

## 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.

# A Regioselective One Pot Synthesis of Chlorodeoxy Sugars\*

Nighat Afza, Abdul Malik and Wolfgang Voelter\*\*

Abteilung für Physikalische Biochemie, Physiologisch-chemisches Institut der Universität Tübingen, Hoppe-Seyler-Strasse 1, D-7400 Tübingen-1, W. Germany

### Abstract

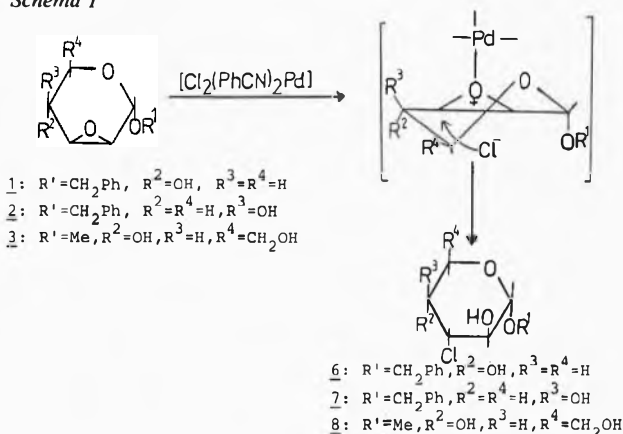
A regioselective one pot synthesis of 3-chloro-3-deoxy sugars (**6-10**) has been achieved by trans diaxial cleavage of the oxirane ring in 2,3-anhydro sugars (**1-5**) with dichlorobis(benzonitrile) palladium (II). The complex does not encounter epoxide migration and may be employed in presence of acid-sensitive functions.

Halodeoxy sugars assume a key role in the synthesis of deoxy, aminodeoxy and unsaturated sugars. One method employed amongst others for the synthesis of monohalogenated sugars involves cleavage of oxirane rings in 2,3-anhydropyranosides by halogen acids or magnesium halides [1,2]. However, it lacks regioselectivity and leads in general to a binary mixture of isomeric halodeoxy sugars [3]. Moreover, if a trans hydroxyl group is adjacent to the epoxide group, epoxide migration may occur, giving several products [4]. We have now discovered a one pot regioselective synthesis of 3-chloro-3-deoxy sugars involving trans diaxial cleavage of the oxirane ring in 2,3-anhydro sugars with dichlorobis(benzonitrile) palladium(II) [5,6]. The product in each case arises from the more stable predominant conformation of the epoxy sugar. The 2-chloro-2-deoxy sugars are formed in trace amounts and can be eliminated easily through crystallization or column chromatography. Apart from the chlorodeoxy sugars, the unreacted anhydro sugars could also be recovered unchanged to allow recycling of the operation.

As model substances we synthesized benzyl 2,3-anhydro- $\alpha$ -D-lyxopyranoside **1** [7], benzyl 2,3-anhydro- $\beta$ -L-ribofuranoside **2** [7], methyl 2,3-anhydro- $\alpha$ -D-mannopyranoside **3** [8], benzyl 2,3-anhydro- $\alpha$ -D-ribofuranoside **4** [7] and methyl 2,3-anhydro- $\alpha$ -D-allopyranoside **5** [9], respectively. The anhydro sugars (**1-3**) have been shown by proton magnetic resonance spectroscopy to exist almost entirely in the favoured half chair conformation  $H_5^3$  [10]. Trans diaxial opening by the palladium complex leads to benzyl 3-chloro-3-deoxy- $\alpha$ -D-arabinopyranoside **6**, benzyl 3-chloro-3-deoxy- $\beta$ -L-xylopyranoside **7**, and methyl 3-chloro-3-deoxy- $\alpha$ -D-altropyranoside **8** [11],

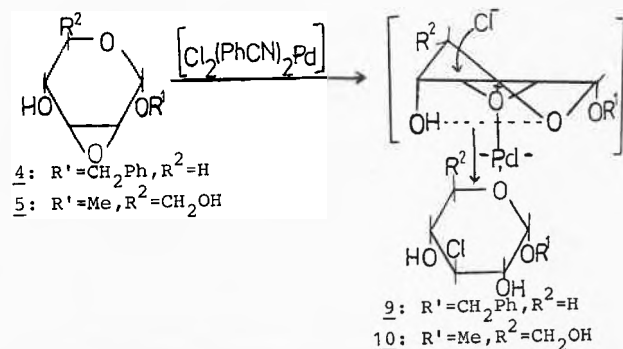
respectively. The attack of the chloride at position 3 is also favourable by steric considerations as position 2 is comparatively blocked by the bulky substituent at C-1.

### Schema 1



The anhydro sugars **4** and **5** undergo trans diaxial cleavage with the palladium complex to yield respectively benzyl 3-chloro-3-deoxy- $\alpha$ -D-xylopyranoside **9** and methyl 3-chloro-3-deoxy- $\alpha$ -D-glucopyranoside **10** [12]. In these epoxy sugars the reacting conformation is  $H_5^3$  which has more stability in the transition state because of hydrogen bonding between the 4-hydroxyl group and the ring oxygen atom [1,2]. The approach of the

### Schema 2



\* Received May 4, 1983.

\*\* Correspondence may be addressed to Prof. Dr. W. Voelter.

palladium complex for coordination with the oxirane oxygen is sterically retarded by the  $\alpha$ -oriented bulky substituent at C-1 as well as hydrogen bonding, and explains exceptional low yields of the chlorodeoxy sugars **9** and **10**. Further quantities of these compounds can, however, be obtained by recycling the reaction sequence.

Epoxide migration was not observed in case of anhydro sugars **1** and **3** which have adjacent hydroxyl groups trans to the epoxide ring. It therefore appears that coordination of the oxirane oxygen with palladium is simultaneous with the attack of chloride from another molecule of the complex, and the reaction possibly involves a four-centred transition state. The time of reaction was, however, significantly decreased to 6 hours as against 48 hours required for other epoxy sugars. The 4-hydroxyl group apparently renders anchimeric assistance by forming hydrogen bond with the chloride ligand, facilitating its detachment from the palladium complex.

None of the chlorodeoxy sugars (**6-10**) consumed periodate and did not react with lead tetraacetate thereby indicating the absence of a 1,2-glycol. The physical data of these compounds are given in table 1. The quantitative determinations of C, H and Cl gave values checking well with the calculated ones.

Table 1: Reaction conditions, yields and physical data of the chlorodeoxy sugars (**6-10**).

Compd.	Time required for reaction hours	Yield %	M.P. °C	$[\alpha]_D^{20}$	MS(M <sup>+</sup> ) m/e
<b>6</b>	6	50	142	+ 94.88	260/258
<b>7</b>	48	40	152	+ 6.99	260/258
<b>8</b>	6	48	syrup	+ 103.5	214/212
<b>9</b>	48	15	159-160	+ 18	260/258
<b>10</b>	48	18	136-138	+ 158.5	214/212

### Experimental

Melting points were recorded in glass capillaries and are uncorrected. The field desorption mass spectra were recorded on a 311 A Varian instrument, and the optical rotations with a Digital polarimeter OLD, Zeiss in chloroform. Elemental analyses were carried out with a Carlo Erba elemental analyser 1104. The palladium complex was prepared according to the method reported in the literature [5].

### General Procedure for the Synthesis of Chlorodeoxy Sugars

A solution of 2,3-anhydro sugar (10 mmol) and palladium complex (20 mmol) in pure benzene was refluxed for the time shown in table 1. Further heating was avoided as it results in the formation of side products. The mixture was hydrolyzed with water and successively extracted with ether and chloroform. The aqueous phase and chloroform fractions were evaporated to recover the palladium salt and the unreacted sugar respectively. The ether benzene fraction was washed with water, dried over anhydrous sodium sulphate and freed of solvent to provide the crude chlorodeoxy sugar. Crystallization from chloroform afforded the pure chlorodeoxy sugars **6** and **7** while **9** required chromatographic purification to remove lingering traces of the unreacted anhydro sugar. The chlorodeoxy sugars derived from 2,3-anhydrohexo-pyranosides were not soluble in ether/benzene and had to be extracted out along with unreacted sugar with chloroform. The separation was affected by column chromatography over silica gel using ethyl acetate as eluant to get pure chlorodeoxy sugars **8** and **10** respectively.

### Acknowledgment

One of us (A.M.) acknowledges the award of a scholarship from Ministerium für Wissenschaft und Kunst, Baden-Württemberg.

### Dedication

This communication is dedicated to Prof. Erich Wunsch, Max-Planck-Institut für Biochemie, Martinsried, on the occasion of his 60th birthday.

### Literature

- 1 S. Peat: *Advan. Carbohydr. Chem.*, 2, 37, (1946).
- 2 F.H. Newth: *Quart. Rev. (London)*, 13, 30 (1959).
- 3 J.E.G. Barnett: *Advan. Carbohydr. Chem.* 22, 187, (1967).
- 4 W.H.G. Lake and S. Peat: *J. Chem. Soc.*, 1939, 1069.
- 5 M.S. Kharasch, R.C. Seyler and F.R. Mayo: *J. Am. Chem. Soc.*, 60, 882 (1938).
- 6 E. Mincione, G. Ortaggi and A. Sirana: *J. Org. Chem.* 44 (9), 1569 (1979).
- 7 R. Kimmich: *Dissertation*, Universität Tübingen, 1981.
- 8 W.H. Myers and G.J. Robertson: *J. Am. Chem. Soc.*, 19, 65, 8.
- 9 G.H. Robertson and H.G. Dunlop: *J. Chem. Soc.*, 472 (1938).
- 10 J.G. Buchanan, R. Fletcher, K. Parry and W.A. Thomas: *J. Chem. Soc. (B)*, 377 (1969).
- 11 F.H. Newth and R.F. Homer: *J. Chem. Soc.*, 989 (1953).
- 12 F.H. Newth, W.G. Overend and L.F. Wiggins: *J. Chem. Soc.* 10, (1947).

# Darstellung und Reaktionen von Psilomelan (Romanéchit)

## $Ba_2Mn_{15}O_{30} \cdot 4H_2O^*$

Rudolf Giovanoli\*\* und Bernard Balmer

Laboratorium für Elektronenmikroskopie, Institut für anorganische, analytische und physikalische Chemie der Universität Bern, Freiestrasse 3, Postfach 140, CH-3000 Bern 9

### Abstract

Psilomelane  $Ba_2Mn_{15}O_{30} \cdot 4H_2O$  was synthesized under hydrothermal conditions from Ba-7Å-phyllomanganate(IV) in  $BaCl_2$  solution. The topotactic reaction transforms the initial layer lattice into needles with tunnels twice the size of hollandite type tunnels. These are filled with unexchangeable  $Ba^{2+}$  ions and water molecules which cannot be reversibly removed. Intergrowth with hollandite type microdomains is frequent and can be directly observed in the electron microscope. Thermal treatment of synthetic psilomelane leads via increasing intergrowth to hollandite  $BaMn_8O_{16}$ . Refluxing in acid produces after a month  $\gamma$ - $MnO_2$  (and, in the end,  $\beta$ - $MnO_2$ ). Synthetic psilomelane has no exchange properties. The M2 position in the lattice is occupied by  $Mn^{3+}$  ions which explain the elongated coordination octahedron as Jahn-Teller effect.

### 1. Einleitung

Als Psilomelan bezeichnete *Haidinger* [1] eine bariumhaltige, schwarze Kristallart, welche im Gegensatz zum seifigen und weichen Manganschaum oder Wad hart und dicht ausgebildet ist. *Fleischer* und *Richmond* [2] wollten den Namen als Oberbegriff für alle solchen nicht näher definierten Manganverbindungen verstanden wissen. *Wadsley* [3] beschrieb die Synthese von Psilomelan, welchen er vom Na-10Å-Phyllomanganat(IV) ausgehend erhielt. Sein Produkt entsprach vollständig dem Mineral [4], war aber für eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse zu feinteilig. Für diese verwendete *Wadsley* [5] daher einen natürlichen Kristall. Er fand eine Elementarzelle mit  $a_0 = 9,56 \text{ \AA}$ ,  $b_0 = 2,88 \text{ \AA}$ ,  $c_0 = 13,85 \text{ \AA}$ ,  $\beta = 92^\circ 30'$  und einer monoklinen Raumgruppe. Kanten- und eckenverknüpfte Oktaeder bilden Zweierketten (die Wände) und Dreierketten (das Dach und den Boden) von Tunnels, in denen  $Ba^{2+}$ -Ionen und  $H_2O$ -Moleküle sitzen. Das Gerüst hat die Zusammensetzung  $[Mn_{15}O_{30}]^{4-}$  und enthält eine Manganposition (M 2 genannt) mit auffälliger Elongation des Koordinationsoktaeders. Dies führte zur Behauptung, es liege hier zwei- neben vierwertigem Mangan vor, ja sogar [6, 10], dieses  $Mn^{2+}$  sei austauschbar. Zur Abklärung unternahmen wir die Synthese des Psilomelans und untersuchten sein Austauschverhalten und die thermogravimetrischen Eigenschaften.

### 2. Experimentelles

Die präparativen Versuche wurden im Bombenrohr sowie im Röhrenautoklaven ausgeführt. Zum Teil wurden auch die Einrichtun-

\* Eingegangen am 29. August 1983

\*\* Korrespondenz-Autor

gen des Hydrothermallabors des Mineralogisch-petrographischen Instituts verwendet.

Die Reaktionsbedingungen reichten bis  $600^\circ C$  und 2 kbar. Wie *Wadsley* [3] gingen wir vom Na-10Å-Phyllomanganat(IV) aus, tauschten das  $Na^+$  in  $BaCl_2$ -Lösung gegen  $Ba^{2+}$  aus und setzten das Produkt in zugeschweissten Goldampullen teils mit Wasser und teils mit  $BaCl_2$ -Lösung um (5 ml pro 700 mg Feststoff). Andere Mn-Oxide wie  $\epsilon$ -,  $\gamma$ - und  $\beta$ - $MnO_2$  führten nicht zu Psilomelan; anscheinend lenkt das Gitter des Ausgangsprodukts die Reaktion in die gewünschte Richtung, und nur in Phyllomanganaten kann das  $Ba^{2+}$ -Ion in eine hierzu geeignete Position gebracht werden.

Alle Präparate wurden mit üblichen Pulver-Röntgen- und elektronenmikroskopischen Verfahren untersucht, mit einer *Guinier-Enraf*-Kamera Typ IV und einem Elektronenmikroskop *Hitachi* H-600-2 mit Mikro-Röntgenspektrometer *Tracor-Northern* TN-2000. Die vorgängige Eichung erlaubte quantitative Analysen im Bereich von  $1 \mu^3$ . Die mittlere Wertigkeit des Mn bestimmten wir als Oxidationsgrad nach *Gattow* und *Wendlandt* [7], Ba und Mn mittels AAS, und die spezifische Oberfläche nach BET mit einem Gerät *Sorptomatic* von *Carlo Erba*. Für die TG diente eine *Mettler*-Thermowaage TA-1 mit Quadrupol-Massenspektrometer *Balzers* QMG-311 zur Analyse der entweichenden Gase.

### Ergebnisse

Die Abb. 1 enthält eine Zusammenstellung sämtlicher Syntheserversuche.

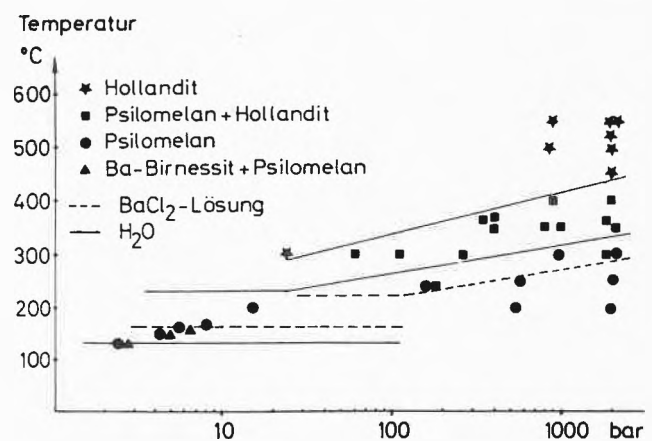


Abb. 1: Tabellarische Zusammenstellung der Syntheseprodukte

Elektronenmikroskopisch beobachteten wir Topotaxie, d.h., die Plättchen des Ausgangsprodukts wandelten sich über Platzwechselfvorgänge oder andere Bewegungen der Ionen zu Nadelflössen um, die ganz zuletzt zerfielen. Die drei trigonalen Richtungen in der Plättchenebene führen zur Bildung dreier Scharen von parallel liegenden Nadeln (Abb. 2).

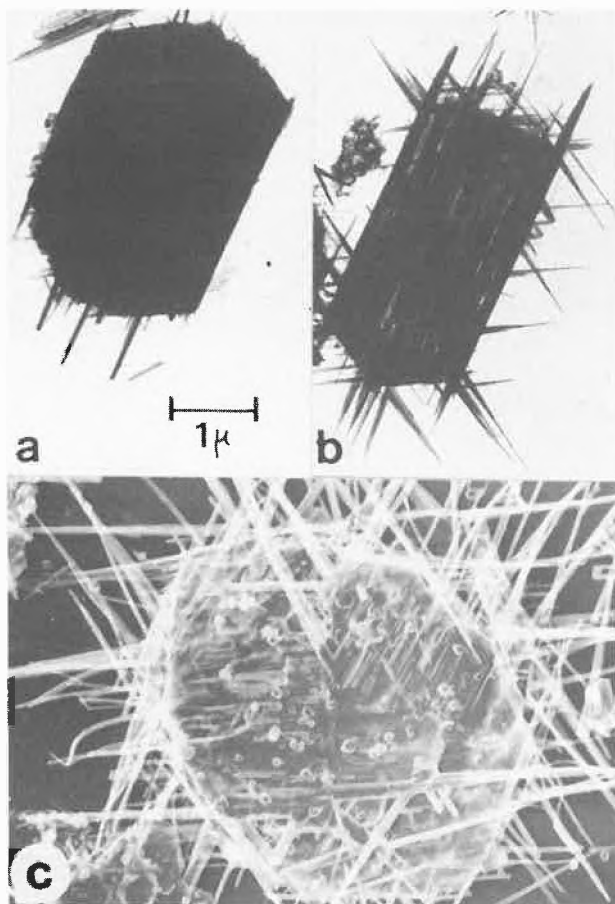


Abb. 2: Drei Stadien des Reaktionsbeginns bei der topotaktischen Psilomelan-Bildung. Diese Nadelflösse zerfallen zuletzt.

Ein weiteres Wachstum der Nadeln konnte nicht erzwungen werden; allenfalls bildete sich der thermodynamisch stabilere Hollandit [8]. Sehr oft wurde eine Wechselstruktur von Hollandit-Mikrodomänen in einer Psilomelanmatrix und umgekehrt gefunden; wegen gleicher Gitterabmessungen in zwei Dimensionen existiert anscheinend eine lückenlose Mischkristallreihe beider Kristallarten bis hinab in die Dimension der Elementarzelle. Solche Produkte erscheinen röntgenographisch als fast amorph; doch handelt es sich um wohl ausgebildete Kristalle. Die Röntgenreflexverbreiterung stammt von der Gitterfehlordnung (Abb. 3). Die Indizierung des Röntgendiagramms des kristallinsten Produkts gelang mit der Zelle von *P.M. de Wolff* in der ASTM-(JCPDS-)Karte 14-627:

$$\begin{array}{ll}
 a_0 = 13,94 \text{ \AA} & \beta = 92,36^\circ \\
 b_0 = 2,84_6 \text{ \AA} & \text{Rgr. C2/m (mkl.)} \\
 c_0 = 9,68_3 \text{ \AA} & D_{\text{pyknom., Dekalin}} = 4,73 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3} \\
 & D_{\text{berech.}} = 4,76 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3} \\
 z = 2 \text{ Formeleinheiten } \text{Ba}_{\frac{2}{3}} \text{Mn}_5 \text{O}_{10} \cdot \frac{4}{3} \text{H}_2\text{O}
 \end{array}$$

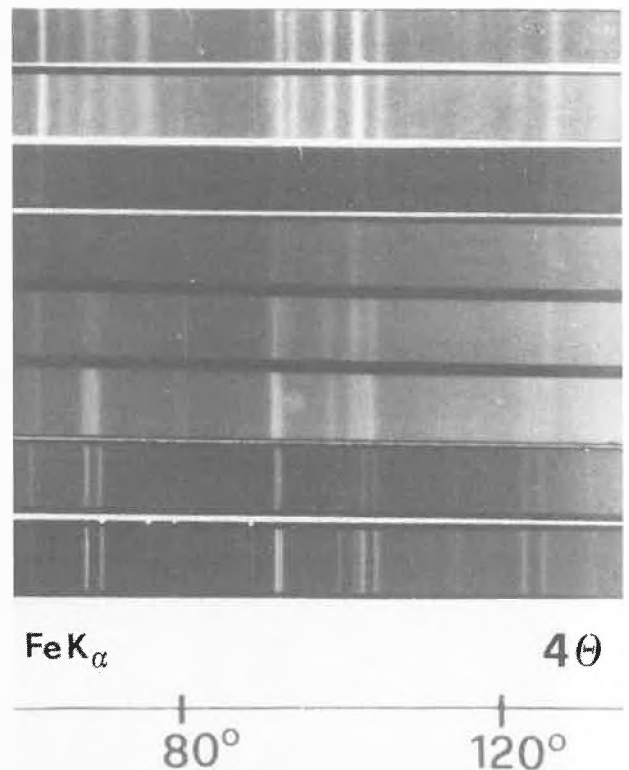


Abb. 3: Röntgendiagramme von synthetischem Psilomelan. Zuerst das Mineral zum Vergleich, zuunserst zum Vergleich synthetischer Hollandit. Die blank erscheinenden Röntgenfilme täuschen amorphes Material vor, entstehen jedoch wegen Gitterfehlordnung (Wechselstruktur).

Die a- und c-Achsen sind gegenüber *Wadsley* [5] vertauscht. Gitterdirektabbildungen bei höchster Vergrößerung bestätigen die Wechselstrukturen (engl. «lattice intergrowth») (Abb. 4). An natürlichem Psilomelan beobachteten *Turner* und *Buseck* [9] ähnliche Erscheinungen im Elektronenmikroskop.

Die analytische Bruttoformel ergab sich zu  $\text{Ba}_{2,18}\text{Mn}_{15,1}\text{O}_{30} \cdot 5,4\text{H}_2\text{O}$ , was befriedigend mit der erwähnten Formel von *Wadsley* [5] übereinstimmt. Mit der BET-Oberfläche von  $35 \text{ m}^2/\text{g}$  erhält man die überzähligen  $1,4 \text{ H}_2\text{O}$  als Sorptionswasser; der Rest ist fest ins Gitter eingebaut.

Auf der Thermowaage verliert unser Produkt im Hochvakuum kontinuierlich Wasser bis  $600^\circ\text{C}$ , mit einem Maximum bei ca.  $400^\circ\text{C}$ . Dort steigt auch der  $\text{O}_2$ -Partialdruck an und erreicht bei  $680^\circ\text{C}$  sein Maximum (Abb. 5). Hier geht das Tunnel-Gitter zu Bruch. Als Endprodukte fanden wir  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  und  $\text{BaMnO}_3$ . Isotherme Versuche in feuchter Luft ergaben, dass beim Abkühlen (unabhängig von der erreichten Temperatur) stets 2% des abgegebenen Wassers wieder aufgenommen wurden; dies ist das Sorptionswasser. Im übrigen geht der Psilomelan schleichend via Wechselstrukturen in Hollandit über. Eine reversible Abgabe des Konstitutionswassers aus den Kanälen findet somit nicht statt. Der Tunnel-Inhalt stabilisiert die

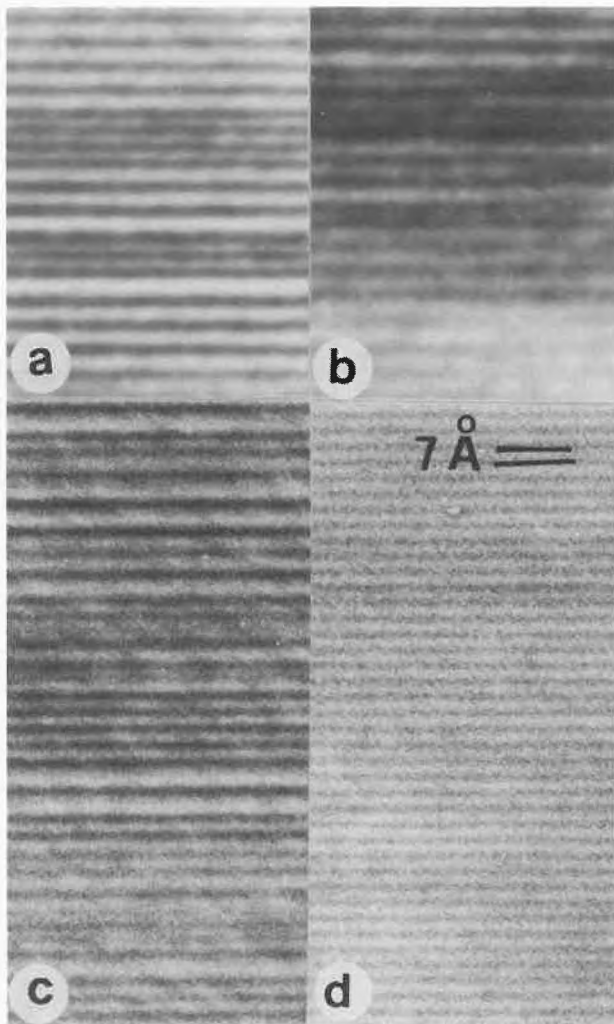


Abb. 4: a)-c) Gitterdirektabbildung von Psilomelan-Tunnels in je einem Kristall. 7,4 Å grosse Tunnels sind Hollandit-Typ-Mikrodomänen (kleine Abstände); die 10,3 Å grossen Abstände sind Psilomelan-Tunnels. Die grossen Abstände sind wegen um 45° verschiedener kristallographischer Orientierung nicht doppelt so gross wie die kleinen. Selten traten auch 12,6 Å-Abstände auf, d.h., Vierertunnels. d) Reiner synthetischer Hollandit, aus Psilomelan bei 750°.

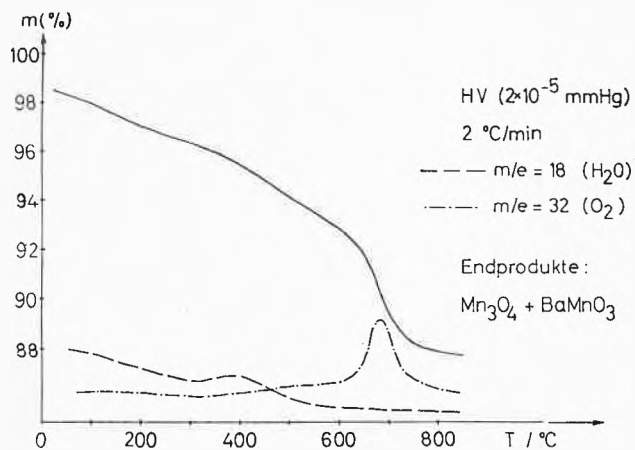


Abb. 5: TG-MS-Versuch im Hochvakuum, mit eingezeichneten Partialdruckkurven für die entweichenden Gase H<sub>2</sub>O und O<sub>2</sub>.

Struktur; entleert man die Tunnels, so bilden sich die von Ba<sup>2+</sup>-Ionen gestützten Hollandit-Tunnels. Entfernt man durch Säureeinwirkung die Ba<sup>2+</sup>, so zerfällt die Struktur gänzlich, und es entsteht via Keimbildung  $\gamma$ -MnO<sub>2</sub>.

#### Ionenaustausch

Auch bei höheren Temperaturen (250°C) tritt selbst bei 20-fachem K<sup>+</sup>- oder Sr<sup>2+</sup>-Ueberschuss kein Ionenaustausch statt. Bei ZT nimmt unser Produkt 0,3% Cu<sup>2+</sup> aus einer 10<sup>-4</sup>-M Lösung auf (zum Vergleich:

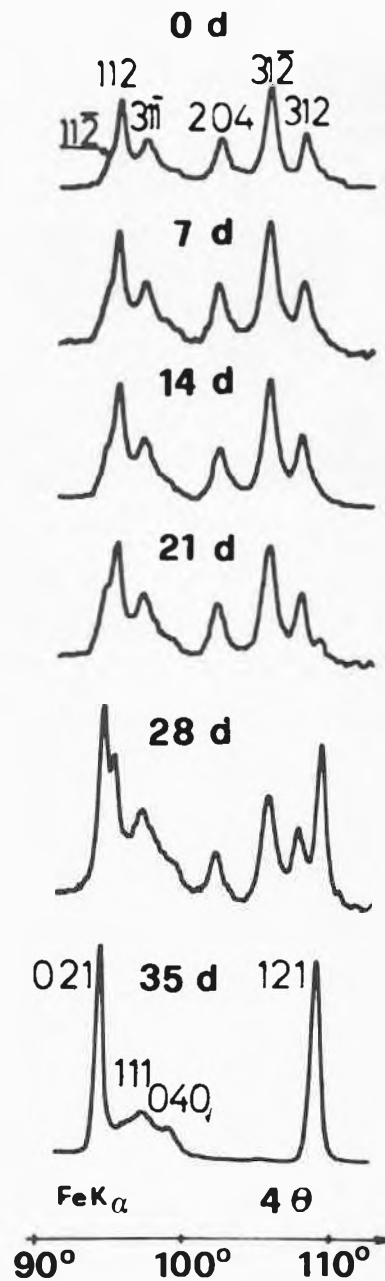


Abb. 6: Reaktion von synthetischem Psilomelan in 2-M HNO<sub>3</sub> bei 80°C; Densitometerkurven der Röntgendiagramme nach 0, 7, 14, 21, 28 und 35 Tagen. Zuunserst:  $\gamma$ -MnO<sub>2</sub>. Bei monatelangem Kochen entsteht  $\beta$ -MnO<sub>2</sub>.

Na-10 $\text{\AA}$ -Phyllo-manganat(IV) nimmt fast 13% auf). Mit  $\text{H}^+$  reagiert Psilomelan träge: In 2-M  $\text{HNO}_3$  findet man erst nach 2 Wochen bei 80°C am Rückfluss die ersten  $\gamma$ - $\text{MnO}_2$ -Prismen im Elektronenmikroskop. Röntgenographisch ist die Reaktion nach 35 Tagen beendet (Abb. 6).

#### 4. Diskussion

Innert 10 Tagen konnten wir somit bei 170°C in einer  $\text{BaCl}_2$ -Lösung reinen Psilomelan in Form von Nadeln der Dimensionen ca. 5000  $\text{\AA}$  Länge, 600  $\text{\AA}$  Breite und 150  $\text{\AA}$  Dicke reproduzierbar darstellen. Seine Idealformel ist  $\text{Ba}_2\text{Mn}_{15}\text{O}_{30}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ . Ebenso wie der früher untersuchte Hollandit zeigt Psilomelan keinerlei Ionenaustauscher-Eigenschaften. Weder  $\text{Ba}^{2+}$ - noch  $\text{Mn}^{2+}$ -Ionen liessen sich austauschen. Das  $\text{Mn}^{2+}$ -Ion scheint mit 0,67-0,82  $\text{\AA}$  Radius viel zu gross für die von Wadsley gefundenen deformierten Koordinations-Oktaeder der Position M 2 zu sein; hingegen passt das  $\text{Mn}^{3+}$ -Ion mit 0,58-0,65  $\text{\AA}$  Radius ausgezeichnet und erklärt durch *Jahn-Teller*-Effekt auch noch die Elongation des Oktaeders. Von den 15 Mn sind 4  $\text{Mn}^{3+}$  und 11  $\text{Mn}^{4+}$ . Die gefüllten Tunneln stützen das Gitter, und der Tunnelinhalt sitzt ziemlich starr auf seinen Plätzen. Die von Burns gemachte Diskussionsbemerkung [10] erweist sich hiermit als vollständig unbegründet. Angesichts der Neigung zur Ausbildung von Wechselstrukturen und im Hinblick auf den leicht durchführbaren Übergang von Psilomelan zum Hollandit darf man die Zweiertunneln als energetisch weniger stabil im Vergleich zu den Eiertunneln des Hollandits bezeichnen. Die Existenz noch

grösserer Tunneln als die des Psilomelans kann nicht bestätigt werden und ist unwahrscheinlich.

#### Verdankungen

Die Autoren sind dem Schweizerischen Nationalfonds für die Teilfinanzierung des Elektronenmikroskops *Hitachi H-600-2* verbunden (Projekt Nr. 2.023.-0.81). Sie danken ferner Herrn Prof. *Tj. Peters* und Herrn *A. Liechti* für die Unterstützung bei Experimenten im Hydrothermallabor des Mineralogisch-petrographischen Instituts. *Frl. E. Ettinger* und *Frl. B. Frey* danken sie für photographische und andere Arbeiten und Herrn *R. Steiner* für Hilfe bei instrumentellen Problemen. Herrn Prof. *Dr. A. Stalder* vom Naturhistorischen Museum Bern danken wir für eine Vergleichsprobe des Minerals Psilomelan aus Schneeberg/Sachsen (Nr. 1910) und Herrn *Trusch* für die AAS-Analysen. Der Stiftung der Portlandzementfabrik Laufen verdanken wir einen Beitrag zur Finanzierung des Röntgenspektrometers.

#### Literatur

- 1 *W. Haidinger*: Trans. Roy. Soc. Edinb. 11, 129 (1831).
- 2 *M. Fleischer* und *W.E. Richmond*: Econ. Geol. 38, 269 (1943).
- 3 *A.D. Wadsley*: Amer. Min. 35, 485 (1950).
- 4 *M. Fleischer*: Amer. Min. 45, 176 (1960).
- 5 *A.D. Wadsley*: Acta Cryst. 6, 433 (1953).
- 6 *R.G. Burns* und *V.M. Burns*: mündl. Vortrag am Mn-Symposium des IGC 1976 in Sydney, dann mehrmals gedruckt. Für eine vollständige Burns-Bibliographie siehe Kapitel «Manganese Oxides» in: Marine Minerals, von *R.G. Burns* [Ed.]. Short Course Notes Vol. 6, Min. Soc. Am., Washington D.C. (1979). (Keine experimentelle Evidenz erhältlich!).
- 7 *G. Gattow* und *H.G. Wendlandt*: Z. analyt. Chem. 174, 15 (1960).
- 8 *R. Giovanoli* und *B. Balmer*: CHIMIA 35, 53 (1981).
- 9 *S. Turner* und *P.R. Buseck*: Science 203, 456 (1979).
- 10 *R.G. Burns*: Diskussionsbemerkung in: Cl. Lalou [Ed.], La genèse des nodules de manganèse, Colloques Internationaux de CNRS, Paris, No. 289, 314 (1979).

## Exzessvolumina der binären Systeme aus Benzol, Toluol, Ethylbenzol und p-Xylol mit Cyclohexan bei 298,15 K \*

Hans Arm \*\*, Rudolf Hauser, Jörg Herrmann,  
Institut für organische Chemie der Universität Bern, Freiestrasse 3, CH-3012 Bern.

#### Abstract

The excess volumes of the binary mixtures of benzene, toluene, ethylbenzene, and p-xylene with cyclohexane have been measured with a dilatometer over the whole composition range at 298,15 K.

Mit einem bereits früher beschriebenen Verdünnungsdilatometer [1] wurden die beim Mischen auftretenden Volumeneffekte der binären Systeme Benzol + Cyclohexan, Toluol + Cyclohexan, Ethylbenzol + Cyclohexan und p-Xylol + Cyclohexan im gesamten

Konzentrationsbereich bei 298,15 K gemessen und daraus die entsprechenden Exzessvolumina nach  $V^E = \Delta V / (n_1 + n_2)$  ( $V^E$ : Exzessvolumen,  $\Delta V$ : gemessene Volumenänderung beim Mischen,  $n_1$  bzw.  $n_2$ : Molzahlen der Komponente 1 bzw. 2) bestimmt. Einerseits wollten wir die Messgenauigkeit unseres Dilatometers unter verschiedenen Bedingungen testen, und andererseits wurden die aus den Exzessvolumina berechenbaren Dichten der vier Systeme in einem andern Zusammenhang benötigt; dabei drängte sich in einzelnen Fällen eine experimentelle Überprüfung der zur Verfügung stehenden Literaturwerte auf.

\* Eingegangen am 13. September 1983

\*\* Korrespondenzadressat: Prof. H. Arm

## Experimentelles

Die verwendeten Reagentien wurden in der Qualität «purissimum, pro analysi» bei der Firma FLUKA AG in Buchs beschafft. Die garantierten und von uns gaschromatographisch überprüften Reinheitsgrade betragen für Cyclohexan, Benzol und Toluol > 99,5% und für Ethylbenzol und p-Xylol > 99%. Die Reagentien wurden über Molekularsieb 4 Å getrocknet und vor dem Einfüllen in das Dilatometer durch Vakuum- und Ultraschallbehandlung entgast. Weitere Reinigungsoperationen wurden nicht vorgenommen. Die Temperatur des Dilatometers betrug  $298,15 \pm 0,05$  K.

## Resultate

Die experimentell ermittelten Werte wurden mit der Funktion

$$V^E = x_2(1-x_2) \sum_{j=0}^{n-1} A_j(2x_2-1)^j \quad (a)$$

( $x_2$ : Molenbruch von Cyclohexan; ( $A_j$ : Koeffizient nach der Methode der kleinsten Quadrate approximiert.)

Die Standardabweichung  $\sigma$  wurde wie folgt berechnet [2]:

$$\sigma = \left\{ \sum_{i=1}^m [V_i^E(\text{gemessen}) - V_i^E(\text{berechnet})]^2 / (m-n) \right\}^{\frac{1}{2}} \quad (b)$$

( $m$ : Anzahl Messwerte;  $n$ : Anzahl Koeffizienten  $A_j$ ).

Die nach (a) und (b) berechneten Grössen lauten für die einzelnen Systeme wie folgt:

Benzol (1) + Cyclohexan (2):

$$\begin{aligned} m &= 24 \\ A_0 &= 2,60576 \\ A_1 &= 0,08898 \\ \sigma &= 0,0032 \end{aligned}$$

Toluol (1) + Cyclohexan (2):

$$\begin{aligned} m &= 33 \\ A_0 &= 2,29994 \\ A_1 &= 0,37556 \\ \sigma &= 0,0066 \end{aligned}$$

Ethylbenzol (1) + Cyclohexan (2):

$$\begin{aligned} m &= 30 \\ A_0 &= 2,21962 \\ A_1 &= 0,41562 \\ A_2 &= -0,22625 \\ A_3 &= 0,21538 \\ \sigma &= 0,0030 \end{aligned}$$

p-Xylol (1) + Cyclohexan (2):

$$\begin{aligned} m &= 30 \\ A_0 &= 2,28191 \\ A_1 &= 0,63789 \\ A_2 &= 0,49847 \\ A_3 &= 0,07847 \\ \sigma &= 0,0028 \end{aligned}$$

## Diskussion

Während für das System Benzol + Cyclohexan, seit es von Powell und Swinton [3] als Testsystem für  $V^E$ -Messmethoden vorgeschlagen wurde, sehr viele (siehe z. B. [3-9]), zum Teil auch kritisch evaluierte Literaturwerte [10] vorliegen, existieren für die übrigen Systeme nur wenige Vergleichswerte. Der Vergleich ist in den Tabellen 1 und 2 für äquidistante Molenbruchschritte anhand existierender oder neu berechneter Approximationsgleichungen vom Typ (a) vorgenommen. Eben-

falls enthalten sind die nach (b) für die jeweiligen Literaturwerte berechneten Standardabweichungen.

$x_2$	$V^E [\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}]$						
	gemessen	[4]	[5]	[6]	[7]	[8]	[9]
0,1	0,2281	0,2294	0,2297	0,2317	0,2267	0,2255	0,2307
0,2	0,4084	0,4091	0,4092	0,4124	0,4080	0,4048	0,4118
0,3	0,5397	0,5393	0,5390	0,5426	0,5399	0,5364	0,5430
0,4	0,6211	0,6197	0,6193	0,6229	0,6221	0,6188	0,6239
0,5	0,6514	0,6497	0,6496	0,6532	0,6533	0,6507	0,6538
0,6	0,6297	0,6284	0,6289	0,6325	0,6322	0,6305	0,6319
0,7	0,5547	0,5545	0,5558	0,5588	0,5576	0,5568	0,5569
0,8	0,4255	0,4264	0,4283	0,4299	0,4282	0,4281	0,4277
0,9	0,2409	0,2424	0,2440	0,2437	0,2427	0,2430	0,2427
$\sigma$	0,0032	0,0008	0,0007	0,0004	0,0017	0,0041	0,0042

Tabelle 1: Exzessvolumina des Systems Benzol (1) + Cyclohexan (2); Vergleich mit Literaturwerten

$x_2$	$V^E [\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}]$						
	Toluol (1) + Cyclohexan (2)		Ethylbenzol (1) + Cyclohexan (2)		p-Xylol (1) + Cyclohexan (2)		
	gemessen	[11]	gemessen	[12]	gemessen	[12] [13]	
0,1	0,1800	0,1826	0,1469	0,16	0,1845	0,17	0,187
0,2	0,3319	0,3318	0,2948	0,29	0,3299	0,33	0,331
0,3	0,4514	0,4483	0,4207	0,41	0,4413	0,46	0,441
0,4	0,5340	0,5307	0,5102	0,52	0,5217	0,56	0,521
0,5	0,5750	0,5760	0,5549	0,60	0,5705	0,63	0,570
0,6	0,5700	0,5788	0,5509	0,62	0,5832	0,65	0,584
0,7	0,5145	0,5325	0,4963	0,56	0,5506	0,61	0,552
0,8	0,4040	0,4280	0,3895	0,42	0,4578	0,50	0,458
0,9	0,2340	0,2547	0,2266	0,22	0,2836	0,30	0,282
$\sigma$	0,0066	0,0052	0,0030	0,04	0,0028	0,02	0,002

Tabelle 2: Exzessvolumina der Systeme Toluol (1) + Cyclohexan (2), Ethylbenzol (1) + Cyclohexan (2) und p-Xylol (1) + Cyclohexan (2); Vergleich mit Literaturwerten

Beim System Benzol + Cyclohexan ist eine sehr gute Übereinstimmung unserer Werte mit denjenigen von Stokes et al. [4] festzustellen. Beim System Toluol + Cyclohexan liegen die Werte von Letcher [11] im Bereich  $0,5 < x_2 < 1,0$  etwas höher als die unsrigen. Beim System Ethylbenzol + Cyclohexan sind die einzigen aufgefundenen Vergleichswerte von Jain et al. [12] zu ungenau für eine kritische Beurteilung. Dasselbe gilt für die Werte derselben Autoren für das System p-Xylol + Cyclohexan. Dagegen besteht hier eine gute Übereinstimmung unserer Werte mit denjenigen von Rajagopal et al. [13]. Die Standardabweichung unserer Messungen beträgt für drei Systeme  $0,003 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ , d. h. rund 0,5% der jeweiligen Maximalwerte von  $V^E$ ; beim System Toluol + Cyclohexan ist sie doppelt so gross.

Die  $V^E, x$ -Kurven aller vier Systeme sind im ganzen Mischungsbereich positiv und annähernd symmetrisch zu  $x = 0,5$  mit einem Maximalwert von  $0,60 \pm 0,05 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ . Ähnliche Abhängigkeiten wurden bei den Systemen Benzol + Methylcyclohexan [14] (Maximum von  $V^E = 0,57 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$  bei  $x_2 = 0,5$ ) und Toluol + Methylcyclohexan [8] (Maximum von  $V^E = 0,39 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$  bei  $x_2 = 0,5$ ) festgestellt.

## Literatur

- 1 H. Arm, R. Christen und R. Hauser: *Chimia* 35, 435 (1981).
- 2 IUPAC Commission 1.2 on Thermodynamics, *J. Chem. Eng. Data* 27, 221 (1982).
- 3 R. J. Powell und F. L. Swinton: *J. Chem. Eng. Data* 13, 260 (1968).

- 4 *R. H. Stokes, B. J. Levien und K. N. Marsh:* J. Chem. Thermodyn. 2, 43 (1979).
- 5 *M. K. Kumaran und M. L. McGlashan:* J. Chem. Thermodyn. 9, 259 (1977).
- 6 *R. Tanaka, O. Kiyohara, P. J. D'Arcy und G. C. Benson:* Can. J. Chem. 53, 2262 (1975).
- 7 *O. Kiyohara und G. C. Benson:* Can. J. Chem. 51, 2489 (1973).
- 8 *D. J. Stookey, N. M. Sallak und B. D. Smith:* J. Chem. Thermodyn. 5, 741 (1973).
- 9 *M. K. Dutta-Choudhury, G. Dessauges und W. A. Van Hook:* J. Phys. Chem. 86, 4068 (1982).
- 10 *Y. P. Handa und G. C. Benson:* Fluid Phase Equilib. 3, 185 (1979).
- 11 *T. M. Letcher:* J. Chem. Thermodyn. 4, 159 (1972).
- 12 *D. V. S. Jain, O. P. Yadav und V. Arora:* Indian J. Chem. 10, 425 (1972).
- 13 *E. Rajagopal und S. V. Subrahmanyam:* Bull. Chem. Soc. Jpn. 54, 282 (1981).
- 14 *T. M. Letcher:* J. Chem. Thermodyn. 4, 551 (1972).