

ZUSAMMENFASSUNG

Die Decarboxylierung von 2-Hydroxynaphtoesäure-(1) in wässriger Lösung verläuft nach der Reaktionsgeschwindigkeitsgleichung $v = k_0^{\text{HA}} [\text{HA}] = k_{\text{ff}}^{\text{A}} [\text{A}^-] [\text{H}_3\text{O}^+]$. Die ARRHENIUS-Parameter liegen in der gleichen Grössenordnung wie bei den 4-substituierten Salicylsäuren. In Acetatpuffern tritt allgemeine Katalyse durch Essigsäure auf. Die Reaktion muss also nach dem gleichen Mechanismus verlaufen wie die Decarboxylierung von 4-substituierten Salicylsäuren (geschwindigkeitsbestimmende H^+ -Übertragung auf das die $-\text{COO}^-$ -Gruppe tragende, aromatische C-Atom). Die hohe Decarboxylierungsgeschwindigkeit der 2-Hydroxynaphtoesäure-(1) ist dadurch erklärbar, dass schon im Anfangszustand infolge sterischer Hinderung die COO^- -Gruppe etwas aus der Naphtalin-Ebene herausgedrückt ist. Die isomere 2-Hydroxynaphtoesäure-(3) wird nur äusserst langsam decarboxyliert.

Forschungsinstitut der Dr. A. WANDER AG in Bern
(Leitung: Prof. Dr. med. G. SCHÖNHOLZER)

87. Thermodynamische Funktionen von Cyclobutanon und $\alpha, \alpha, \alpha', \alpha'$ - d_4 -Cyclobutanon.

von K. Frei und Hs. H. Günthard

(28. I. 60)

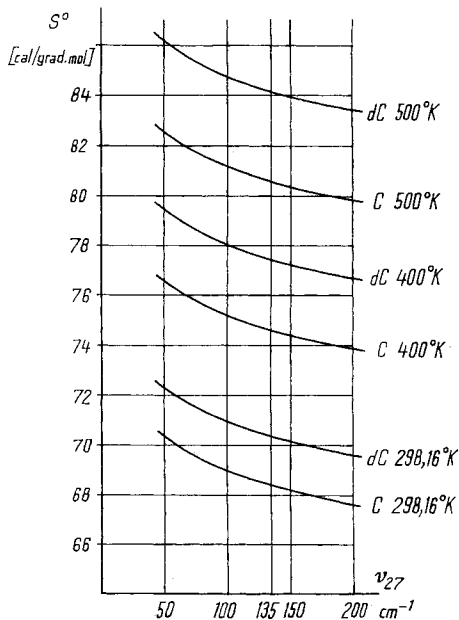
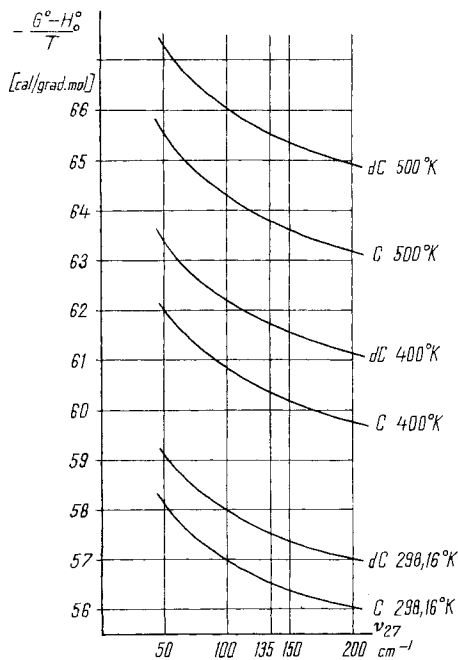
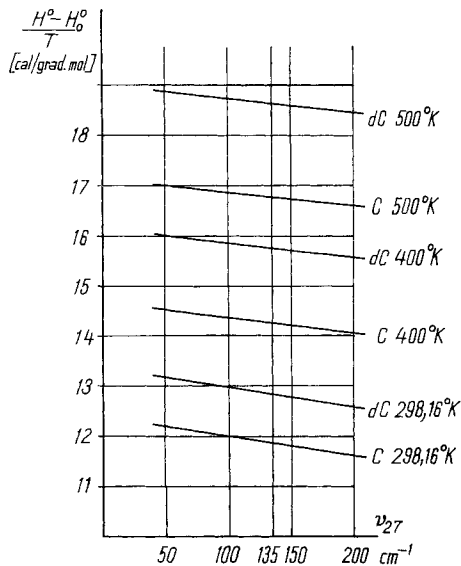
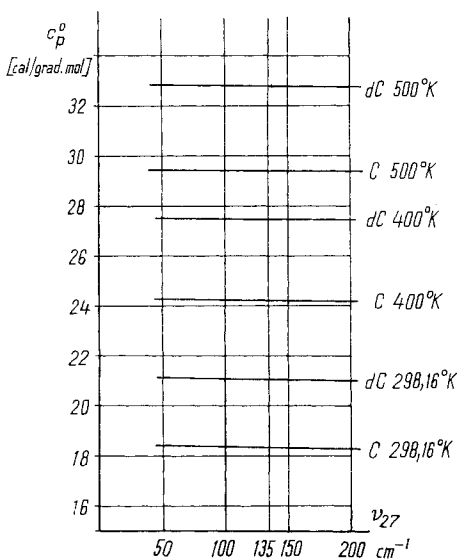
Auf Grund einer von FREI & HS. H. GÜNTHARD¹⁾ publizierten Untersuchung der Schwingungsspektren und der aus Mikrowellenuntersuchungen²⁾ erhaltenen Trägheitsmomente wurden die thermodynamischen Funktionen von Cyclobutanon und $\alpha, \alpha, \alpha', \alpha'$ - d_4 -Cyclobutanon statistisch berechnet. Die Bestimmung erfolgte in der Näherung des harmonischen Oscillators, des starren Rotators und ohne Berücksichtigung der Kernspins. Die Rechnungen wurden auf der ERMETH durchgeführt³⁾.

Die nicht planare Ringdeformationsschwingung ν_{27} war experimentell nicht gefunden worden. Da diese Schwingung in der Gegend $50\text{--}200\text{ cm}^{-1}$ zu erwarten ist, liefert sie von allen 27 Eigenfrequenzen den grössten Beitrag zum vibratorischen Anteil. Demnach sollte es möglich sein, mit Hilfe kalorimetrisch bestimmter thermodynamischer Funktionen die unbekannte Frequenz ν_{27} abzuschätzen. Für die Berechnung wurde deshalb ν_{27} als Parameter eingesetzt mit den Werten $\nu_{27} = 50, 100, 135, 150, 200\text{ cm}^{-1}$. Die thermodynamischen Funktionen wurden für die üblichen

¹⁾ Meeting on Molecular Spectroscopy, Bologna Sept. 1959.

²⁾ A. BAUDER, T. GÄUMANN & F. TANK, Phys.-Chem. Lab. ETH. Private Mitteilung von A. BAUDER.

³⁾ Herrn Dr. R. BÜHLER für die Benutzung des Programms (ERMETH Programm Nr. 3107), sowie Herrn Prof. Dr. H. RUTISHAUSER und Dr. SCHWARZ sei für die Hilfe bei den Rechnungen an der ERMETH hier bestens gedankt.



Spezifische Wärme c_p^0 , Enthalpie Funktion $(H^0 - H_0^0)/T$, Freie Enthalpie Funktion $(G^0 - H_0^0)/T$ und Entropie S^0 von Cyclobutanon (C) und $\alpha, \alpha, \alpha', \alpha'$ - d_4 -Cyclobutanon (dC) in Abhängigkeit von der Ringfrequenz ν_{27}

Temperaturen $T = 298,16, 300, 400, 500, 600, 700, 800, 900, 1000$ °K berechnet. Die Mikrowellenuntersuchungen²⁾ lieferten die folgenden Trägheitsmomente:

	Cyclobutanon	$\alpha, \alpha, \alpha', \alpha' - d_4 - C$
(Ring, C=O)	$I_a = 73,154 \cdot 10^{-40} \text{ g} \cdot \text{cm}^2$	$100,23 \cdot 10^{-40} \text{ g} \cdot \text{cm}^2$
(Ring, \perp C=O)	$I_b = 176,182$	180,87
(\perp Ring)	$I_c = 232,743$	255,46

In der Figur sind die Resultate für die drei Temperaturen $T = 298,16, 400$ und 500 °K zusammengefasst, dargestellt in Abhängigkeit von der Ringfrequenz ν_{27} .

Aus den Rechnungsergebnissen geht hervor, dass die freie Enthalpie und die Entropie, sowie auch in etwas kleinerem Masse die Enthalpie abhängig sind von der unbekanntem Frequenz ν_{27} . Dagegen wird die spezifische Wärme oberhalb Zimmertemperatur nur sehr unwesentlich davon beeinflusst.

Weiter ist ersichtlich, dass alle vier Funktionen für die deuterierte Verbindung höhere Werte annehmen als für das nicht deuterierte Cyclobutanon. Bei der Berechnung wurden die vibratorischen Anteile gesondert von den translatorischen und rotatorischen Beiträgen behandelt. Daraus ging hervor, dass die Zunahme der thermodynamischen Funktionen bei der Deuterierung im wesentlichen durch die vibratorischen und nicht durch die rotatorischen oder translatorischen Beiträge bedingt ist. Die Zunahme der thermodynamischen Funktionen wird demnach der Änderung der G -Matrix und nicht der Zunahme von Trägheitsmoment und Molekulargewicht zuzuschreiben sein.

Experimentell bestimmte thermodynamische Funktionen könnten somit eine Abschätzung der unbekanntem Frequenz ν_{27} ermöglichen, vorausgesetzt dass die übrige Zuordnung (mindestens der tiefen Frequenzen) richtig ist.

Wir danken dem SCHWEIZERISCHEN NATIONALFONDS (Projekt Nr. 1284) für die Unterstützung dieser Arbeit.

SUMMARY

For the usual range of temperatures the thermodynamic functions of cyclobutanone and $\alpha, \alpha, \alpha', \alpha' - d_4 - C$ cyclobutanone have been calculated statistically assuming an assignment reported elsewhere¹⁾. The unknown ring frequency ν_{27} was put into the calculations as a parameter with values $\nu_{27} = 50, 100, 135, 150, 200 \text{ cm}^{-1}$.

Physikalisch-chemisches Laboratorium
der Eidg. Technischen Hochschule, Zürich