

84. Dielektrische Messungen an Cyclanonen.

III. Dielektrisches Verhalten von Cyclotridecanon

von T. Gäumann, U. Gugerli und Hs. H. Günthard.

(29. II. 56.)

1. Einleitung.

In früheren Mitteilungen¹⁾²⁾ berichteten wir über dielektrische Messungen an Cyclanonen mit höchstens 10 Kohlenstoffatomen. Dabei zeigte sich, dass Cyclohexanon und Cycloheptanon je zwei feste Phasen bilden können, von denen die Hochtemperaturphasen eine ähnliche grosse Dielektrizitätskonstante (DK) wie die Flüssigkeit besitzen und einen bei ca. -55° gelegenen Umwandlungspunkt in die dielektrisch normalen Tieftemperaturphasen zeigen. Die Untersuchung der dielektrischen Eigenschaften von Cyclotridecanon führte zu einem neuen Typus des dielektrischen Verhaltens in der Cyclanonreihe, indem der aus der flüssigen Phase beim Schmelzpunkt entstehende Festkörper eine mit fallender Temperatur stark ansteigende Dielektrizitätskonstante aufweist. Über diese Untersuchungen möchten wir die nachstehende Mitteilung machen.

2. Experimenteller Teil.

2.1. Substanzen: Das für die Messungen verwendete Cyclotridecanon wurde synthetisch durch Acyloinkondensation³⁾ hergestellt und über das Semicarbazon und durch Sublimation im Hochvakuum gereinigt.

Physikalische Konstanten: Smp.: 27° .

2.2. Apparaturen: 2.21. Messungen an der flüssigen Phase: RX-Meter der *Boonton Radio Corporation*²⁾⁴⁾.

2.22. Messungen an der festen Phase: *Schering*-Brücke der *General Radio Co.* und RX-Meter der *Boonton Radio Corporation*⁴⁾.

2.3. Bemerkungen zur Messmethodik. 2.31. Cyclotridecanon zeigt ähnlich wie Cyclohexanon und -heptanon eine ausgesprochene Neigung zur Bildung unterkühlter Phasen. Der Umstand, dass der Erstarrungsprozess des Cyclotridecanons von einer starken Volumenabnahme begleitet ist, bedingt, dass der Inhalt des Zylinderkondensators durch Kühlung des Kerns von innen nach aussen zur Erstarrung gebracht werden musste. Gleichzeitig wurde mittels eines geeigneten Reservoirs während des Erstarrungsvorganges noch flüssiges Keton in die Zelle nachgeliefert. Da die elektrischen Eigenschaften einer mässig langen Zuleitung bei den Messungen mit der *Schering*-Brücke keine grossen Kor-

¹⁾ T. Gäumann, U. Gugerli, C. Béguin & Hs. H. Günthard, *Helv.* **39**, 132 (1956); im folgenden mit I bezeichnet.

²⁾ T. Gäumann, U. Gugerli & Hs. H. Günthard, *Helv.* **39**, 145 (1956); im folgenden mit II bezeichnet.

³⁾ Wir danken auch an dieser Stelle Herrn Prof. V. Prelog für die uns überlassene Substanz.

⁴⁾ Wir danken auch an dieser Stelle Herrn Prof. F. Tank für die Erlaubnis, das RX-Meter benützen zu dürfen.

rekturen bedingen, war es auf diese Weise möglich, den Messkondensator thermisch genügend stark von der Brücke zu isolieren, um ihn homogen mit Festkörper füllen zu können.

Bei den Messungen mit dem RX-Meter musste hingegen die Zuleitung möglichst kurz gehalten werden. Der enge thermische Kontakt der Zelle mit der Messbrücke erlaubte praktisch keine homogene Füllung mit Festkörper, so dass bei diesen Messungen mit unvollständig gefüllten Kondensatoren gearbeitet werden musste.

2.32. Bei den Messungen mit beiden Brücken wurden ähnliche Zellen und Zuleitungen benützt wie bei I und II.

2.33. Als Eichflüssigkeit zur Bestimmung der Leerkapazitäten wurde wiederum Aceton verwendet.

3. Auswertungsverfahren und Korrekturen.

3.1. Die Korrekturen für Zuleitungsinduktivität und Brückenfehler wurden gleich vorgenommen wie in I und II.

3.12. Die Volumenabnahme beim Erstarrungsprozess des Cyclotridecanons bringt eine weitere Fehlerquelle zur Auswirkung dadurch, dass der Messkondensator eventuell nur teilweise mit Festkörper gefüllt werden kann. Man kann eine Abschätzung des dadurch verursachten Fehlers auf die folgende Weise erhalten: Hat der durch die Volumenkontraktion entstehende Luftspalt im Zylinderkondensator die Gestalt eines konzentrischen Zylinders und ist die Leitfähigkeit der Substanz sehr klein, so wirkt der Luftspalt wie ein in Serie geschalteter Zylinderkondensator. Ist C_1 die Kapazität des Luftkondensators, C_2 die des mit Festkörper gefüllten Zylinders, so ergibt eine einfache Rechnung

$$C_1 = C_e C_1 (\epsilon' - 1) / (C_1 \cdot \epsilon' - C_e), \quad (3.12-1)$$

$$C_2 = C_e C_1 (\epsilon' - 1) / (C_e - C_1), \quad (3.12-2)$$

wobei C_e die an der Brücke abgelesene Ersatzkapazität der Serienschaltung und ϵ' der Realteil der DK ist.

Die praktische Messung von C_1 mittels des RX-Meters gab für den Fall eines Zylinderkondensators mit 5 bzw. 7 mm Durchmesser bei Füllung mit Cyclotridecanon einen Wert von $C_1 \approx 21 \pm 1$ pF; dies würde einem Luftspalt von ca. 0,1 mm Dicke beim Kern entsprechen.

3.2. Zur Auswertung der Messungen mit dem RX-Meter am flüssigen Keton wurden die Daten in der Ebene der komplexen DK $\epsilon = \epsilon' + i \epsilon''$ dargestellt und die zugehörigen Cole-Bogen bestimmt. Die Cole-Parameter α wurden anhand dieser konstruierten Bogen ermittelt; die Relaxationszeiten wurden mit Hilfe der Sehnenmethode⁵⁾ berechnet.

3.31. Die Auswertung der Messungen am Festkörper mittels Schering-Brücke und RX-Meter wurde auf analoge Weise vorgenommen. Die Cole-Bogen konnten in diesem Falle relativ genau konstruiert werden, da sich die Messdaten praktisch über den ganzen Bereich $0 < \omega \tau_0 < \infty$ erstreckten. Da die Messungen im Gebiet $\omega \tau_0 \gg 1$ auf

⁵⁾ Siehe z. B. II, 3.231. Zu Vergleichszwecken wurde auch die Extrapolationsmethode für tiefe Frequenzen angewandt, siehe z. B. II, 3.232–12. Für die Relaxationszeiten ergaben sich mit diesem Auswertungsverfahren (um ca. 20%) tiefere Werte.

das Vorhandensein eines zweiten Relaxationsprozesses mit kleinem Relaxationsparameter τ_0 hinwies, wurde ein von *Cole*⁶⁾ angegebenes Verfahren benutzt, um Real- und Imaginärteil der DK im Gebiet dieses scheinbar vorhandenen, zweiten Relaxationsprozesses zu bestimmen. Wie *Cole* zeigte, kann man, falls die kritischen Frequenzen zweier Relaxationsprozesse um mindestens einen Faktor 10 auseinanderliegen, die Grössen ϵ' und ϵ'' z. B. des schnelleren Relaxationsprozesses näherungsweise nach den folgenden Formeln berechnen:

$$\epsilon_2'(f) = \epsilon_{\text{bcob.}}' - (\epsilon_0 - \epsilon_1) (f_{1 \text{ krit.}}/f)^{2(1-\alpha)}, \quad (3.31-3)$$

$$\epsilon_2''(f) = \epsilon_{\text{bcob.}}'' - (\epsilon_0 - \epsilon_1) (f_{1 \text{ krit.}}/f)^{1-\alpha}. \quad (3.31-4)$$

Dabei bedeutet $f_{1 \text{ krit.}}$ die kritische Frequenz des langsameren Relaxationsvorganges.

3.32. Korrektur für die Gleichstrom-Leitfähigkeit. Wie Cycloheptanon (s. I) zeigte auch festes Cyclotridecanon eine merkliche Gleichstromleitfähigkeit, die wegen des hohen Relaxationsparameters bei der Bestimmung der Grössen ϵ_0 , ϵ_∞ , α und τ_0 berücksichtigt werden musste. Die Korrekturen wurden wie folgt vorgenommen: Die Gleichstromleitfähigkeit wurde durch Messung des Verlustwinkels bei 1 kHz unter der (durch die Messungen bei höheren Frequenzen praktisch gerechtfertigten) Annahme bestimmt, dass der hierbei gemessene Verlustwinkel durch Gleichstromleitfähigkeit bewirkt werde. Die bei den höheren Frequenzen gemessenen Leitfähigkeiten (Verlustwinkel) wurden hierauf um die d.c.-Leitfähigkeit korrigiert. Der *Cole*-Bogen des langsamen Relaxationsmechanismus wurde aus den korrigierten ϵ' - und ϵ'' -Werten bestimmt, ebenso die statische DK ϵ_0 .

4. Zusammenstellung der Ergebnisse.

4.1. Die Messungen am flüssigen Cyclotridecan ergaben die in Tab. 1 angeführten Daten.

Tabelle 1.

ϵ_0 , ϵ_∞ , α und τ_0 von flüssigem Cyclotridecanon in Abhängigkeit von der Temperatur.

Temp. ° C	ϵ_0	ϵ_∞	$\tau_0 = \tau_M$ s	α
30	9,34	2,91	$4,31 \cdot 10^{-10}$	0,046
35	9,08	3,32	$5,01 \cdot 10^{-10}$	0,018
40	9,06			
45	8,89			

4.2. Aus den Messungen am festen Cyclotridecanon ergaben sich die in Tabelle 2 wiedergegebenen, um Gleichstromleitfähigkeit korrigierten Werte für die statische DK.

⁶⁾ *R. H. Cole & D. W. Davidson*, Journ. chem. Physics **20**, 1389 (1952).

Tabelle 2.

Statische DK von Cyclotridecanon als Temperaturfunktion.

Temp. °C	25	22,5	20	17,5	15	12,5	10
ϵ_0	13,9	17,5	20,2	22,3	24,1	25,5	26,6

4.3. Die statische DK ϵ_0 von flüssigem und festem Cyclotridecanon in Abhängigkeit von Aggregatzustand und Temperatur ist in Fig. 1 graphisch dargestellt.

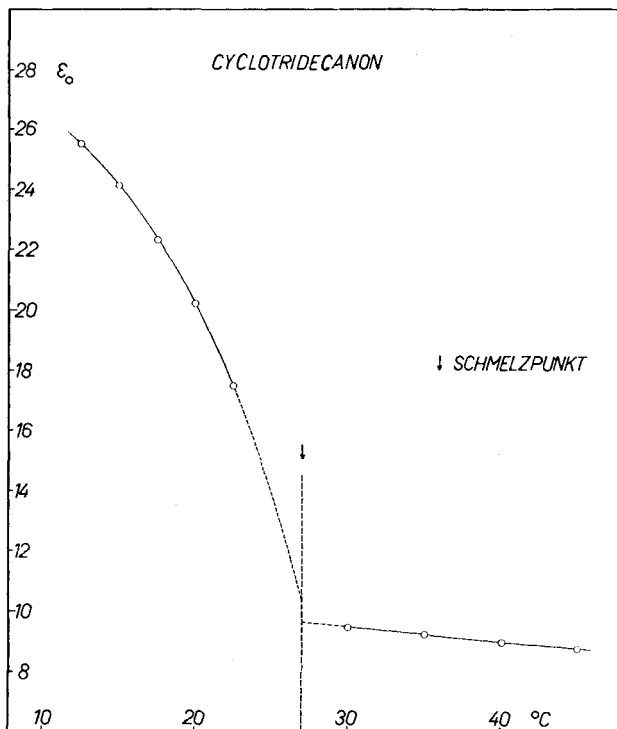


Fig. 1.

4.4. Aus den (wiederum um Gleichstromleitfähigkeit und eventuell Luftspalt im Kondensator korrigierten) Ergebnissen der Messung der komplexen DK von festem und von flüssigem Cyclotridecanon wurden die Cole-Bogen Fig. 2 (bei 30° und 20°) graphisch bestimmt.

Tabelle 3.

Dielektrische Daten des festen Cyclotridecanons.

Temp. °C	ϵ_0	ϵ_1	α	τ_{01} s	ϵ_∞	τ_{02} s
15	24,2	4,25	0,133	$1,25 \cdot 10^{-7}$	3,0	ca. $5 \cdot 10^{-10}$
20	20,4	4,87	0,164	$1,86 \cdot 10^{-7}$	3,0	ca. $5 \cdot 10^{-7}$

Die Parameter der beiden Bestandteile des Cole-Bogens des Festkörpers sind in Tab. 3 zusammengefasst. Die Bestandteile sind, wie unter 3.31 angegeben, als Kreisbogen angenommen.

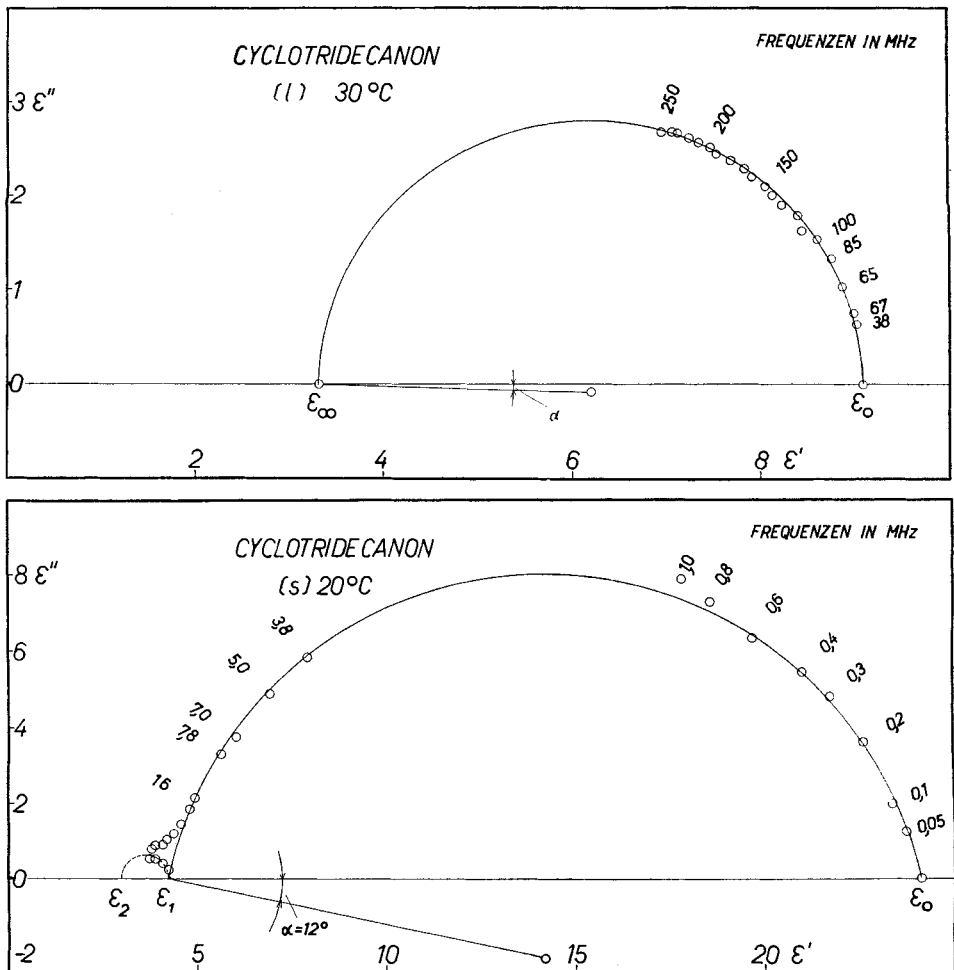


Fig. 2.

5. Diskussion.

5.1. Statische DK. Cyclotridecanon repräsentiert, verglichen mit den bisher bekannt gewordenen Typen dielektrischen Verhaltens in der Cyclanonreihe, einen neuen Typus. Die flüssige Phase dieses Ketons zeigt die statische DK einer polaren Flüssigkeit mit kleiner Relaxationszeit, die feste Phase weist einen auffallend starken Anstieg der statischen DK mit fallender Temperatur unterhalb des Smp. auf. In dem bis jetzt untersuchten Temperaturintervall 10...27° erreicht

dabei die statische DK Werte von 27, scheinbar ohne dass dabei ein Grenzwert in ϵ_0 erreicht würde⁷⁾. Der genannte Anstieg dürfte für organische Festkörper eine erst selten beobachtete Erscheinung darstellen. Es handelt sich eventuell um ein kooperatives Phänomen, bei dem spontane Polarisation grösserer Gitterbezirke zu starker Temperaturabhängigkeit und hoher statischer DK Anlass gibt. Da man zur Zeit keine kristallographischen Daten des Festkörpers kennt, dürfte eine Anwendung der *Kirkwood-Fröhlich*'schen Theorie wenig Aussicht auf eine atomistische Interpretation der DK haben.

5.2. Relaxationsverhalten. In flüssiger Phase zeigt Cyclotridecanon *Debye*'sches Relaxationsverhalten: Der *Cole*-Parameter ist praktisch Null und die Relaxationszeit τ_M von der Grössenordnung $5 \cdot 10^{-10}$ s (35°). Dies ist ca. eine Grössenordnung höher als bei allen andern bisher untersuchten Ketonen. Es ist aber zweifelhaft, ob der aus den Messungen scheinbar abzuleitende Temperaturgang von α und τ_0 – beide Grössen steigen mit steigender Temperatur – der Wirklichkeit entspricht. Die graphische Bestimmung der *Cole*-Bogen ist mit beträchtlichen Unsicherheiten verknüpft, die auf Grund unseres Zahlenmaterials keine Entscheidung hinsichtlich Signifikanz des Temperaturgangs erlauben.

Das Relaxationsverhalten der festen Phase konnte verhältnismässig vollständig ausgemessen werden. Es scheinen zwei Mechanismen vorzuliegen, mit Relaxationsparametern in der Grössenordnung $\tau_{01} \approx 10^{-7}$ s und $\tau_{02} \approx 5 \cdot 10^{-10}$ s (bei 15°). Der langsamere der beiden lässt sich durch einen *Cole*-Bogen mit $\alpha = 0,13$, $\epsilon_0 = 24$ und $\epsilon_1 = 4$ (15°) beschreiben und besitzt demzufolge ein Relaxationsspektrum mit merklicher Breite. Zum Relaxationsprozess mit $\tau_0 \approx 5 \cdot 10^{-10}$ s scheint ein bei $\epsilon_\infty \approx 3$ endigender *Cole*-Bogen zu gehören.

Es erscheint schwierig, eine Interpretation dieser Messungen zu geben. Immerhin weist der (nicht gesicherte) Anstieg der Relaxationsparameter τ_0 auf einen Beitrag von verschiedenen Konstellationen hin, welche wahrscheinlich bei Temperaturen knapp unterhalb des Smp. am Aufbau der kristallinen Phase beteiligt sind⁸⁾. Der überraschend starke Anstieg von ϵ_0 weist auf einen mit fallender Temperatur steigenden Ordnungsgrad in diesem Festkörper hin.

Wir danken dem *Schweizerischen Nationalfonds* für die Unterstützung dieser Arbeit (Projekt Nr. 201).

SUMMARY.

The dielectric behavior of cyclotridecanone in solid and liquid phase has been studied. The liquid shows the dielectric properties of polar liquids, but the relaxation time is about 10 times higher than in

⁷⁾ Bei der Messung der Abkühlungskurve des Cyclotridecanons fanden wir einen Haltepunkt bei $-12,5^\circ$.

⁸⁾ Wir hoffen, in absehbarer Zeit auf die Frage, ob am Aufbau dieser kristallinen Phase mehrere Konstellationen beteiligt sind, auch vom spektroskopischen Standpunkt aus zurückkommen zu können.

liquid cyclohexanone and -heptanone. The solid phase represents a new type of dielectric behavior in the cyclanone series: The static dielectric constant increases steadily with decreasing temperature between the melting point and 10°C. The solid shows in the temperature intervall relaxation of the *Cole* type; there are probably two different mechanisms with relaxation parameters τ_0 of 10^{-7} and $5 \cdot 10^{-10}$ s respectively.

Organisch-chemisches Laboratorium
der Eidg. Technischen Hochschule, Zürich.

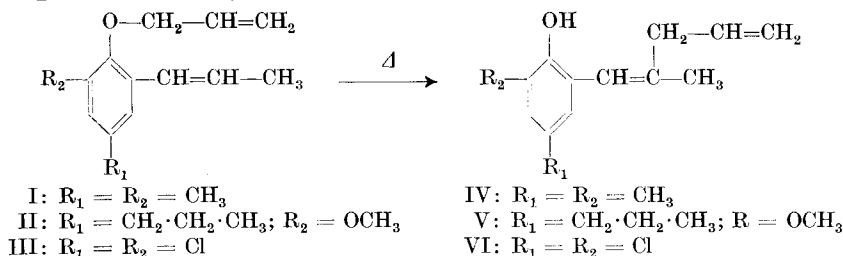
85. Über den Mechanismus der thermischen Umlagerung von [2-Propenyl-4,6-disubstituiertem-phenyl]-allyläthern in 2-[β -Methyl-penta- α,δ -dienyl]-4,6-disubstituierte Phenole¹⁾.

Zur Kenntnis der *Claisen*-Umlagerung VII²⁾

von K. Schmid, P. Fahrni und H. Schmid.

(29. II. 56.)

Im Jahr 1926 haben *Claisen & Tietze*³⁾ entdeckt, dass beim Erhitzen von [2-Propenyl-4,6-disubstituiertem-phenyl]-allyläthern Phenole resultieren, die in Stellung 2 einen β -Methyl-penta- α,δ -dienylrest tragen. Bei dieser Umlagerung wandert also der Allylrest vom Sauerstoffatom an das β -C-Atom der ortho-ständigen Propenylgruppe. So gaben die Allyläther von 2-Propenyl-4,6-dimethyl-phenol (I), 2-Propenyl-4-propyl-6-methoxy-phenol (II) und 2-Propenyl-4,6-dichlorphenol (III) beim Erhitzen auf 168–178° in 30–35-proz. Ausbeute die entsprechenden 2-[β -Methyl-penta- α,δ -dienyl]-phenole IV, V und VI



¹⁾ Prof. W. M. Lauer, School of Chemistry, University of Minnesota, Minneapolis, hat uns in freundlicher Weise mitgeteilt, dass er zusammen mit D. W. Wujciak die Umlagerung des Allyl- und Crotyläthers von 2-Propenyl-4,6-dimethyl-phenol untersucht hat. Die Konstitution der Umlagerungsprodukte wurde streng bewiesen. Soweit ein Vergleich möglich ist, decken sich die hinsichtlich des Umlagerungsmechanismus gewonnenen Resultate mit den unsrigen. Die amerikanischen Autoren werden über ihre Untersuchung an anderer Stelle berichten.

²⁾ Versuche mit ¹⁴C: 11. Mittlg.

³⁾ L. Claisen & E. Tietze, Liebigs Ann. Chem. 449, 81 (1926).