

## KURZE MITTEILUNGEN

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

## Der Einfluß von Chlorid- und Bromidionen auf die Bildung und das Kristallwachstum von Silberjodid

### Summary

(The influence of chloride- and bromide ions on the formation and the crystal growth of silver iodide).

Chloride- and bromide ions were found to have a strong effect on the formation and the crystal growth of silver iodide. Suspensions of AgJ with an excess of iodide were prepared in gelatin solution with and without additional chloride and bromide. The physical ripening of the silver iodide was measured by nephelometry. Under the given experimental conditions, the absence of chloride and/or bromide results in a nearly complete inhibition of crystal growth. In the presence of small concentrations of these ions during the formation the silver iodide quickly grows to form well developed crystal plates. The actual state of growth after (about) forty minutes of ripening at 77°C is shown by electron micrographs. The influence of chloride and bromide ions on silver iodide described here is of interest for controlling the precipitation phase of high-speed silverbromidejodide in photographic emulsions.

### 1. Einleitung

Die Entstehung von Silberchlorid in wäßriger Lösung und der sich anschließende Wachstumsprozeß (Ostwald-Reifung) werden in Gegenwart von Gelatine in charakteristischer Weise beeinflusst. Der Zusammenhang läßt sich mit Hilfe nephelometrischer Untersuchungen studieren. Dabei wird die Trübungsänderung der Silberchloridsuspension nach beendeter Fällung unter exakt festgelegten Arbeitsbedingungen verfolgt und die Trübung in Abhängigkeit von der Reifdauer graphisch aufgezeichnet. Der Trübungsverlauf gibt Aufschluß über die Reifeigenschaften der verwendeten Gelatine.

Zur Vervollständigung der Gelatinecharakterisierung ist es notwendig, die Reifabhängigkeit nicht nur für eine, sondern gleichzeitig für mehrere Gelatinekonzentrationen zu untersuchen. Zu diesem Zwecke ist die Ausdehnung des Prüfbereiches von 0,5 bis 10% Gelatine und von 1 bis 32 Minuten Reifdauer empfohlen worden. Diese Erweiterung des ursprünglichen Trübungstestes von A. STEIGMANN hat sich in der Folge gut bewährt<sup>1,2</sup>.

Die Erfahrung lehrt, daß die Verschiedenheit im Verhalten von Photogelatinen weniger auf Unterschieden des kollagenähnlichen Proteins (Grundgelatine) beruht, als vielmehr auf der Anwesenheit emulsionstechnisch wichtiger Begleitsubstanzen, wie z. B. Schwefelsensibilisatoren und Hemmkörper<sup>3</sup>.

Die Mehrzahl der Methoden zur Gelatinecharakterisierung beschränkt sich daher im wesentlichen auf die Untersuchung der Wirkung dieser Begleitstoffe.

In der Fachliteratur findet sich eine Reihe von Vorschlägen, welche der Ausführung des sogenannten Trübungstestes Silberbromid- bzw. Silberbromidjodid-Suspensionen an Stelle von Silberchlorid zugrunde legen<sup>4,5,6</sup>.

### 2. Der Silberjodid-Trübungstest

Der versuchsweise Austausch des Silberchlorides durch Silberjodid in meinem Laboratorium führte zu völlig überraschenden Ergebnissen. Statt der üblicherweise verwendeten Natrium-Cadmiumchlorid-Lösung gelangte eine solche von Kaliumjodid (mit äquivalenter Halogenidkonzentration) zur Anwendung.

Die mit dem neuen System erhaltenen Trübungsdiagramme haben ein völlig verändertes Aussehen. Wenn einerseits diese Tatsache auch den Erwartungen entsprach, so verwirrten andererseits im Anfang die völlig zusammenhanglos erscheinenden Trübungscharakteristiken.

Es fiel auf, daß ähnliche Gelatinetypen zum Teil völlig unähnliche Trübungsdiagramme, und daß unähnliche Gelatinetypen bisweilen ähnliche Trübungsdiagramme ergaben. Ein solches Verhalten ließ sich nur damit erklären, daß die charakteristischen Unterschiede in den Kurvenbildern beim Silberjodid-Test weder durch die Art und Menge der die Gelatine begleitenden Schwefelsensibilisatoren und Hemmkörper, noch durch die Verschiedenheit der Grundgelatine verursacht werden, wie dies bei AgCl-Suspensionen der Fall ist. Die beobachteten Unterschiede wiesen also auf die Mitwirkung einer weiteren Begleitsubstanz der Gelatine hin, welche bisher auf die Trübungsmessung überhaupt keinen oder nur einen geringfügigen Einfluß ausgeübt hatte. Den erwähnten Silberjodid-Prüfemulsionen liegen folgende Versuchsbedingungen zugrunde.

[AgJ]	= 0,013 n
[J <sub>Überschuß</sub> ]	= 0,034 n
[Gelatine]	= 0,5 ... 10% G/V (variiert)
Reifdauer	= 1, 2, 4, 8, 16 und 32 Minuten
Temperatur	= 77°C

<sup>4</sup> V. V. JONES, *Z. wiss. Phot.* 50, 1 (1955) 138–50.

<sup>5</sup> A. STEIGMANN, *Sci. & Ind. Phot.* [2] 35 (1964) 154.

<sup>6</sup> *Berichte der Internationalen Arbeitsgemeinschaft (IAG) zum Studium der Hemmkörper in Photogelatinen*. Unveröffentlichte Arbeiten (1965–1967).

<sup>1</sup> H. AMMANN-BRASS, *Kolloid-Z.* 110 (1948) 105–25 und 161–75.

<sup>2</sup> H. AMMANN-BRASS, *Sci. & Ind. Phot.* [2] 19 (1948) 401–18.

<sup>3</sup> J. POURADIER, in C. E. K. MEES and T. H. JAMES, *The Theory of the Photographic Process*, 3rd Edition (1966) S. 60.

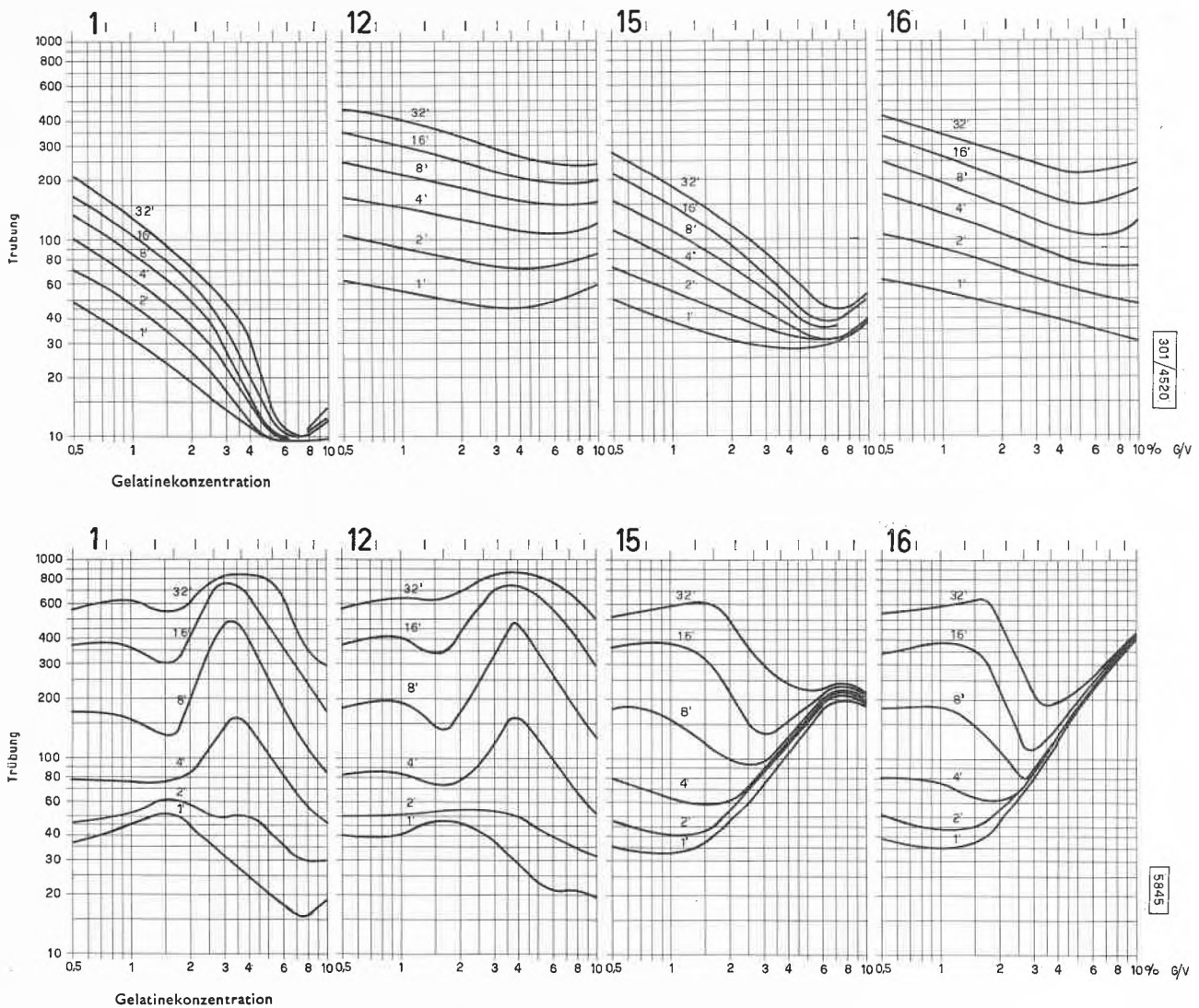


Abb. 1. Silberchlorid- und Silberjodid-Trübungstest

Obere Reihe: Silberchlorid (standard) test  
 Untere Reihe: Silberjodidtest

Gelatinen:

Nr. 1: DGF 5294 (IAG)  
 Nr. 12: PB 2 (IAG)  
 Nr. 15: St 2766 (IAG)  
 Nr. 16: St 2768 (IAG)

Chloridgehalt\*

0,69%  
 0,51%  
 0,04%  
 0,02%

\* Ausgedrückt in NaCl bezogen auf Gelatine.

Die Fällung des Silberjodids erfolgt durch raschen Ein-  
 giß des Silbernitrate (Konzentration 0,1 n) in die  
 Wasser-Gelatine-Kaliumjodid-Lösung. Die Arbeitstech-  
 nik stimmt in allen Punkten mit der AgCl-Standard-  
 methode des Verfassers überein<sup>1, 2</sup>.

Abb. 1 gibt die Trübungsdiagramme von vier Gela-  
 tinemustern\* wieder, die sowohl mit dem Silberchlorid-  
 test des Verfassers (Standardausführung), als auch mit  
 dem parallel hierzu ausgeführten Silberjodidtest erhalten  
 wurden.

\* Die untersuchten Gelatinemuster verdanken wir der Internati-  
 onalen Arbeitsgemeinschaft (IAG) zum Studium von Photogelatinen.

Die Gelatinemuster Nr. 1 und Nr. 15 besitzen ein  
 extrem hohes Hemmvermögen. Nr. 12 und Nr. 16 sind  
 verhältnismäßig wenig gehemmt.

Die obere Reihe der Abbildung (Silberchlorid-Trü-  
 bungstest) kennzeichnet das Reifverhalten der unter-  
 suchten Gelatinen. Die untere Reihe zeigt die Trübungs-  
 diagramme derselben Gelatinemuster, jedoch mit Silber-  
 jodid statt Silberchlorid. Das Ergebnis ist überraschend.  
 Nr. 1 und Nr. 15 lassen entsprechend ihrem Reifcharak-  
 ter ein ähnliches Kurvenbild erwarten. Dies trifft jedoch  
 keineswegs zu. In der unteren Abbildungsreihe zeigen  
 Nr. 1 und Nr. 12 eine große Ähnlichkeit der Trübungs-

diagramme, ohne daß der Gelatinetypus der beiden Muster auch nur annähernd derselbe wäre. Dagegen zeigen Nr. 15 und Nr. 16, trotz der enormen Verschiedenheit in den Reifeigenschaften, Kurvenbilder des gleichen Typus.

Es konnte experimentell nachgewiesen werden, daß die *Trübungscharakteristik der unteren Abbildungsreihe weitgehend durch den Chloridgehalt der Gelatine bestimmt* wird.

Die Muster Nr. 1 und Nr. 12 weisen größenordnungsmäßig denselben Chloridgehalt auf (je etwa 0,6%), ebenso Nr. 15 und Nr. 16 (je etwa 0,03%).

Durch Entsalzen der Gelatinen einerseits oder durch entsprechenden Natriumchlorid-Zusatz zu ursprünglich salzarmen Gelatinen andererseits wird obenstehende Interpretation der Trübungsbeeinflussung bestätigt.

### 3. Nephelometrischer Nachweis des Einflusses von Natriumchlorid auf die Bildung und das Kornwachstum von Silberjodid

Die Abhängigkeit der Fällung und des Kornwachstums von Silberjodid vom *Natriumchloridgehalt* der Gelatine gelangt in Abb. 2 zur Darstellung.

Acht Silberjodid-Emulsionsansätze mit

$$\begin{aligned} [\text{AgJ}] &= 0,013 \text{ n} \\ [\text{J}^- \text{Überschuß}] &= 0,034 \text{ n} \\ \text{und } [\text{Gelatine}] &= 5,3\% \end{aligned}$$

wurden mit *verschiedenen NaCl-Zusätzen* gefällt und physikalisch gereift. Als Gelatine diente in allen Fällen das praktisch chloridfreie Muster St 2768 (IAG), mit unveränderter Konzentration von 5,3% G/V. Die Trübung wurde nach 1, 2, 4, 8, 16 und 32 Minuten gemessen und in Abhängigkeit von der zugesetzten Natriumchloridmenge graphisch aufgetragen.

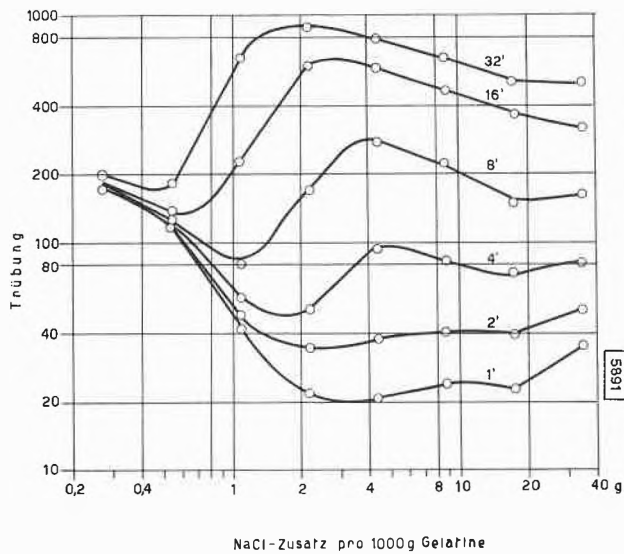


Abb. 2. Einfluß des Natriumchloridgehaltes der Gelatine auf die Fällung und das Kornwachstum von Silberjodid

Ein fast identisches Kurvenbild wie in Abb. 2 wird mit äquivalenten Mengen von *Kaliumbromid* an Stelle von Natriumchlorid erhalten.

Die beobachtete Wirkung auf die Fällung und physikalische Reifung von Silberjodid durch geringe Mengen von Natriumchlorid bzw. Kaliumbromid ist technologisch von grundsätzlicher Bedeutung für die Herstellung von Silberbromidjodidemulsionen hoher Empfindlichkeit. Bei diesen übernimmt das *Kaliumbromid* die wichtige Rolle der Fällungsbeeinflussung.

### 4. Elektronenmikroskopische Untersuchung des Natriumchlorideinflusses auf das Kristallwachstum von Silberjodid

Um den beschriebenen NaCl-Effekt bei der Gelatineuntersuchung mit Silberjodid-Suspensionen zu veranschaulichen, wurde folgendes Experiment durchgeführt:

Mit derselben, praktisch NaCl-freier Gelatine St 2768 (IAG) wurden zwei Silberjodid-Emulsionsansätze A und B ausgeführt. Die beiden Emulsionen unterscheiden sich ausschließlich im Natriumchloridgehalt. Rezept A ist ohne NaCl-Zusatz, Rezept B dagegen mit einem sehr kleinen NaCl-Zusatz vorgesehen.

Die *Zusammensetzung* der beiden Vergleichsansätze geht aus Tabelle 1 hervor.

Tabelle 1

	Rezept A		Rezept B	
	Gew./Vol.	Millimol	Gew./Vol.	Millimol
I. H <sub>2</sub> O demin.	780 ml		779 ml	
Gelatine	53 g		53 g	
1,0 n NaCl	—	0	1,3 ml	1,3
1,0 n KJ	47,2 ml	47,2	47,2 ml	47,2
Vol. I~	867 ml		867 ml	
II. H <sub>2</sub> O demin.	120 ml		120 ml	
1,0 n AgNO <sub>3</sub>	13,3 ml	13,3	13,3 ml	13,3
Vol. II~	133 ml		133 ml	
Gesamtvolumen	1000 ml		1000 ml	

Den beiden Ansätzen A und B sind nachstehende Merkmale gemeinsam:

#### Endkonzentration

$$\begin{aligned} [\text{AgJ}] &= 0,013 \text{ n} \\ [\text{J}^- \text{Überschuß}] &= 0,034 \text{ n} \\ [\text{Gelatine}] &= 5,3\% \text{ G/V} \end{aligned}$$

Dagegen beträgt die NaCl-Zusatz-Endkonzentration:

	<i>Rezept A</i>	<i>Rezept B</i>
[NaCl]	0	0,0013 n

Der gewählte NaCl-Zusatz in Emulsion B entspricht einem Chloridgehalt der Gelatine von 0,15%.

G. RUSSELL<sup>7</sup> gibt den NaCl-Gehalt in Photogelatinen mit 0,15 bis 1,2% an. Es sind jedoch manche Fälle be-

<sup>7</sup> G. RUSSELL, *J. Photogr. Sci.* 15 (1967) 157.

kannt, in welchen dieser Konzentrationsbereich unter- bzw. überschritten wird. Der Verlauf der physikalischen Reifung wird durch Nephelometrie verfolgt. Abb. 3 orientiert über den unerwartet großen Einfluß des Natriumchlorides auf die Kornbildung und das Kornwachstum.

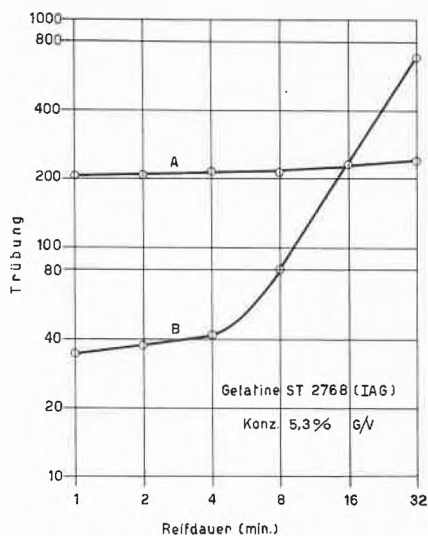


Abb. 3. Trübungsänderung während der physikalischen Reifung der Emulsionen A und B

Das Diagramm läßt voraussehen, daß die nach beendeter Reifung vorliegenden Silberjodid-Körner in Emulsion A und in Emulsion B sich in charakteristischer Weise unterscheiden müssen. Es zeigt, daß Emulsion A (ohne NaCl-Zusatz) von 1 bis 32 Minuten einen kaum merklichen Trübungsanstieg aufweist. Das bedeutet, daß die physikalische Reifung in diesem Falle fast vollständig unterbunden ist.

Emulsion B weist kurz nach der Fällung ein kleineres Silberjodid-Korn auf als Emulsion A. Emulsion B ist jedoch im Gegensatz zu Emulsion A stark wachstumsfähig. Die Wachstumsgeschwindigkeit erreicht ihr Maximum zwischen der vierten und zweiunddreißigsten Reifeminute.

Die elektronenmikroskopische Untersuchung der beiden Emulsionen A und B nach mehr als 32 Minuten Reifdauer bestätigte die Erwartungen in vollem Umfang.

Abb. 4 zeigt die elektronenmikroskopische Aufnahme der Körner von Emulsion A (ohne NaCl-Zusatz), welche auf Grund des Trübungsdiagramms nach beendeter Fällung in der physikalischen Reifung behindert sind. Die Körner dieser Emulsion neigen offenbar zur Agglomeration. Der Durchmesser der größten, überwiegend unscharf begrenzten und rundlich erscheinenden Silberjodid-Kristalle beträgt um  $0,1 \mu$ .

Abb. 5 entspricht der Versuchsemulsion B. Im Gegensatz zum vorherigen Beispiel sind die Kristallflächen hier scharf begrenzt. Die Tafelform herrscht vor. Die Silberjodid-Kristalle sind das Ergebnis eines sich rasch vollziehenden Wachstumsprozesses, wie er auf Grund der Trübungskurve B in Abb. 3 vorausszusehen ist. Der

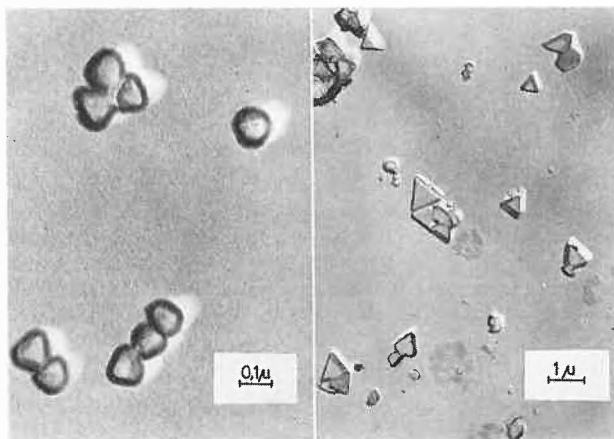


Abb. 4. Emulsion A

Abb. 5. Emulsion B

Elektronenmikroskopische Aufnahmen der Emulsionen nach etwa 40 Minuten Reifdauer

Durchmesser der größten Kristalle in Emulsion B beträgt rund  $1 \mu$ .

Der Vergleich der Silberjodid-Körner aus den Emulsionen A und B veranschaulicht das unerwartete Ausmaß des Chlorideinflusses auf die Silberjodidbildung und -reifung.

Die Resultate sind um so überraschender, als das Verhältnis der Jodidionen- zur Chloridionen-Konzentration in der Emulsion B vor Fällbeginn  $36,5 : 1$  und nach beendeter Fällung immer noch  $26 : 1$  beträgt.

Das für die Silberchloridbildung erforderliche Löslichkeitsprodukt ( $1,1 \cdot 10^{-10}$ ) wird unter den gewählten Versuchsbedingungen bei weitem nicht erreicht. Außerdem unterscheiden sich die Löslichkeitsprodukte für Silberjodid und für Silberchlorid um den Faktor  $10^6$ !

Silberhalogenid	Löslichkeitsprodukt <sup>8</sup> (Raumtemperatur)
AgCl	$1,1 \cdot 10^{-10}$
AgJ	$1 \cdot 10^{-16}$

Die Resultate der obenstehenden Untersuchungen erbringen den Beweis, daß sich sowohl die Bildung, als auch das Kristallwachstum von Silberjodid in einer photographischen Emulsion durch Änderung der Chlorid- bzw. der Bromidkonzentration in der Entstehungsphase innerhalb weiter Grenzen steuern läßt.

Herrn Prof. Dr. E. SCHUMACHER, Forschungs-Direktor der Ciba-Photochemie AG, spreche ich den besten Dank aus für das Entgegenkommen, die elektronenmikroskopischen Aufnahmen der Silberjodidemulsionen in den Laboratorien in Marly (Fribourg) ausführen zu lassen.

Von HANS AMMANN-BRASS

Laboratorium für photographisch-chemische  
Technologie, Fribourg/Schweiz

<sup>8</sup> I. M. KOLTHOFF and E. B. SANDELL, *Textbook of Quantitative Inorganic Analysis*, 3rd Edition (1952) S. 58.

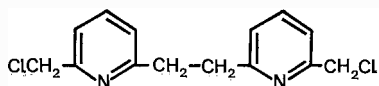
## Makrozyklen mit 2,6-überbrückten Pyridinringen\*

### Summary

Cyclisation of 1,2-di-(6'-chloromethyl-2'-pyridyl)-ethane by means of sodium and tetraphenylethylene in tetrahydrofuran led to 2,6-bridged pyridinophanes. The macrocyclic [2.2.2.2]-(2,6)pyridinophane and [2.2.2.2.2.2]-(2,6)pyridinophane were isolated in pure state. The structure of these new heterocyclic ring systems was confirmed by NMR and mass spectra analyses.

Im Jahre 1957 haben BIEMANN *et al.* das im natürlichen Moschus vorkommende Muscopyridin<sup>1</sup> als erstes 2,6-überbrücktes Pyridinderivat in einer vielstufigen Synthese aufgebaut. In der Folgezeit sind neben diesem Verbindungstypus der [10]-(2,6)Pyridinophane nur zwei Ringsysteme mit einer solchen Überbrückung bekannt geworden: [2.2]-(2,6)Pyridinophan<sup>2</sup> und 1,10-Dithia-8-aza[2.2]metacyclophan<sup>3</sup>.

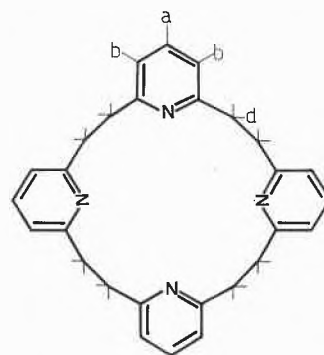
Wir haben uns im Zusammenhang mit der Synthese neuartiger Ringsysteme<sup>4</sup> für die Reihe der [2.2. ...]-(2,6)Pyridinophane interessiert. In Anlehnung an unsere Arbeiten über große Ringe der [2.2. ...]Metacyclophan<sup>5</sup>-, [2.2. ...]-(3,5)Pyridinophan<sup>6</sup>- und [2.2. ...]-(2,7)Phenanthrenophanreihe<sup>7</sup> wurde die Wurtzreaktion mit 1,2-Di-(6'-chlormethyl-2'-pyridyl)-äthan (I) näher untersucht. Beim Arbeiten nach der Variante von MÜLLER und RÖSCHEISEN<sup>8</sup> resultiert ein Reaktionsgemisch, welches nach der massenspektrometrischen Analyse neben offenkettigen Polymeren höhere ringförmige Verbindungen enthält. Nach der üblichen Aufarbeitung wird das Rohprodukt an einer Aloxsäule (Akt. II, neutral) durch Eluieren mit Benzol/Hexan (1:1) von Tetraphenyläthylen und Tetraphenyläthan befreit. Mit Methylchlorid/Methanol (99:1) als Eluiermittel kann hierauf eine Fraktion isoliert werden, welche hauptsächlich aus [2.2.2.2]- und [2.2.2.2.2.2]-(2,6)Pyridinophan besteht.



I

Die Reindarstellung der zwei Makrozyklen gelingt durch präparative Schicht- oder Säulenchromatographie an Kieselgel (Methylenchlorid/Methanol 9:1), anschließen-

de Hochvakuumsublimation und Kristallisation aus Hexan. Beide Verbindungen fallen bei der Sublimation in Form farbloser Kristalle an. Die erreichten Ausbeuten lassen erwarten, daß sich das massenspektrometrisch nachgewiesene Oktamere nur in sehr kleiner Menge (<1%) gebildet hat (Hexameres 2,1%, Tetrameres 4,2%).



[2.2.2.2]-(2,6)Pyridinophan

Sehr ausgeprägt zeigt sich bei den [2.2. ...]-(2,6)Pyridinophanen die in der Metacyclophanreihe erst beim Übergang zum Oktameren auffallend hervortretende Gesetzmäßigkeit<sup>5a</sup>, daß die Schmelzpunkte der geradzahli- gen Reihe mit zunehmender Ringgröße abnehmen (vgl. Tabelle 1).

Tabelle 1. Schmelzpunkte der geradzahli- gen [2.2. ...]-(2,6)Pyridinophane und [2.2. ...]Metacyclophane in Abhängigkeit von der Anzahl aromatischer Untereinheiten (n)

n	Pyridinophan	Metacyclophan
2	256–258° *	134–135°
4	205–206°	132–133°
6	160–161°	128–129°
8		100–102°

\* Vgl. Zit. <sup>2</sup>

Die Strukturen der neuen Ringsysteme werden durch Elementaranalyse, NMR-Spektrum und massenspektrometrische Molekulargewichtsbestimmung gesichert.

Tabelle 2. Protonenresonanzsignale von [2.2. ...]-(2,6)Pyridinophanen; Spektren aufgenommen in Deuteriochloroform bei 100 MHz mit TMS als interne Referenzsubstanz (δ in p. p. m.)

	H <sub>a</sub> *	H <sub>b</sub> *	H <sub>d</sub> **
[2.2.2.2]-	7.27	6.75	3.01
[2.2.2.2.2.2]-	7.14	6.64	3.09

\* Schwerpunkte der Resonanzlinien

\*\* Singlett

H<sub>a</sub> und H<sub>b</sub> bilden bei beiden Ringsystemen ein A<sub>2</sub>B-Spektrum.

\* Eingegangen am 20. Juni 1968.

<sup>1</sup> H. SCHINZ, L. RUZICKA, U. GEYER und V. PRELOC, *Helv. Chim. Acta* 29 (1946) 1524; K. BIEMANN, G. BÜCHI und B. H. WALKER, *J. Amer. Chem. Soc.* 79 (1957) 5558.

<sup>2</sup> W. BAKER *et al.*, *J. Chem. Soc.* 1958, 3594.

<sup>3</sup> F. VÖGTLE, *Tetrahedron Letters* 1968, 3623.

<sup>4</sup> R. PETER und W. JENNY, *Helv. Chim. Acta* 49 (1966) 2123.

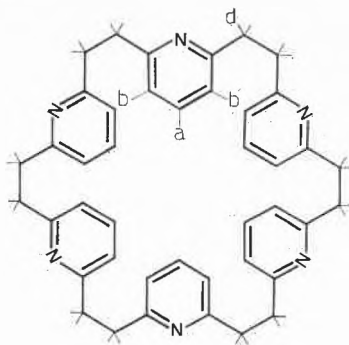
<sup>5a</sup> K. BURRI und W. JENNY, *Helv. Chim. Acta* 50 (1967) 1978.

<sup>5b</sup> W. JENNY und R. PAIONI, *Chimia* 22 (1968) 142.

<sup>6</sup> W. JENNY und H. HOLZRICHTER, *Chimia* 21 (1967) 509, 22 (1968) 139.

<sup>7</sup> W. JENNY und R. PAIONI, *Chimia* 22 (1968) 248.

<sup>8</sup> *Chem. Ber.* 90 (1957) 543.



[2.2.2.2.2.2] (2,6)Pyridinophan

Die NMR-Spektren (vgl. Tabelle 2) der beiden Verbindungen sind sehr ähnlich. Wie erwartet erhält man für die aromatisch gebundenen Protonen (*a, b*) ein Spektrum vom  $A_2B$ -Typus. Die aliphatisch gebundenen *d*-Protonen erscheinen als scharfes Singlett. Diesen Protonen muß also eine beträchtliche Beweglichkeit zugeschrieben werden (Drehbarkeit der C—C-Bindung).

Eine einwandfreie massenspektrometrische Molekulargewichtsbestimmung war gewährleistet, da beide Ringsysteme einen intensiven Molekel-Ionenpik ( $m/e$  420 und 630) bilden. Der für die Metacyclophane vorgeschlagene Fragmentierungsmechanismus<sup>5a</sup> hat auch in der [2.2...]- (2,6)Pyridinophanreihe seine Gültigkeit. Besonders im Massenspektrum des Hexameren treten die Fragment-Ionen deutlich in Dreiergruppen mit den Massenzahlen  $M-(92+n \cdot 105)$ ,  $M-(106+n \cdot 105)$  und  $M-(120+n \cdot 105)$  hervor. Die Pike des weniger häufigen Zerfalls mit den Massenzahlen  $92+n \cdot 105$ ,  $106+n \cdot 105$  und  $120+n \cdot 105$  sind weniger intensiv, aber noch deutlich wahrnehmbar. Über die Darstellung von N-Oxiden der 2,6-Pyridinophane und Folgereaktionen werden wir in einer nächsten Publikation berichten.

Eine ausführliche Publikation dieser Arbeit wird in den *Helv. Chim. Acta* erscheinen.

W. JENNY und H. HOLZRICHTER

Forschungslaboratorien der CIBA Aktiengesellschaft,  
Basel, Farbstoffabteilung, und  
Institut für organische Chemie der Universität Bern

## Beitrag zur oxydativen Spaltung zyklischer Monoolefine mit Salpetersäure\*

### Summary

The oxidation of cyclic mono-olefins with nitric acid at temperatures from 60–90°C with and without a vanadium catalyst has been investigated. On the basis of the isolates intermediate products and the oxidation of corresponding model substances, a reaction mechanism is proposed. In simultaneous steps 1-nitro-2-nitroso-cyclohexane and 1-nitro-2-nitrito-cyclohexane are formed as intermediates and oxidized further to adipic acid and by-products. Only the oxidative degradation of 1-nitro-2-nitrito-cyclohexane to adipic acid is catalyzed by vanadate ions. The rise in selectivity by addition of vanadate ions was in the case of cyclohexene 2.46, cyclooctene 1.43 and cyclododecene 1.22.

Bei der Einwirkung von Salpetersäure auf substituierte Alicyclen werden die entsprechenden Dicarbonsäuren erhalten. So ergibt z. B. Cyclohexanon<sup>1</sup> oder Cyclohexandiol<sup>2</sup> als Hauptprodukt Adipinsäure, wobei im letzteren Fall die Anwesenheit eines Vanadiumkatalysators erforderlich ist (Tabelle 1). In der vorliegenden Arbeit wurde die Oxydation von Cyclohexen mit Salpetersäure näher untersucht\*\*. Aufgrund isolierter Zwischenprodukte und Oxydation entsprechender Modellverbindungen ergab sich dabei der in Abb. 1 postulierte Reaktionsmechanismus.

Es zeigte sich, daß für den vorliegenden Abbau die Anwesenheit von Stickoxiden notwendig ist. Durch de-

Tabelle 1. Zusammensetzung des Dicarbonsäureanteils bei der Oxydation verschiedener Cyclohexanderivate

Salpetersäure 60%ig; Temperatur 75°C; Molverhältnis Salpetersäure/Edukt 11:1; Katalysator Ammoniummetavanadat in Mol-%, bezogen auf das Edukt

Edukt	Katalysator Mol-%	Dicarbonsäure (Mol-%)			
		C <sub>2</sub>	C <sub>4</sub>	C <sub>5</sub>	C <sub>6</sub>
Cyclohexen	—	33	22	17	28
	1,7	—	10	20	70
Cyclohexanol	—	3	4	6	87
	1,7	—	2	6	92
Cyclohexandiol-1,2 ( <i>trans</i> )	—	51	43	6	—
	1,7	—	5	10	85
Cyclohexandiol-1,2 ( <i>cis</i> )	—	60	35	5	—
	1,7	—	2	3	95
1-Nitro-2-nitroso-cyclohexan	—	8	11	15	66
	1,7	—	30	10	60
1-Nitro-2-nitrito-cyclohexan	—	—	12	15	73
	1,7	—	—	—	—
2-Nitrocyclohexanon	—	86	14	—	—

ren Anlagerung an die Doppelbindung entstehen primäre Nitrokörper. Diese entsprechen den Verbindungen, die LEVY<sup>3</sup> bei der Einwirkung von trockenen Stickoxiden auf Olefine gefunden hatte, nämlich 1-Nitro-2-nitritocyclohexen (VI) und 1-Nitro-2-nitrosocyclohexan (VII). Da diese Substanzen immer eine Nitrogruppe enthalten,

\* Eingegangen am 20. Juni 1968.

\*\* Vgl. auch W. LINDENMANN, Diss. ETH, 1968.

<sup>1</sup> W. J. VAN ASSELT *et al.*, *Recu. Trav. Chim. Pays-Bas* 82 (1963) 51.

<sup>2</sup> G. GUT, R. v. FALKENSTEIN und A. GUYER, *Chimia* 19 (1965) 581.

<sup>3</sup> N. LEVY *et al.*, *J. Chem. Soc.* 1949 2627.

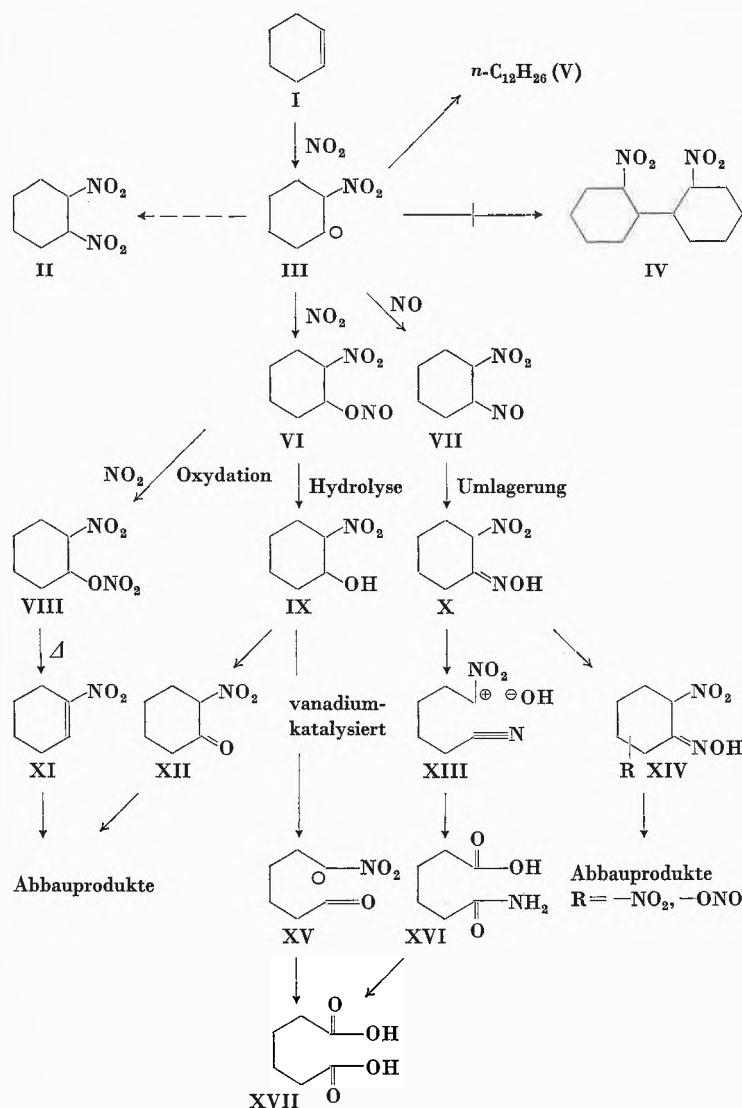


Abb. 1. Reaktionsmechanismus für die Salpetersäureoxydation von zyklischen Olefinen (Cyclohexen)

darf angenommen werden, daß primär Stickstoffdioxid angelagert wird. In wässriger Lösung, z. B. in Salpetersäure, erfolgt Abbau dieser Verbindungen. Wie aus dem vorgeschlagenen Mechanismus ersichtlich ist, verläuft die Oxydation über zwei verschiedene Wege, wobei derjenige über die 1-Nitro-2-nitroso-Verbindung (VII) durch Vanadium nicht katalysiert wird (Tabelle 1) und vermutlich in Analogie zu  $\alpha$ -Oximinketonen<sup>4</sup> über eine Beckmannsche Spaltung führt. Hingegen darf aufgrund des von LITTLER<sup>5</sup> über die Vanadiumkatalyse aufgestellten Mechanismus angenommen werden, daß die Spaltung des  $\alpha$ -Nitroalkohols (IX) in Konkurrenz zu dessen Oxydation zum  $\alpha$ -Nitroketon (XII) beschleunigt wird. Dies führt in Anwesenheit von Vanadationen zu einer höheren Adipinsäureausbeute. Das Nitroketon (XII) kann

<sup>4</sup> A. F. FERRIS, *J. Org. Chem.* 25 (1960) 12.

<sup>5</sup> J. S. LITTLER *et al.*, *J. Chem. Soc.* 1959 1299, 3014, 4046; 1960 2761; 1961 630.

als eine Zwischenstufe zur Bildung der ebenfalls isolierten niederen Dicarbonsäuren betrachtet werden. Als weitere Produkte werden sekundär gebildete Nitro-Verbindungen, vornehmlich  $\alpha$ -Nitronitrat (VIII), gefunden. Diese bilden das sogenannte Oxydationsöl, eine gelbe, hochviskose Flüssigkeit, die unter den vorliegenden Reaktionsbedingungen stabil ist.

Im Schema sind noch einige weitere Möglichkeiten enthalten, die kurz diskutiert werden sollen. Die 1,2-Dinitroverbindung (II), die LEVY<sup>3</sup> bei der Behandlung von Olefinen mit Stickoxiden isolieren konnte, wurde nicht gefunden, ebensowenig das von GRUNDMANN *et al.*<sup>6</sup> bei der Nitrierung von Cyclohexan isolierte 1,1'-Dinitro-bis-cyclohexan noch die entsprechende 2,2'-disubstituierte Verbindung (IV), entstanden durch Rekombination des  $\alpha$ -Nitroradikals (III). Hingegen konnten auf gaschromatographischem Weg Spuren eines Kohlenwasserstoffes [*n*-Dodecan (V)] nachgewiesen werden.

Eine Untersuchung des Einflusses der Reaktionsvariablen auf die Ausbeute ergab, daß die Zusammensetzung der Dicarbonsäurefraktion von der Konzentration der Salpetersäure annähernd unabhängig ist, deren totaler Anteil aber bei niedrigen Säurekonzentrationen stark zugunsten der Nitrokörper zurückgeht (Abb. 2). Der Einfluß des Molverhältnisses von Salpetersäure zu Cyclohexen kann ab einem Wert von 11:1 vernachlässigt werden. Die Zusammensetzung des Dicarbonsäureanteiles bleibt aber wiederum über den ganzen Bereich konstant und bei kleineren Verhältnissen entsteht ebenfalls vermehrt Oxydationsöl (Abb. 3).

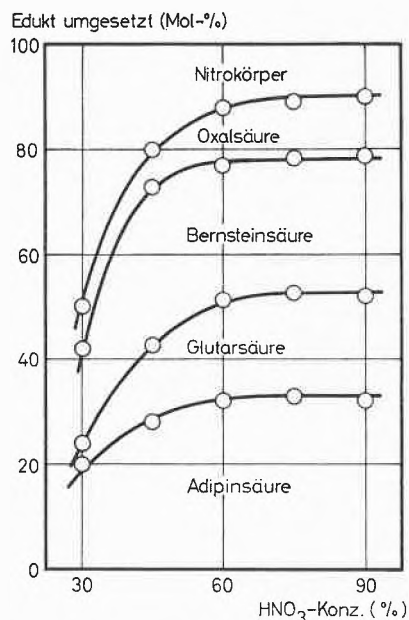


Abb. 2. Einfluß der Salpetersäurekonzentration auf die Zusammensetzung der Produkte bei der Oxydation von Cyclohexen ohne Katalysator

Molverhältnis Salpetersäure/Edukt = 11:1  
Temperatur = 75 °C

<sup>6</sup> C. GRUNDMANN *et al.*, *Angew. Chem.* 62 (1950) 556.

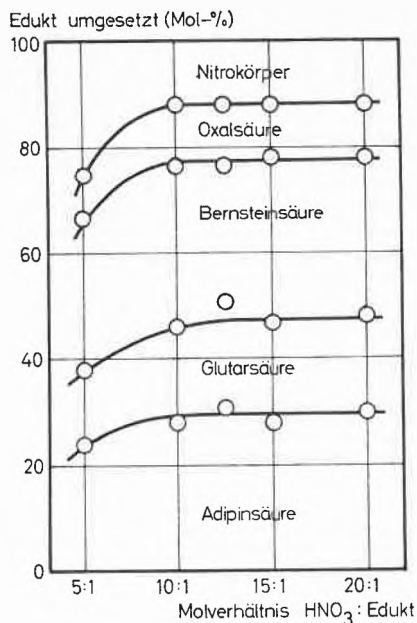


Abb. 3. Einfluß des Molverhältnisses auf die Zusammensetzung der Produkte bei der Oxydation von Cyclohexen ohne Katalysator  
Salpetersäure = 60%ig. Temperatur = 75°C

Pro Mol Olefin werden ungefähr 4 Mol Salpetersäure verbraucht, wie eine acidimetrische Untersuchung ergab. Dieser Verbrauch ist unabhängig von der Säurekonzentration und Temperatur. Bei Säurekonzentrationen unter 30% wird der Abbau der Nitronitrosoverbindung (VII) in Frage gestellt. Dies erklärt, warum bei kleinen Molverhältnissen und niedrigen Salpetersäurekonzentrationen vermehrt Oxydationsöl, in diesen Fällen vornehmlich Nitro-nitroso-cyclohexan, gebildet wird, steht doch nicht mehr genügend Salpetersäure zum Weiterabbau dieses Zwischenproduktes zur Verfügung.

Die Reaktionsdauer und die Temperatur (zwischen 60 und 90°C) zeigen keinen signifikanten Einfluß auf den Verlauf der Oxydation, falls kein Katalysator verwendet wird. Bei Anwesenheit eines Vanadiumkatalysators läßt sich ein Ausbeutemaximum für 60%ige Salpetersäure feststellen (Tabelle 2). Ein Verlust an Produkt infolge Totaloxydation konnte nicht beobachtet werden, da die gebildeten Säuren gegenüber Salpetersäure stabil sind<sup>7</sup>.

Tabelle 2. Optimale Reaktionsbedingungen bei der Oxydation von Cyclohexen mit Salpetersäure

	ohne Katalysator	mit Katalysator
Molverhältnis Salpetersäure/Edukt	11 : 1	11 : 1
Temperatur (°C)	60-90	75-90
Salpetersäurekonzentration (%)	60-90	60
Katalysatorkonzentration (Mol-%) bezogen auf Edukt	-	1,7

<sup>7</sup> G. GUT, R. V. FALKENSTEIN und A. GUYER, *Helv. Chim. Acta* 49 (1966) 481.

Die Katalysatormenge erreicht bei einer Konzentration von 0,15 Mol-% Ammoniummetavanadat, bezogen auf Salpetersäure, oder 1,7 Mol-%, bezogen auf Cyclohexen, ein Optimum in bezug auf die Adipinsäureausbeute (Abb. 4). Oxalsäure wird schon ab einer Konzentration von 0,1 Mol-% Katalysator, bezogen auf Edukt, nicht mehr im Produkt gefunden.

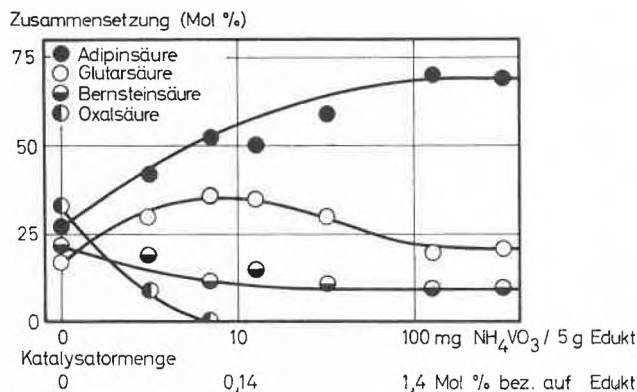


Abb. 4. Einfluß der Vanadiumkonzentration auf die Oxydation von Cyclohexen

Salpetersäure = 60%ig. Temperatur = 75°C  
Molverhältnis Salpetersäure/Edukt = 11 : 1

Im weiteren wurde überprüft, ob sich diese Bedingungen und der vorgeschlagene Reaktionsmechanismus auch auf größere zyklische Ringsysteme übertragen lassen. Dazu wurden Cycloocten und Cyclododecen gewählt. Diese zeigen ein analoges Verhalten, nur daß beide Verbindungen unter den gleichen Bedingungen viel reaktionsträger sind als Cyclohexen. Die Reaktionsdauer, die zum vollständigen Umsatz der Edukte erforderlich ist, betrug 15 Minuten für den Acht- bzw. 120 Minuten für

Tabelle 3. Vergleich der wichtigsten Daten für die Oxydation des 6-, 8- und 12-Ring-Monoolefins mit Salpetersäure unter optimalen Bedingungen.

Salpetersäure = 60%ig. Temperatur = 75°C  
Molverhältnis Salpetersäure/Edukt = 11 : 1  
Katalysator = 1,7 Mol-% Ammoniummetavanadat, bezogen auf Edukt

Olefin C-Zahl	Reaktionszeit* min	Produkte (Mol-%)				Katalysator-selektivität <sup>+</sup>		
		Nitro <sup>o</sup>	Dicarbonsäuren Zusammensetzung		Ausbeute			
n	min	n-1	n	S	n	S		
6	-	10	20	70	65	80	2,46	
8	15	45	30	30	60	15	35	1,43
12	120	35	35	35	70	25	45	1,22

\* Erforderliche minimale Reaktionszeit nach Zutropfen des Olefins zur Salpetersäure für einen 100%igen Umsatz.

<sup>o</sup> Nitrokörper (Oxydationsöl), berechnet als Nitronitrat.

<sup>+</sup> Selektivität =  $\frac{n\text{-Disäureanteil mit Katalysator}}{n\text{-Disäureanteil ohne Katalysator}}$

n = Dicarbonsäure mit n Kohlenstoffatomen.

n-1 = Dicarbonsäure mit n-1 Kohlenstoffatomen.

S = Summe des n + (n-1) Dicarbonsäureanteiles.



den Zwölf-Ring, während die Reaktion mit Cyclohexen praktisch augenblicklich ablief. Weiter fielen die sehr viel größeren Oxydationsölanteile auf, die für Cycloocten mit 45 Mol-%, bezogen auf eingesetztes Edukt, ein Maximum erreichen. Dies dürfte auf die relativ gespannten Verhältnisse im Acht-Ring zurückzuführen sein, die vermutlich die Oxydation des  $\alpha$ -Nitronitrits zum  $\alpha$ -Nitronitrat gegenüber dessen Hydrolyse zum  $\alpha$ -Nitroalkohol begünstigen (Abb. 1). Die selektivierende Wirkung des Vanadiumkatalysators nimmt ebenfalls rapid ab und beträgt noch 57 bzw. 50% im Vergleich zur Wirkung beim Cyclohexen (Tabelle 4), falls die Dicarbonsäuren mit der maximal möglichen und der um ein Kohlenstoffatom kürzeren Kette miteinbezogen werden. Bei höheren Ringsystemen ist zudem mit einem gewissen

Abbau der gebildeten Dicarbonsäuren mit über 6 C-Atomen zu rechnen, da diese Verbindungen gegenüber Salpetersäure nur mehr bedingt beständig sind<sup>7</sup>.

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß die Ausbeute an Dicarbonsäuren durch Oxydation zyklischer Monoolefine mit Salpetersäure nicht mit den herkömmlichen Verfahren, z.B. der Oxydation substituierter Ringe, konkurrieren kann. Das Haupthindernis bildet der besonders bei höheren Ringsystemen relativ große Anteil an unerwünschten Nitrokörpern, deren Bildung sich mit dem verwendeten Katalysator nicht zurückdrängen läßt.

G. GUT und W. LINDENMANN

Technisch-chemisches Laboratorium  
Eidgenössische Technische Hochschule, Zürich