

Mit *o*-Xylol und Aluminiumchlorid gab Indandion nur harzige Produkte; mit Benzol und Schwefelsäure erfolgte keine Umsetzung. 3,3-Dibrom-indandion-(1,2)<sup>1)</sup> gab mit Benzol und Aluminiumchlorid nur zähe bis ölige Produkte.

Versuche mit Borfluorid. Dibrom-diacetyl, Isatin und Brenztraubensäure wurden jedes in Benzol-Äther (9:1) gelöst, bei Zimmertemperatur mit Borfluorid gesättigt und eine Stunde auf dem Wasserbad erhitzt. Bei der Aufarbeitung wurde in allen Fällen nur Ausgangsmaterial zurückerhalten.

Die Analysen wurden z. T. in unserem Laboratorium durch Frl. *U. Waldner*, z. T. im analytischen Laboratorium der *Ciba Aktiengesellschaft* (Dr. *H. Gubser*) ausgeführt.

Universität Basel, Anstalt für organische Chemie.

## 61. Gestalt und Grösse gelöster Fadenmolekel aus Streulichtdepolarisationsmessungen

(Vorläufige Mitteilung)

von **Hans Kuhn**.

(11. II. 46.)

Es zeigt sich, dass der Depolarisationsgrad des Streulichts von Fadenmolekellösungen auf Grund des von *Werner Kuhn*<sup>2)</sup> begründeten Bildes des statistischen Knäuels berechnet und zur Bestimmung der Gestalt und Grösse gelöster Fadenmolekel verwendet werden kann.

Wir betrachten dazu eine verdünnte Fadenmolekellösung vom Volumen  $V$ , welche  $G$  Fadenmolekel pro  $\text{cm}^3$ , also insgesamt  $G \cdot V$  Fäden gelöst enthält. Jede Molekel sei aus  $N_m$  statistischen Vorzugselementen der Länge  $A_m$  zusammengesetzt<sup>3)</sup>. Die einzelnen statistischen Vorzugselemente seien durch die Polarisierbarkeit  $\alpha_1$  parallel und  $\alpha_2$  senkrecht zur Achse eines herausgegriffenen Elements gekennzeichnet<sup>4)</sup>.

Die Lösung werde mit linear polarisiertem Licht der Intensität  $J_0$  bestrahlt, dessen elektrischer Vektor in der  $z$ -Richtung schwingt (Fig. 1). Wir fragen nach der Intensität und dem Polarisationszustand des Streulichts, welches in einer beliebigen, durch die Polar-

<sup>1)</sup> *F. C. Koelsch* und *H. Hochmann*, *J. Org. Chem.* **3**, 503 (1939).

<sup>2)</sup> *W. Kuhn*, *Kolloid-Z.* **76**, 258 (1936); *Angew. Chem.* **51**, 640 (1938).

<sup>3)</sup> Über die genauere Bedeutung der Grössen  $A_m$  und  $N_m$  s. *W. Kuhn* und *H. Kuhn*, *Helv.* **26**, 1394 (1943). Die Längen  $A_m$  der statistischen Vorzugselemente sind für Fadenmolekel ein und derselben polymerhomologen Reihe charakteristisch und nur noch vom Lösungsmittel abhängig. Die Zahl  $N_m$  der statistischen Vorzugselemente ist gleich  $N_m = Zb/A_m$ , wobei  $Z$  den Polymerisationsgrad und  $b$  die hydrodynamische Länge eines monomeren Restes darstellt. Die Grösse  $b$  ist für eine polymerhomologe Reihe von Fadenmolekeln charakteristisch und leicht aus röntgenometrischen Daten berechenbar.

<sup>4)</sup> Vgl. *W. Kuhn* und *F. Grün*, *Kolloid-Z.* **101**, 248 (1942).

koordinaten  $\vartheta$  und  $\varphi$  gekennzeichneten Richtung in einem gegenüber den Abmessungen der streuenden Lösung grossen Abstände a beobachtet wird.

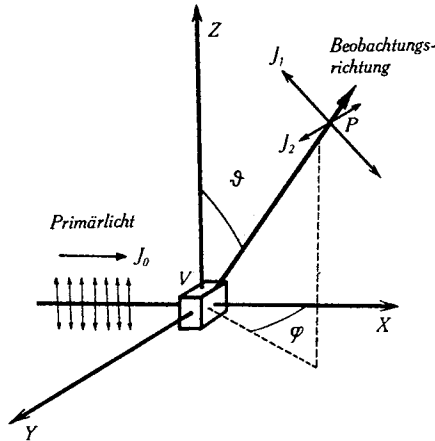


Fig. 1.

Die von den verschiedenen Fadenmolekeln in bestimmter Richtung ausgesandten Sekundärstrahlen können, wenn die Lösung verdünnt ist, als voneinander unabhängig, d. h. als inkohärent betrachtet werden. Ihre Intensitäten sind zu addieren. Dagegen sind die von den statistischen Vorzugselementen eines Fadens gelieferten Beiträge kohärent; ist der Fadenknäuel klein gegen die Lichtwellenlänge, so sind also die Amplituden der Feldstärken der einzelnen Beiträge zu addieren, um die Amplitude der vom Gesamtfaden erzeugten Feldstärke zu erhalten.

Würde die räumliche Orientierung der optisch anisotropen Fadenelemente einer hervorgehobenen Fadenmolekel keine Schwankungen besitzen, so hätte das resultierende Streumoment der Molekel genau die Richtung des elektrischen Vektors des Primärstrahls, der Depolarisationsgrad wäre also gleich null. Zufolge Schwankungen der Richtungsverteilung wird indessen das resultierende Streumoment mit der Richtung des elektrischen Vektors des einfallenden Lichtstrahls nicht genau übereinstimmen, so dass eine teilweise Depolarisation des Streulichts eintritt.

Die quantitative Berechnung gestattet, die Intensitäten  $J_1$  und  $J_2$  der Komponenten des Streulichts anzugeben, dessen elektrischer Vektor in der durch die Schwingungsrichtung des Primärlichts (die z-Richtung) und die Beobachtungsrichtung gebildeten Ebene bzw. senkrecht dazu schwingt (Fig. 1).

Zunächst gilt allgemein:

$$J_2 = J_0 \frac{(2\pi)^4}{a^2 \lambda_{\text{vac}}^4} G V N_m \cdot \frac{(\alpha_1 - \alpha_2)^2}{15} \quad (\bar{h} \text{ beliebig, } N_m \geq 1) \quad (1)$$

Für  $J_1$  erhalten wir im Falle:  $N_m \gg 1$ :

$$J_1 = J_0 \frac{(2\pi)^4}{a^2 \lambda_{\text{vac}}^4} \text{GV} \sin^2 \vartheta \left( \frac{\alpha_1 + 2\alpha_2}{3} \right)^2 N_m^2 \frac{2}{\varepsilon^2} (e^{-\varepsilon} - 1 + \varepsilon) \quad (2)$$

(kleine Konzentration,  $\bar{h}$  beliebig,  $N_m \gg 1$ ,  $A_m \ll \lambda$ )

wobei

$$\varepsilon = \frac{8}{3} \pi^2 \frac{A_m^2 N_m}{\lambda^2} \sin^2 \frac{\varphi}{2} = \frac{8}{3} \pi^2 \frac{\bar{h}^2}{\lambda^2} \sin^2 \frac{\varphi}{2} \quad (2a)$$

gesetzt ist.

Andererseits ist im Falle:  $\bar{h} \ll \lambda$ ;  $N_m \gg 1$ :

$$J_1 = J_0 \frac{(2\pi)^4}{a^2 \lambda_{\text{vac}}^4} \text{GV} \left[ N_m^2 \left( \frac{\alpha_1 + 2\alpha_2}{3} \right)^2 \sin^2 \vartheta + N_m \frac{4(\alpha_1 - \alpha_2)^2}{45} \sin^2 \vartheta + \frac{1}{15} N_m (\alpha_1 - \alpha_2)^2 \cos^2 \vartheta \right] \quad (3)$$

(kleine Konzentration;  $N_m \gg 1$ ;  $\bar{h} \ll \lambda$ )

Dabei bedeutet  $\lambda_{\text{vac}}$  die Lichtwellenlänge im Vakuum,  $\lambda = \lambda_{\text{vac}}/n_0$  ( $n_0 =$  Brechungsindex des Lösungsmittels) die Lichtwellenlänge im Medium,  $\bar{h} = 0,92 A_m \sqrt{N_m}$  der Mittelwert des Abstandes  $h$  zwischen Fadenanfangspunkt und Fadenendpunkt und  $\bar{h}^2 = N_m A_m^2$  der Mittelwert des Quadrates dieses Abstandes.

Aus (1) und (2) bzw. (3) folgt für den Depolarisationsgrad

$$\Delta = \left( \frac{J_2}{J_1} \right)_{\vartheta = \pi/2; \varphi = \pi/2}$$

des Streulichts, welches aus der  $y$ -Richtung von Fig. 1 beobachtet wird unter Berücksichtigung, dass nach Anm. 2  $N_m = Zb/A_m$  ist:

$$\Delta = \left( \frac{\alpha_1 - \alpha_2}{\alpha_1 + 2\alpha_2} \right)^2 \frac{A_m}{15b} \frac{1}{Z} \frac{\left( \frac{4\pi^2}{3} \frac{A_m b}{\lambda^2} Z \right)^2}{2 \left( e^{-\frac{4\pi^2}{3} \frac{A_m b}{\lambda^2} Z} - 1 + \frac{4\pi^2}{3} \frac{A_m b}{\lambda^2} Z \right)} \quad (4)$$

(kleine Konzentration:  $N_m \gg 1$ ;  $A_m \ll \lambda$ )

Für  $\bar{h} \ll \lambda$  geht (4) über in:

$$\Delta_{\bar{h} \ll \lambda} = \frac{K_\Delta}{Z} \quad (5)$$

wobei für

$$K_\Delta = \left( \frac{\alpha_1 - \alpha_2}{\alpha_1 + 2\alpha_2} \right)^2 \cdot \frac{A_m}{15b} \quad (5a)$$

gesetzt wird. Der Depolarisationsgrad  $\Delta$  verdünnter Lösungen von Fadenmolekeln von relativ kleinem Polymerisationsgrad (Mittelwert des Abstandes  $h$  zwischen Fadenanfangspunkt und Endpunkt klein gegenüber der Wellenlänge  $\lambda$ ) wächst nach Gl. (5) innerhalb einer polymerhomologen Reihe von Fadenmolekeln umgekehrt proportional mit dem Polymerisationsgrad  $Z$  an. Die Proportionalitätskonstante  $K_\Delta$  (Depolarisationskonstante) ist allein von

Grössen abhängig, die durch Messung zugänglich sind<sup>1)</sup>. Der Vergleich mit Depolarisationsmessungen von *Lotmar*<sup>2)</sup> an verdünnten Nitrocelluloselösungen zeigt, dass sowohl die Abhängigkeit (5) als auch der nach (5a) berechnete Zahlenwert von  $K_A$  mit der Erfahrung im Einklang steht. Unter der Annahme stäbchenförmiger Fadenmolekel ist eine wesentlich andere Abhängigkeit des Depolarisationsgrades vom Polymerisationsgrade zu erwarten.

Bei mittleren Polymerisationsgraden (d. h. sobald der Mittelwert des Abstandes  $h$  von der Grössenordnung der Viertelslichtwellenlänge  $\lambda/4$  wird) steigt die Grösse  $1/\Delta$  gemäss Gl. (4) schwächer als proportional mit  $Z$  an und ist beispielsweise für Molekel, deren Mittelwert  $\bar{h} = 0,41 \lambda$  ist, gerade halb so gross als sie wäre, wenn der anfänglich vorhandene proportionale Anstieg (gemäss Gl. (5)) bei grösseren Werten von  $Z$  erhalten bliebe.

Dieses Verhalten wird durch die erwähnten Messungen von *Lotmar* ebenfalls bestätigt, indem die besagte Abweichung beispielsweise bei Nitrocellulosemolekeln vom Polymerisationsgrad  $Z = 250$  eintritt. Die quantitative Auswertung dieser Messung mit Hilfe von Gl. (4) liefert  $\bar{h} = 0,4 \times 10^{-5}$  cm, was in guter Übereinstimmung steht zu den aus Viskositäts- und Strömungsdoppelbrechungsmessungen<sup>3)</sup> sowie aus Messungen der Sedimentations- und Diffusionskonstante von Fadenmolekeln<sup>4)</sup> gezogenen Schlussfolgerungen, welche für Nitrocellulosemolekel desselben Polymerisationsgrades ( $Z = 250$ ) im Lösungsmittel Butylacetat  $\bar{h} = 0,5 \times 10^{-5}$  cm ergeben.

Für  $\bar{h} \gg \lambda$  geht (4) über in:

$$A_{\bar{h} \gg \lambda} = \frac{2\pi^2}{45} \frac{1}{\lambda^2} \left( \frac{\alpha_1 - \alpha_2}{\alpha_1 + 2\alpha_2} \right)^2 \cdot A_m^2 = \frac{2\pi^2}{3} \frac{b}{\lambda^2} K_A \cdot A_m \quad (6)$$

Der Depolarisationsgrad verdünnter Lösungen von Fadenmolekeln ist somit im Bereiche hoher Polymerisationsgrade (Mittelwert des Abstandes  $h$  zwischen Anfangs- und Endpunkt eines Fadenknäuels gross gegenüber der Wellenlänge  $\lambda$ ) in einer polymerhomologen Reihe vom Polymeri-

<sup>1)</sup> Die Grössen  $A_m$  und  $\alpha_1 - \alpha_2$  sind beispielsweise aus Viskositäts- und Strömungsdoppelbrechungsmessungen zu entnehmen. Die mittlere Polarisierbarkeit  $\bar{\alpha} = (\alpha_1 + 2\alpha_2)/3$  kann aus dem Brechungsindex  $n_0$  des Lösungsmittels und aus dem Differentialquotienten  $dn/dc$  ( $n$  Brechungsindex der Fadenmolekellösung,  $c$  Konzentration in Grundmol pro Liter) nach der Beziehung

$$\bar{\alpha} = \frac{\alpha_1 + 2\alpha_2}{3} = \frac{dn}{dc} \left( \frac{1}{n_0^2 - 1} - \frac{1}{n_0^2 + 2} \right) \frac{A_m}{b} \cdot \frac{3 \times 10^3}{2\pi N_L}$$

( $N_L$  *Loschmidt'sche Zahl*) berechnet werden.

<sup>2)</sup> *W. Lotmar*, *Helv.* **21**, 953 (1938).

<sup>3)</sup> *W. Kuhn* und *H. Kuhn*, *Helv.* **26**, 1394 (1943), **28**, 1533 (1945), **29**, 71 (1946).

<sup>4)</sup> *H. Kuhn*, *Schw. Ch. Z.* **28**, 373 (1945).

sationsgrad unabhängig. Die Beziehung (6) gestattet ihrerseits, aus den experimentell feststellbaren Grössen  $\Delta_{\bar{v} \gg \lambda}$ ,  $K_1$  und  $\lambda$  und aus der nach Anm. 2 leicht angebbaren Grösse  $b$  die Länge  $A_m$  zu bestimmen und kann daher ebenfalls zur Ermittlung der Gestalt und Grösse gelöster Fadenmolekel benützt werden.

Physikalisch-chemisches Institut der Universität Basel.

## 62. Beitrag zum Problem der Decarboxylierung

(2. Mitteilung)

von **H. Schenkel**.

(11. II. 46.)

In der ersten Mitteilung<sup>1)</sup> wurde die Decarboxylierung der Pyridin-2-carbonsäure in verschiedenen Lösungsmitteln untersucht. Die Leichtigkeit der  $\text{CO}_2$ -Abspaltung wird bei dieser Säure dem besonderen Einfluss des Heteroatoms zugeschrieben. Entsprechend wird in den meisten bisher untersuchten Decarboxylierungsreaktionen die Neigung zur Decarboxylierung auf den Einfluss spezieller Atome oder Atomgruppen zurückgeführt.

In der Anthracen-9-carbonsäure, über deren Decarboxylierung im folgenden berichtet wird, liegt nun eine Säure vor, bei der die gesamte Molekel für die Fähigkeit zur  $\text{CO}_2$ -Abspaltung verantwortlich zu machen ist, da keine speziellen Schlüsselatome im Sinne von *Arndt* und *Eistert*<sup>2)</sup> vorhanden sind.

Über die Verteilung der  $\pi$ -Elektronen im Anthracen liegen theoretische Untersuchungen von *Svartholm*<sup>3)</sup> und *Jonsson*<sup>4)</sup> vor. Ihre Berechnungen ergeben, dass an den Mesostellen des Anthracens eine besonders hohe  $\pi$ -Elektronendichte vorliegt, die für die Leichtigkeit der Decarboxylierung verantwortlich gemacht werden kann.

Im Gegensatz zu den Befunden bei der Pyridin-2-carbonsäure findet bei der Anthracen-9-carbonsäure die Decarboxylierung in sauren Medien leichter statt als in basischen. Auch ist die Aktivierungsenergie, die im Falle der  $\alpha$ -Picolinsäure unabhängig vom Lösungsmittel befunden wurde, bei der Anthracen-9-carbonsäure

<sup>1)</sup> *H. Schenkel* und *A. Klein*, *Helv.* **28**, 1211 (1945).

<sup>2)</sup> *B. Eistert*, *Tautomerie und Mesomerie*, Stuttgart 1938.

<sup>3)</sup> *N. Svartholm*, *Ark. Kem.* **15** A, Nr. 13 (1941).

<sup>4)</sup> *C. V. Jonsson*, *Ark. Kem.* **15** A, Nr. 14 (1941).