

- [8] M. I. KABACHNIK & N. N. GODOVIKOVA, Doklady Akad. Nauk SSSR. 170, 217 (1956); Chem. Abstr. 57, 4982g (1957).
 [8] E. UHING, K. RATTENBURG & A. D. F. TOY, J. Amer. chem. Soc. 83, 2299 (1961).
 [10] L. C. D. GROENWEGHE & J. H. PAYNE, J. Amer. chem. Soc. 83, 1811 (1961).
 [11] G. SCHWARZENBACH & Z. ZURC, Mh. Chem. 87, 202 (1950).
 [12] K. MOEDRITZER & R. R. IRANI, J. inorg. nucl. Chemistry 22, 297 (1961).
 [13] L. MAIER, Helv. 47, 27 (1964).
 [14] H. J. HARWOOD & K. A. POLLART, J. org. Chemistry 28, 3430 (1963).
 [15] G. M. KOSOLAPOFF & R. F. STRUCK, J. chem. Soc. 1959, 3950.
 [16] L. MAIER, Helv. 46, 2667 (1963).

14. Rechnerische Untersuchung des Einflusses der Assoziation auf das Redoxpotential von Küpenfarbstoffen

von B. Milićević und F. Veillon

(5. XII. 64)

1. *Einleitung.* In einer früheren Arbeit [1] ist ein einfaches Modell zur Deutung der Gestalt von Redoxpotential-Kurven der Küpenfarbstoffe beschrieben worden. Die dabei gegebenen numerischen Beispiele mussten aber besonders einfach gewählt werden, da sonst ohne Aushilfe einer programmgesteuerten Rechenmaschine der notwendige rechnerische Aufwand praktisch nicht zu bewältigen war. Es ist jedoch von Interesse, die in die Rechnung einzugebenden Parameter möglichst in weitem Rahmen zu variieren. Nur dann können nämlich vom Modell, über Hypothesen wie z. B. diejenige über die «Beschwerung» [2] von Redoxpotential-Kurven, eindeutige Informationen erwartet werden.

Nach kurzer Beschreibung des erwähnten Modells ist im folgenden eine umfassendere rechnerische Untersuchung des Einflusses der Assoziation auf die Gestalt der Redoxpotential-Kurven gegeben. Die Berechnungen sind mittels eines in FORTRAN-IV geschriebenen Programms an einer UNIVAC-III¹⁾-Rechenmaschine durchgeführt.

2. *Das Modell.* Wegen der sehr kleinen Löslichkeit S der Oxyform von Küpenfarbstoffen kann eine Redox titration mit ihnen annähernd durch

$$C = RED^2 / (VOL - RED) \cdot S \quad (1)$$

dargestellt werden [1]. Dabei bedeuten C die Gleichgewichtskonstante der Redoxreaktion, RED die Konzentration der Leukoform des Küpenfarbstoffs und VOL das Volumen²⁾ der zugesetzten Reduktionsmittel-Lösung. Das gemessene Redoxpotential POT ist dann eine Funktion von RED und S , bzw. es gilt³⁾

$$POT = E - 0,03 \cdot \text{LOG} (RED/S) \quad (2)$$

praktisch im ganzen Gebiet der Redoxpotential-Kurve, wenn ein Zweielektronenaustausch vorausgesetzt wird und mit E das Standard-Redoxpotential des Küpen-

¹⁾ SPERRY RAND CORPORATION.

²⁾ Entsprechend der üblichen Praxis ist in (1) die Konzentration mit dem Volumen ersetzt, da bei geeigneter Masseinheitenwahl die beiden numerisch gleich sind [1].

³⁾ Das LOG bedeutet in dieser Arbeit dekadische Logarithmen.

farbstoffs bezeichnet ist [1]. Nach der Reduktion des Farbstoffes mit der entsprechenden Menge des Reduktionsmittels VOL' wird das Redoxpotential jedoch mit

$$POT' = E' - 0,03 \cdot \text{LOG}((VOL - VOL')/VOL') \quad (3)$$

gegeben sein [1], [3], wobei E' jetzt das Standard-Redoxpotential des Reduktionsmittels angibt.

Im Falle einer Assoziation der Leukoform des Farbstoffes ist die Gesamtkonzentration $REDI$ als Summe der Konzentrationen von Monomeren $REDV 1$, Dimeren $REDV 2$ usw. gegeben:

$$REDI = REDV1 + 2 \cdot REDV2 + \dots = \sum_I I \cdot REDVI, \quad (4)$$

wobei jetzt anstatt (1)

$$C = REDI \cdot REDV1 / (VOL - REDV1) \cdot S \quad (5)$$

zu setzen ist [1].

Wenn nun die Assoziationsart festgelegt wird, z. B. im einfachsten Fall eine Kettenassoziation mit gleichbleibender Assoziationskonstante G

$$\frac{REDV1 \cdot REDV1}{REDV2} = \frac{REDV1 \cdot REDV2}{REDV3} = \dots = G \quad (6)$$

vorausgesetzt wird, erhält man aus (4), (5) und (6) ein Polynom POL des I -ten Grades, dessen eine Wurzel die Berechnung des entsprechenden Redoxpotentials

$$POTVI = E - 0,03 \cdot \text{LOG}(REDV1/S) \quad (7)$$

ermöglicht.

3. *Das Rechenverfahren.* Zu Beginn der Rechnung ist das $REDV1$ unbekannt. Ausgehend von einem Näherungswert $REDA 1$ kann aber durch sukzessive Iteration (z. B. nach der NEWTON-RAPHSON-Methode) bis auf den festgelegten Wert der «Feedback»-Konstante $EMPF$ das $REDV1$ ermittelt werden.

Der prinzipielle Rechengang ist aus dem Informationsfluss-Diagramm (Fig. 1) ersichtlich. Zur Operationsweise des gegebenen Rechenschemas sind drei Regeln zu beachten:

a) Der «Feedback»-Fluss ist unvergleichbar schneller als der normale Informationsfluss, so dass der Wert $REDVI$ immer vor der Weiterleitung schon in Grenzen der Empfindlichkeit $EMPF$ des «Feedbacks» stabilisiert ist.

b) Jedes Quadruplett der digital eingelesenen Variablen konstruiert einen Zustand. Die Anzahl dieser Zustände entspricht der Anzahl der Elemente des direkten Produktes der den Variablen zugeordneten endlichen Stützwertmengen.

c) Für jeden zu berechnenden Zustand wird, falls notwendig, als Initialwert eine Majorante von den schon berechneten Zuständen benützt, wodurch die Auswahl zwischen den verschiedenen Wurzeln der Polynome ermöglicht wird. Dadurch kommt man zu einer optimalen Reihenfolgewarder Zustände, jedoch auch zur Notwendigkeit der Speicherung der berechneten Werte.

Das eigentliche Rechenmaschinenprogramm ist mit Ausnahme einiger Details direkt aus dem Informationsfluss-Diagramm [4] ableitbar und steht, in UNIVAC-III – FORTRAN-IV geschrieben, Interessierten zur Verfügung.

4. *Resultate.* Die Redoxpotential-Kurven sind für folgende Werte der Parameter berechnet:

$E = -0,5$ V und $E' = -0,8$ V; demnach ist für ein Zweielektronenaustausch $C = 10^{10}$; VOL von 0,02 bis 15,00 ml; $S = 10^{-6}, 10^{-8}, 10^{-10}$ und 10^{-12} Mol/l; $I = 1, 2, 3, 4$; $G = 10^{-2}, 10^{-1}, 1, 10$ und 10^2 ; $EMPF = 10^{-4}$; $VOL' = 10$.

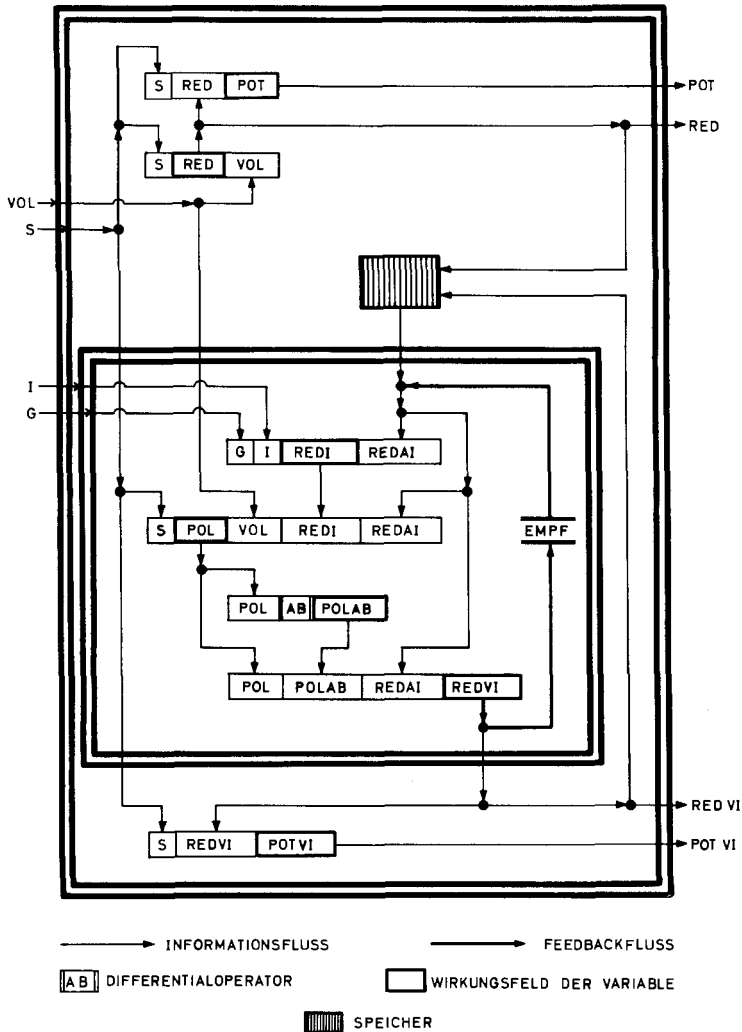


Fig. 1. Informationsfluss-Diagramm

Wie aus Fig. 2 zu entnehmen ist, können anhand des berechneten Modells folgende Schlüsse gezogen werden:

Mit kleiner werdendem S sinkt das POT zu tieferen Werten. Für sehr kleine Werte von S treffen sich die Kurven für POT und POT' bei Werten von VOL , die höher sind als der entsprechende Äquivalenzpunkt VOL' . – Bei konstanten S und G

bewirkt die Variation von I nur beim Übergang von 1 zu 2 eine bedeutende Erhöhung der POT -Werte. Die Kurven mit I -Werten von 2 an sind etwas flacher als die Kurve mit dem I -Wert gleich 1. – Bei konstantem S und I bewirkt die Erhöhung des G -Wertes eine regelmässige Erhöhung der POT -Werte.

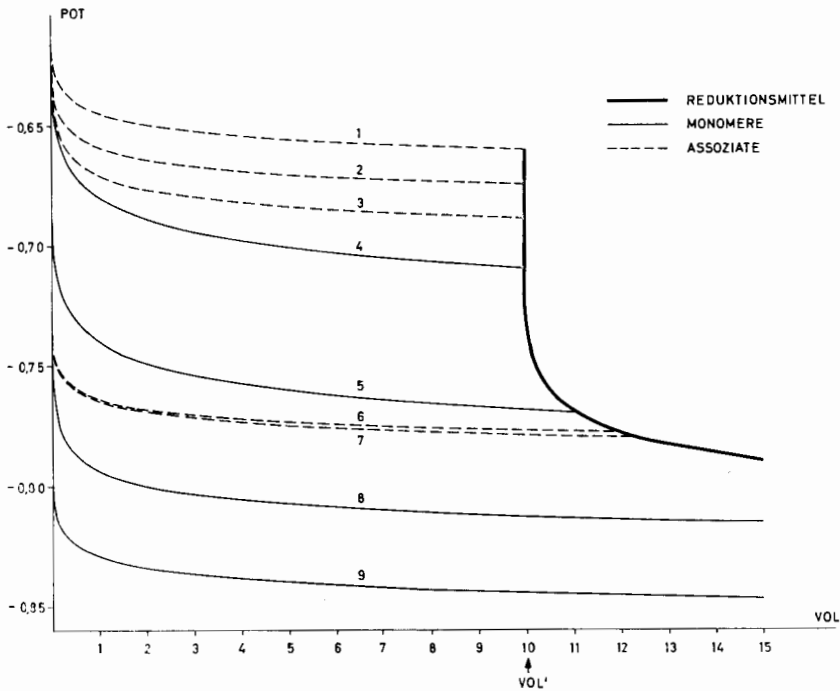


Fig. 2. Auswahl aus den berechneten Redoxpotential-Kurven:

- | | |
|--------------------------------------|--|
| 1. Dimere, $S = 10^{-6}$, $G = 100$ | 6. Tetramere, $S = 10^{-10}$, $G = 100$ |
| 2. Dimere, $S = 10^{-6}$, $G = 10$ | 7. Dimere, $S = 10^{-10}$, $G = 100$ |
| 3. Dimere, $S = 10^{-6}$, $G = 1$ | 8. Monomere, $S = 10^{-10}$ |
| 4. Monomere, $S = 10^{-6}$ | 9. Monomere, $S = 10^{-12}$ |
| 5. Monomere, $S = 10^{-8}$ | |

Unter der Voraussetzung, dass das berechnete Modell einer Redoxreaktion mit Küpenfarbstoffen adequat entspricht, können die eben gezogenen Schlüsse folgendermassen gedeutet werden:

Je kleiner die Löslichkeit der Oxyform eines Küpenfarbstoffs ist, desto schwieriger ist er reduzierbar. Bei Überschreitung einer Löslichkeitsgrenze kann der Küpenfarbstoff nur mit einem Überschuss an Reduktionsmitteln reduziert werden. – Die Assoziation der Leukoform des Farbstoffs erleichtert seine Reduktion. Dieser Effekt ist stärker von der Assoziationskonstante als von der Assoziatgrösse abhängig. – Die Redoxpotential-Kurven der assoziierten Küpenfarbstoffe sind etwas flacher als die der nichtassozierten. Die erwähnte «Beschwerungs»-Hypothese [2] kann nur insofern als gerechtfertigt betrachtet werden, als durch die Assoziation die Gestalt der Redoxpotentialkurve verändert wird. Es muss allerdings bemerkt werden, dass die Art dieser Veränderung hier und bei HAFENRICHTER [2] verschieden gedeutet wird.

SUMMARY

The influence of association on the redox potential of vat dyes has been studied by means of a simple theoretical model. The calculation method used is illustrated by the information flow chart (Fig. 1), which indicates also how the program in UNIVAC-III-FORTRAN-IV has been written. The results obtained are summarized in Fig. 2.

CIBA AKTIENGESELLSCHAFT,
Zentrale für Applikationstechnik
und Betriebswirtschaftszentrale

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] H. BÜHLER, B. MILIĆEVIĆ & F. KERN, *Helv.* **45**, 1811 (1962).
[2] S. HAFENRICHTER, *Melliand Textilber.* **38**, 1257 (1957).
[3] B. MILIĆEVIĆ, *Helv.* **46**, 672 (1963).
[4] Vgl. z. B.: M. TRIBUS, «Thermostatics and Thermodynamics», D. Van Nostrand Comp. Inc., New York 1961, S. 323.

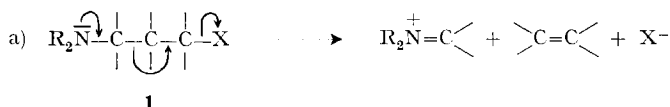
15. Die synchrone Fragmentierung von γ -Amino-cycloalkylhalogeniden. 2. Teil. Solvolysen von 4-Bromchinuclidin

Fragmentierungs-Reaktionen, 12. Mitteilung

von P. Brenneisen, C. A. Grob, R. A. Jackson und M. Ohta

(5. XII. 64)

Theoretisch sollte die Fragmentierung eines γ -Aminohalogenids (**1**) mit grösster Leichtigkeit nach dem einstufigen, synchronen Mechanismus a) erfolgen, wenn sowohl die C α -X-Bindung als auch das Orbital des freien Elektronenpaares am Stickstoffatom (N-Elektronenpaar) anti und parallel, d. h. anti-periplanar, zur gelösten C β -C γ -Bindung orientiert sind [1].



Wie kürzlich mitgeteilt wurde [2], gehen 1-Amino-3-brom-adamantane (**2a**), welche die obigen stereoelektronischen Bedingungen erfüllen, nach diesem Mechanismus in Carbinonium-Salze **3** über. Dabei ist die Geschwindigkeit dieser Fragmentierungs-Reaktion wesentlich grösser als diejenige der Solvolyse der homomorphen 1-Alkyl-3-brom-adamantane (**2b**), welche unter denselben Bedingungen eine unimolekulare Substitution (S_N1-Reaktion) erleiden [2].

Andererseits reagieren die acyclischen und daher konstellativ uneinheitlichen 3-Chlor- α, α' -dimethyl-propylamine (**4**, R = H, CH₃) etwas langsamer als die homomorphen Alkylchloride **5**, R = H, CH₃, was gegen eine direkte Beteiligung des Stickstoffatoms am Reaktionsgeschwindigkeits-bestimmenden Schritt spricht. Da zudem bei