form bei Konzentrationen c [g/100 ml] = 0,53%, 1,00% und 1,48% untersucht. Abb. 1 zeigt die experimentellen Streukurven dieser Reihe sowie die zugehörige Blindstreckurve.

Es sei auf die aus Abb. 1 ersichtlichen geringen Intensitätsunterschiede zwischen Blind- und Präparatstreuungen besonders hingewiesen. Man erkennt unmittelbar, daß hier nur eine extrem hohe Meßgenauigkeit weiterhilft; beträgt doch die Differenz größenordnungsmäßig nur 5 bis 10% des Streueffektes.

² O. KRATKY, H. LEDWINKA und I. PILZ, *Mh. Chem.* 97 (1966) 922.

³ O. KRATKY, H. LEDWINKA und I. PILZ, *Ber. Bunsenges. physik. Chem.*, 70 (1966) 254.

⁴ O. KRATKY, *Z. Elektrochem.* 58 (1954) 49; *Naturwiss.* 42 (1955) 237; *Z. Elektrochem.* 62 (1958) 66; O. KRATKY und Z. SKALA, *Z. Elektrochem.* 62 (1958) 73.

⁵ CH. KRATKY und O. KRATKY, *Z. Instrumentenkde.* 72 (1964) 302; H. LEOPOLD, *Elektronik* 14 (1965) 359.

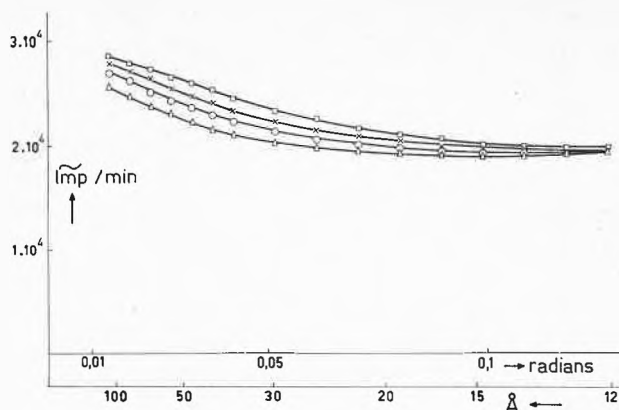


Abb. 1. Direkt gemessene Intensitätswerte des Lösungsmittels (Δ) und der Lösungen; \circ = 0,53%, \times = 1,00%, \square = 1,48% Farbstoff

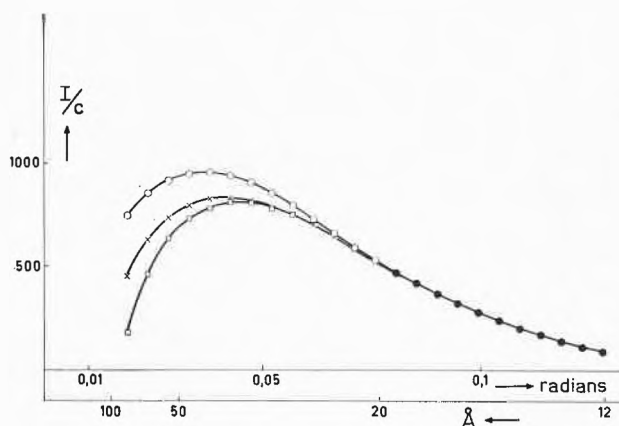


Abb. 2. Entschmierte, auf die Farbstoffkonzentration 1 normierte Streukurven; \circ = 0,53%, \times = 1,00%, \square = 1,48% Farbstoff

In Abb. 2 sind die nach Subtraktion der Blindstreuung erhaltenen und entschmierten Streukurven dargestellt. Die Streuintensitäten wurden dabei zur besseren Übersicht auf die Farbstoffkonzentration 1 normiert, d. h. die $\frac{I}{c}$ -Kurven aufgetragen. Im Außenteil stimmen die Kurven innerhalb der Meßgenauigkeit überein, im Innenteil erkennt man deutlich den ausgeprägten Interferenzeffekt, der, wie zu erwarten, mit steigender Konzentration der Farbstofflösung zunimmt.

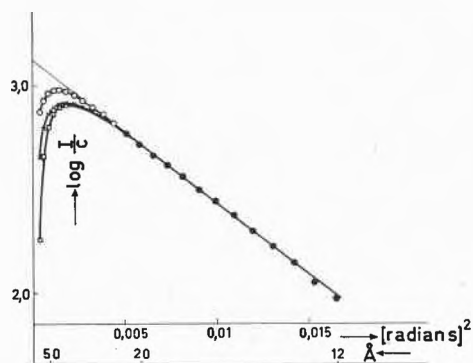


Abb. 3. Guiniersche Auftragung der Streukurven; \circ = 0,53%, \times = 1,00%, \square = 1,48% Farbstoff

Abb. 3 zeigt die Guinier-Auftragung (d. h. die Auftragung von $\log I/c$ gegen $[\text{radians}]^2$) der in Abb. 2 in natürlicher Auftragung wiedergegebenen Streukurven. Bei der niedrigsten Farbstoffkonzentration von 0,53% ist der Guinier-Bereich der Streukurve trotz der Interferenzeffekte, die sich nur im innersten Teil auswirken, groß genug, um aus der Neigung der Guinier-Geraden den Streumassenradius der Farbstoffteilchen und durch Extrapolation der Guinier-Geraden die Streuintensität beim Winkel null, die zur Bestimmung des Molekulargewichtes dient, zu ermitteln.

b) Streumassenradius

Der Streumassenradius R wurde nach der bekannten Guinierschen⁶ Beziehung

$$R = 0,644 \cdot a \sqrt{\text{tg } \alpha} \quad (1)$$

ermittelt; $\text{tg } \alpha$ bedeutet die Neigungstangente des geradlinigen Bereichs in der Guinier-Auftragung; der Abstand zwischen Präparat und Registrierebene betrug bei allen Messungen $a = 20,8$ cm. Wir finden dann:

$$R = 5,3 \text{ \AA}.$$

c) Teilchengewicht und Assoziationsgrad

Das Teilchengewicht der streuenden Partikel läßt sich nach der Beziehung

$$M = 2,1 \cdot 10^3 \left(\frac{I}{c} \right)_0 \cdot \frac{a^2}{P_0 \cdot D \cdot (z_1 - \bar{v}_1 \cdot \rho_2)^2} \quad (2)$$

errechnen⁷.

Darin bedeuten:

- P_0 = Energie pro 1 cm Länge des Primärstrahles in der Registrierebene
- D = Präparatdicke in cm
- c = Konzentration in g/100 ml Lösung
- z_1 = Elektronenmole pro 1 g gelöster Substanz
- ρ_2 = Elektronendichte des Lösungsmittels
- \bar{v}_1 = partielles spezifisches Volumen der gelösten Substanz (siehe Abschnitt 4d)
- $\left(\frac{I}{c} \right)_0$ = die auf den Streuwinkel null extrapolierte auf $c = 1$ normierte Streuintensität (siehe Abb. 3).

Die angeführten Größen haben folgende Zahlenwerte:

$$\begin{aligned} P_0 &= 4,40 \cdot 10^8 & \bar{v}_1 &= 0,62 \\ D &= 0,109 \text{ cm} & \rho_2 &= 0,565 \\ z_1 &= 0,517 & \left(\frac{I}{c} \right)_0 &= 1320 \end{aligned}$$

Die Primärintensität P_0 wurde mittels eines Lupolenstandardpräparates⁸ bestimmt, das nach der in unserem Arbeitskreis entwickelten «Rotatormethode»⁹ geeicht worden war. Auf zusammenfassende Darstellungen der

⁶ A. GUINIER, *C.R. Acad. Sci.* 204 (1937) 1115; *Ann. Physique* 12 (1939) 161.

⁷ O. KRATKY, G. POROD und L. KAHOVEC, *Z. Elektrochem.* 55 (1951) 53.

⁸ O. KRATKY, I. PILZ und P. J. SCHMITZ, *J. Colloid Sci.* 21 (1966) 24.

⁹ O. KRATKY und H. WAWRA, *Mh. Chem.* 94 (1963) 981.

experimentellen Methode und Theorie der Absolutmessung sei besonders verwiesen¹⁰.

Nach Gl. (2) errechnet sich ein mittleres Teilchengewicht von

$$M = 890.$$

Da das Molekulargewicht des Einzelteilchens 750 beträgt, ist der mittlere Assoziationsgrad f bei den gewählten Bedingungen (Farbstoffkonzentration von 0,5 bis 1,5% und 21 °C)

$$f \approx 1,2,$$

d. h. daß der Küpenfarbstoff in Küpenlösung überwiegend monomolekular vorliegt; dieser Befund stimmt auch mit dem kleinen Streumassenradius gut überein.

Da Röntgenkleinwinkelmessungen an so kleinen Partikeln, wie a. a. O.^{2,3} bereits ausführlich dargelegt wurde, mit größeren Ungenauigkeiten behaftet sind als entsprechende Untersuchungen an größere Teilchen, wird auf eine genauere Auswertung der Streukurve und eine Formbestimmung verzichtet.

d) Partielles spezifisches Volumen

Abschließend sei erwähnt, daß die Bestimmung des partiellen spezifischen Volumens \bar{v}_1 des Küpenfarbstoffes erhebliche Schwierigkeiten bereitete.

Aus Beziehung (2) ist zu ersehen, daß es sehr wichtig ist, das partielle spezifische Volumen sehr genau zu kennen. Ein fehlerhafter \bar{v}_1 -Wert kann zu einem stark verfälschten Teilchengewicht führen, da der Fehler in dem Faktor $(z_1 - \bar{v}_1 \cdot \rho_2)^2$ vervielfacht wird. Der übliche Weg der \bar{v}_1 -Bestimmung, nämlich Dichtemessungen an der Lösung und am Lösungsmittel, sind bei den Küpenfarbstoffen mit Hilfe der üblichen Meßpipette sehr schwierig durchführbar, da sich an der Oberfläche der Küpenlösung durch den Luftsauerstoff sofort eine Farbstoffhaut bildet, die einerseits Konzentrationsfehler verursacht und andererseits die feine Kapillare der Pipette sofort verstopft.

Wesentlich befriedigender und gut reproduzierbar war das Verfahren der Dichtebestimmung mittels einer auf der Mikrowaage befestigten Westphalschen Waage in Stickstoffatmosphäre.

Der Ciba AG sagen wir für die Anregung zu dieser Untersuchung und ihre Unterstützung sowie die Überlassung der gereinigten Präparate unseren verbindlichsten Dank.

Der Österreichische Forschungsrat hat die Untersuchung durch Überlassung von apparativen Hilfsmitteln in dankenswerter Weise maßgeblich unterstützt.

O. KRATKY, I. PILZ und H. LEDWINKA

Institut für physikalische Chemie der Universität Graz

¹⁰ O. KRATKY, *Z. anal. Chem.* 201 (1964) 161; O. KRATKY, *Progr. Biophys.* 13 (1963) 105.