

Kurze Mitteilungen

Maximalumfang: 6 Schreibmaschinenseiten (alles inbegriffen). Bis zum 5. des Monats bei der Redaktion eingehende Manuskripte können günstigenfalls am 15. des folgenden Monats veröffentlicht werden.

The Excess Enthalpies and Volumes of Mixing of Methanol with Octan-2-ol

Paulette Leupin, Bernard Powell and Fritz Stoeckli**

Chemistry Department of the University, Av. de Bellevaux 51, CH-2000 Neuchâtel

Abstract

The functions H^E and V^E have been measured at 303.15 K for the mixtures of methanol with (\pm), (+) and (-) octan-2-ol. As expected, it is found that the excess functions are identical for the optical isomers, within experimental error. The volume of mixing of the (+) and (-) isomers is also found to be equal to zero.

The present work is the last in a series of investigations on liquid mixtures, initiated over 30 years ago in this laboratory by *C. G. Boissonnas*. We wish to present the results for the system methanol + octan-2-ol, obtained with the modified equipment described previously [1].

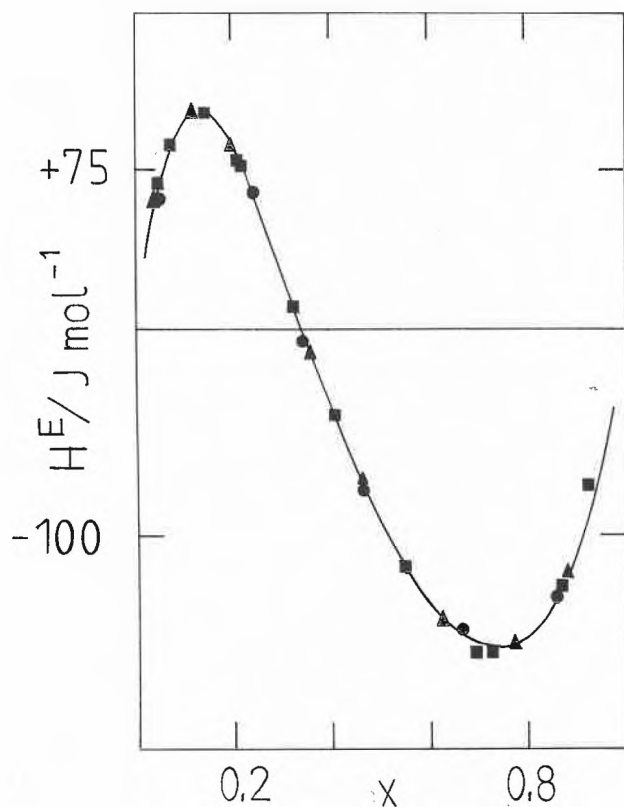


Fig. 1: Excess enthalpies of (\pm), (+) and (-) octan-2-ol with methanol at 30°C (●, ■ and ▲ respectively). Mole fraction \times corresponds to octan-2-ol.

* Received July 3, 1981.

** Author to whom communications should be sent: Prof. Dr. F. Stoeckli.

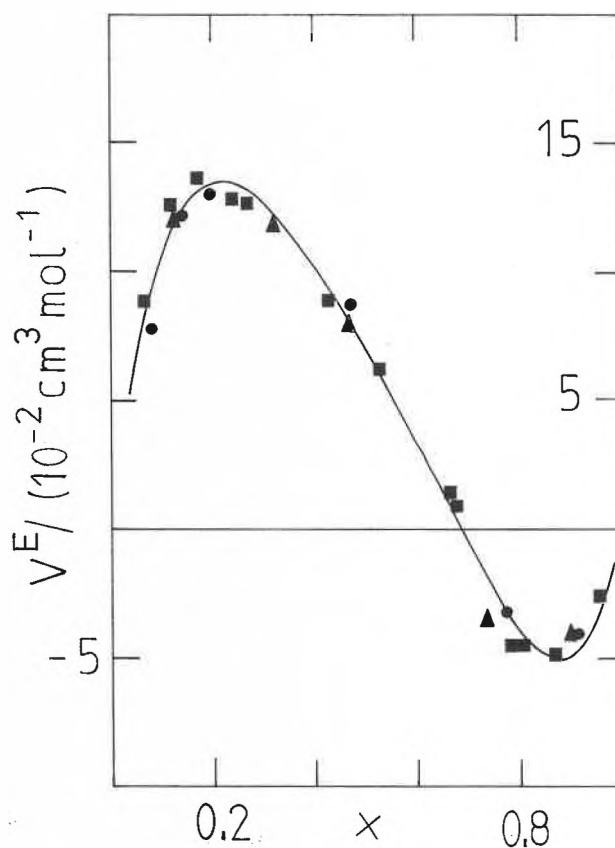


Fig. 2: Excess volumes of (\pm), (+) and (-) octan-2-ol with methanol at 30°C (●, ■ and ▲ respectively). Mole fraction \times corresponds to octan-2-ol.

The results, shown in fig. 1 and 2, are interesting in view of the fact that V^E and H^E change sign as the mole fraction of octan-2-ol increases. This is in contrast with the work of *Benson et al.* [2] who showed that in the case of methanol + n-octanol, at 25°C, both excess functions were positive. The difference between the two types of isomers, normal octanol and octan-2-ol, appears in the region of smaller concentrations in methanol. As suggested by the data found in the literature, the excess volumes V^E for the mixtures of n-alcohols are mostly positive [2, 3], and the enthalpies seem to be exclusively positive [4]. The present results, and in particular H^E , clearly show a positional effect of the -OH group in the two octanols.

As usual [1, 4], the experimental data shown in the figures were fitted to expressions of the type

$$H^E \text{ or } V^E = x(1-x) \sum_{n=0}^3 A_n(1-2x)^n \quad (1)$$

The corresponding values of the parameters A_n are given in table 1. Since the mixtures of methanol with (\pm), (+) and (-) octan-2-ol showed no differences

Table 1: Parameters A_n and standard deviations for the overall fits to eqn (1)

Function	V^E	H^E
$t/^\circ\text{C}$	30	30
A_0	0.2811	-381.5
A_1	0.6812	933.5
A_2	0.0439	536.2
A_3	0.6036	745.9
σ	0.006	4.1
Units	($\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$)	(J mol^{-1})

between them, only the parameters for the overall fits are given.

As expected, it was also found that within experimental error V^E was equal to zero for the mixture of (+) and (-) octan-2-ol.

Materials:

Methanol, (\pm), (+) and (-) octan-2-ol of "puriss" grade (> 99,5%) were supplied by Fluka AG, Switzerland. Each liquid was dried over "Sikkon" for 24 hours, redistilled and outgassed prior to use.

References

- 1 Kim Quang Do, B. Powell and F. Stoeckli: *Chimia* 35 (1981) 139.
- 2 A. E. Pope, H. D. Pflug, B. Dacre and G. C. Benson: *Can. J. Chem.* 45 (1967) 2665; H. D. Pflug and G. C. Benson: *Can. J. Chem.* 46 (1968) 287.
- 3 R. Batino: *Chemical Reviews* 71 (1971) 40.
- 4 H. H. Sun, J. J. Christensen, R. M. Izatt and R. W. Hanks: *J. Chem. Thermodynamics* 1980 95.

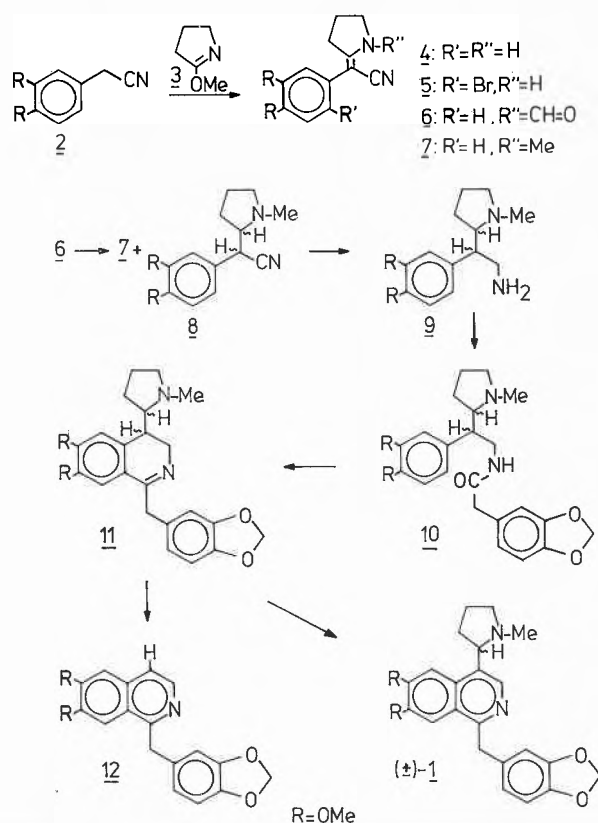
Synthesis of (\pm)-Macrostomine*

Wolfgang Wiegrebe**, Siavosh Mahboobi, Gerd Dannhardt, Klaus K. Mayer and Ernst Eibler

Faculty of Chemistry and Pharmacy, University of Regensburg, P.O. Box 397, D-8400 Regensburg 2, Germany

In 1974 Preininger, Santavy et al. [1] have published the isolation and structure elucidation of macrostomine (S-1); the racemate (\pm)-1 has been synthesized via a lithiated nitrosamine by Wykypiel and Seebach [2].

Our synthesis of (\pm)-1 is shown in the scheme. - The benzylcyanide 2 was condensed with 3 ($\text{Et}_3\text{N}, \text{N}_2$, 120° , 4 d) to the enamine 4, previously obtained by Kametani et al. [3] by debromination of 5. Formylation ($\text{CH}_3\text{-CO-O-CH=O}$, 50° , 5 min) of 4 to 6 (MS (HR): $\text{M}^+ = \text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_3$) and partial reduction (LiAlH_4 , THF, 0° , 5-8 min) led to the nitrile 7 and its dihydroderivative 8 (1:2) which were separated by HPLC (Si 100 5μ ; 90% CH_2Cl_2 , 10% CH_3CN). Reduction under more vigorous conditions (LiAlH_4 , ether 0° , 15 min, then r.t. 30 min) generates the diastereomers 9, which were used without separation because the centre of chirality at the benzylic C disappears in the aromatization step (see below). The amides 10 (MS (HR): $\text{M}^+ = \text{C}_{24}\text{H}_{30}\text{N}_2\text{O}_5$) were cyclized (POCl_3 , benzene, reflux 1.5 h) to the dihydroisoquinoline 11 (MS (HR): $\text{M}^+ = \text{C}_{24}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{O}_4$) (di-HCl m.p. $176-178^\circ$), which



* Received July 7, 1981. Preliminary communication.

** Prof. Dr. W. Wiegrebe to whom correspondence may be addressed.

was dehydrogenated (Pd/C 5%, large excess, tetraline, 205–210°, 20–25 min) to **12** [4] and (\pm)-**1** (main product): (\pm)-**1** and **S-1**, kindly provided by Prof. Santavy and Prof. Preininger, Olomouc, CSSR, give identical UV- and mass spectra and behave identically in various tlc-systems.

Literature:

- 1 V. A. Mnatsakanyan, V. Preininger, V. Simanek, A. Klasek, L. Dolejs and F. Santavy: *Tetrahedron Letters* 1974, 851.
- 2 W. Wykypiel and D. Seebach: *Tetrahedron Letters* 1980, 1927.
- 3 T. Kametani, K. Takahashi, M. Thara and K. Fukumoto: *J. C. S. Perkin I*, (1976) 389.
- 4 W. Wiegrobe: *Arch. Pharm. (Weinheim)* 300, (1967) 708.

Influence de l'Agitation Mécanique sur les Reactions Chimiques Oscillantes en Présence d'Oxygène ou d'Azote*

Vincent J. Farage et Désimir Janjic

Université de Genève, Département de Chimie physique, 30, quai Ernest-Ansermet, CH-1211 Genève 4

Abstract

In certain cases, and particularly for the $\text{BrO}_3^-/\text{Ce}^{4+}$ /malonic acid system, oxygen seems to inhibit oscillations and the mechanical stirring in a N_2 atmosphere has no significant effect on the oscillations. However, for the $\text{BrO}_3^-/\text{Ce}^{4+}$ /Cyclohexanon and $\text{BrO}_3^-/\text{Ce}^{4+}$ /Cyclopentanone systems under specific experimental conditions, stirring plays a determining part and oxygen has no notable effect on the oscillations.

1. Introduction

Dans une communication préliminaire [1], nous avons montré que l'agitation mécanique peut influencer notablement le phénomène oscillatoire des systèmes: $\text{BrO}_3^-/\text{Ce}^{4+}$ /Acide malonique, $\text{BrO}_3^-/\text{Ce}^{4+}$ /Cyclohexanone (S1) et $\text{BrO}_3^-/\text{Ce}^{4+}$ /Cyclopentanone (S2). Comme dans nos travaux précédents [2–4] et de même que la plupart des auteurs, nous ne nous étions guère souciés de l'influence du gaz (en l'occurrence l'air) se trouvant au-dessus de la solution. Or, il se trouve que, dans certains cas, l'oxygène et l'agitation peuvent jouer un rôle non négligeable dans la réaction de *Belousov-Zhabotinskii* [5]. A cet égard, Barkin et al. [6] ont mis en évidence le rôle important de l'oxygène lors de l'oxydation de l'acide malonique par l'ion cérique qui est une étape primordiale de la réaction de *Belousov-Zhabotinskii*. Dans ce cas, la vitesse d'agitation mécanique d'une solution en contact avec l'air est de nature à modifier le comportement réactionnel d'un tel système. Cependant, de Kepper [5] a remarqué que même en travaillant sous atmosphère inerte (sous azote), il existe une influence de l'agitation sur le phénomène oscillatoire.

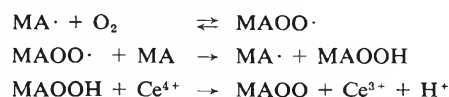
Aussi les doutes émis par Noyes [7], quant à nos observations [1], nous ont incités à mener une étude sur l'effet de l'oxygène de l'air et de l'agitation mécanique sur les trois systèmes que nous avons étudiés précédemment.

2. Partie expérimentale

L'origine et la nature des produits sont celles qui ont été décrites précédemment [1], de même que l'appareillage et le mode opératoire. En plus, le réacteur a été équipé d'une entrée et d'une sortie permettant de faire passer les gaz au-dessus de la solution. Un réfrigérant a été placé à la sortie pour éviter l'évaporation. L'analyse du gaz sortant du réacteur n'a pas permis de détecter des produits intervenant dans le milieu réactionnel.

3. Résultats et discussion

En effet, dans le cas du système $\text{BrO}_3^-/\text{Ce}^{4+}$ /Acide malonique (*Belousov-Zhabotinskii*) on constate que l'oxygène de l'air joue un rôle important sur le phénomène oscillatoire. Ainsi, pour les mêmes conditions expérimentales que dans l'article précédent [1], mais en maintenant un courant de N_2 au-dessus de la solution, on remarque que le nombre total d'oscillations ($N = 72$) est très supérieur à ce que l'on avait trouvé en travaillant sous atmosphère d'air ($N = 2$). De plus, nous avons observé | 1 | que pour une vitesse d'agitation ($\omega \geq 1400$ tours \cdot min. $^{-1}$), le phénomène oscillatoire est inexistant. Or, sous une atmosphère inerte (N_2), même à 1600 tours \cdot min. $^{-1}$ les oscillations subsistent et en grand nombre: la variation de ω n'influence pas N . Cependant, si au cours de la réaction on remplace le courant de N_2 par de l'air, les oscillations s'arrêtent et ne réapparaissent qu'après le remplacement de l'air par N_2 (Fig. 1). Ces observations mettent en évidence le rôle inhibiteur de l'oxygène dans la réaction de *Belousov-Zhabotinskii* (B.Z.) et en particulier lors de l'oxydation de l'acide malonique (MA) par Ce^{4+} . En effet, Barkin et al. [6] ont montré que durant cette réaction où un radical intermédiaire ($\text{MA}\cdot$) est formé, l'oxygène augmente la vitesse de la réaction au cours de laquelle l'ion métallique est réduit suivant les 3 étapes:



De plus, en présence d'acide bromomalonique (BMA)

* Reçu 8 juillet 1981.

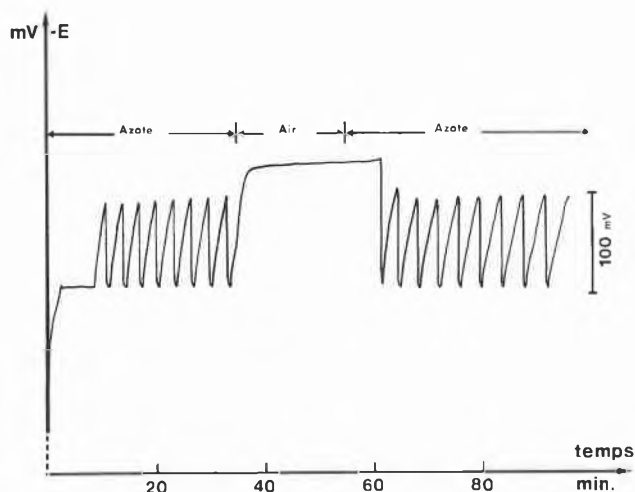


Fig. 1: Influence de l'oxygène de l'air sur le système $\text{BrO}_3^-/\text{Ce}^{4+}$ /Acide malonique.

Conditions expérimentales:

$|\text{acide malonique}| = 0,025 \text{ M}$; $|\text{BrO}_3^-| = 0,045 \text{ M}$;

$|\text{Ce}^{4+}| = 0,00125 \text{ M}$; $|\text{H}_2\text{SO}_4| = 0,625 \text{ M}$;

$\omega = 1600 \text{ tours} \cdot \text{min}^{-1}$; Température: $35,0^\circ\text{C}$.

(un des intermédiaires de la réaction de B.Z.) on observe une augmentation d'ions bromure résultant de l'action des radicaux organiques sur le BMA. Ainsi, ces deux effets conjugués ont pour conséquence de transformer un état « oscillant » en un état « au repos » [6].

Or, il en est différemment des systèmes où l'acide malonique est remplacé par la Cyclohexanone (S1) ou la Cyclopentanone (S2). Sous un courant de N_2 et pour des conditions expérimentales identiques à la précédente communication [1], on constate que le phénomène oscillatoire est tributaire de la vitesse d'agitation ω . Nous avons consigné dans les tableaux 1 et 2 les variations de τ_{ind} (période d'induction), $1/\nu$ ($\nu =$ fréquence de la 2ème oscillation), ΔE (amplitude de la 2ème oscillation) et N (nombre total d'oscillations). On remarque que τ_{ind} ne varie pratiquement pas en

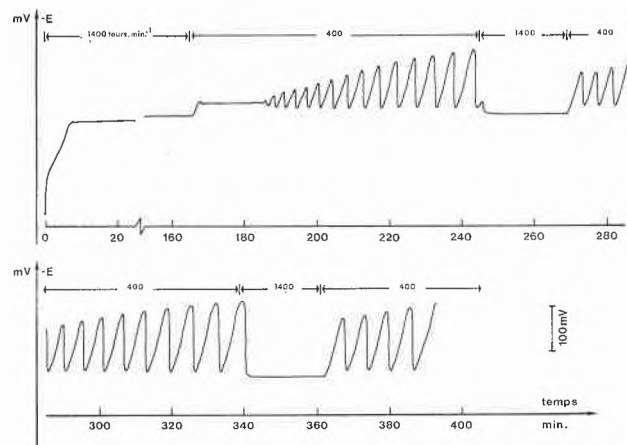


Fig. 2: Comportement du système $\text{BrO}_3^-/\text{Ce}^{4+}$ /Cyclohexanone en fonction de la vitesse d'agitation ω .

Conditions expérimentales: identiques à celles du tableau 3.

Tableau 1: Effet de la vitesse d'agitation sur le phénomène oscillatoire du système $\text{BrO}_3^-/\text{Ce}^{4+}$ /Cyclohexanone.

Conditions expérimentales: identiques à celles de [1] mais sous atmosphère de N_2 .

ω tours · min ⁻¹	τ_{ind} min.	$1/\nu$ min.	ΔE mV	N
400	8,2	0,7	30	14
800	7,6	1,0	46	9
1200	7,0	1,8	96	3
1400	7,4	1,8	102	3

Tableau 2: Effet de la vitesse d'agitation sur le phénomène oscillatoire sur le système $\text{BrO}_3^-/\text{Ce}^{4+}$ /Cyclopentanone.

Conditions expérimentales: identiques à celles de [1] mais sous atmosphère de N_2 .

ω tours · min ⁻¹	τ_{ind} min.	$1/\nu$ min.	ΔE mV	N
400	23,7	3,0	21	12
800	23,9	3,2	23	10
1200	24,0	5,7	54	5
1400	24,2	9,5	108	3

Tableau 3: Effet de la vitesse d'agitation sur le phénomène oscillatoire du système $\text{BrO}_3^-/\text{Ce}^{4+}$ /Cyclohexanone.

Conditions expérimentales: $|\text{Cyclohexanone}| = 0,12 \text{ M}$;
 $|\text{BrO}_3^-| = 0,07 \text{ M}$; $|\text{Ce}^{4+}| = 0,005 \text{ M}$; $|\text{H}_2\text{SO}_4| = 0,16 \text{ M}$.
Température: 35°C . Atmosphère: Air.

ω tours · min ⁻¹	τ_{ind} min.	$1/\nu$ min.	ΔE mV	N
400	35,5	5,0	165	96
800	47,5	4,7	155	124
1000	48,5	4,5	145	130
1400			pas d'oscillations	
2000			pas d'oscillations	

Tableau 4: Effet de la vitesse d'agitation sur le phénomène oscillatoire du système $\text{BrO}_3^-/\text{Ce}^{4+}$ /Cyclohexanone.

Conditions expérimentales: identiques à celles du tableau 3, mais sous atmosphère de N_2 .

ω tours · min ⁻¹	τ_{ind} min.	$1/\nu$ min.	ΔE mV	N
400	34,8	7,8	206	12
800	34,0	9,0	202	9
1000	32,5	8,5	202	9
1400	33,5	9,0	200	10
2000	33,8	8,6	193	20

fonction de ω , (τ_{ind} (S1) = $7,6 \pm 0,5 \text{ min.}$; τ_{ind} (S2) = $24,0 \pm 0,2 \text{ min.}$) alors que les autres grandeurs évoluent dans le même sens que celles obtenues en effectuant les réactions en présence d'air [1]. Signalons tout particulièrement la forte diminution de N lorsque ω augmente. On voit donc que pour une composition chimique et une température données, l'agitation mécanique a un effet déterminant sur le phénomène oscillatoire des systèmes S1 et S2, quelle que soit la nature du gaz au-dessus de la solution.

Cette différence de comportement avec le système

$\text{BrO}_3^-/\text{Ce}^{4+}$ /Acide malonique est encore accentuée par les résultats obtenus en considérant une composition et une température différentes pour S1 (Tableau 3). Ainsi, en présence de l'oxygène de l'air, N augmente avec ω ($400 \leq \omega \leq 1000$ tours \cdot min $^{-1}$) puis à partir de 1400 tours \cdot min $^{-1}$ les oscillations ne se produisent plus qu'à condition de diminuer ω (Fig. 2). Par contre, sous atmosphère de N_2 le phénomène oscillatoire subsiste même pour $\omega > 1400$ tours \cdot min $^{-1}$ (tableau 4) et $\tau_{\text{ind.}}$ est pratiquement constante ($\tau_{\text{ind.}} = 33,7 \pm 0,8$ min.). Mais le fait le plus étonnant est que N est inférieur à ce qui a été observé sous atmosphère d'air (tableau 3). Ceci est d'autant plus surprenant que le comportement du système $\text{BrO}_3^-/\text{Ce}^{4+}$ /Acide malonique est à l'inverse de ce que l'on observe ici.

4. Conclusion

Bien que la plupart des auteurs, intéressés aux réactions chimiques oscillantes, aient négligé le rôle de l'oxygène de l'air et de l'agitation, il s'avère que ces deux facteurs peuvent être déterminants pour le phénomène oscillatoire.

Nos résultats ont montré que dans certains cas (système $\text{BrO}_3^-/\text{Ce}^{4+}$ /Acide malonique), l'oxygène semble être un inhibiteur pour les oscillations et l'on observe

que l'agitation mécanique sous atmosphère inerte n'a pas un effet significatif sur les oscillations.

Par contre, pour d'autres systèmes (S1 ou S2) et sous certaines conditions expérimentales, c'est l'agitation qui joue un rôle déterminant et l'oxygène n'a pas d'effet notable sur les oscillations.

Il serait prématuré de vouloir donner une interprétation du comportement de ces systèmes vis-à-vis de l'oxygène et de l'agitation. La seule explication de l'effet de l'oxygène sur les radicaux organiques [6] ne peut suffire à expliquer les différentes observations relevées au cours de cette étude. Les diverses recherches en cours devraient toutefois permettre d'en savoir plus sur cet aspect jusqu'à présent peu étudié des réactions oscillantes.

Bibliographie

- 1 V.J. Farage et D. Janjic: *Chimia* 34 (1980) 342.
- 2 V.J. Farage, Ph. Stroot et D. Janjic: *Helv. Chim. Acta* 60, (1977) 231.
- 3 V.J. Farage et D. Janjic: *Helv. Chim. Acta* 61 (1978) 1539.
- 4 V.J. Farage et D. Janjic: *Helv. Chim. Acta* 63 (1980) 433.
- 5 P. de Kepper: Thèse de Doctorat, No. 589 (1978) Université de Bordeaux I.
- 6 S. Barkin, M. Bixon, R. M. Noyes et K. Bar-Eli: *Int. J. Chem. Kinet.* 10 (1978) 619.
- 7 R. M. Noyes: Correspondance privée (1981).