

## 101. Untersuchungen über das Verhalten organischer Mischphasen

5. Mitteilung<sup>1)</sup>

### Dampfdrücke, thermodynamische Mischungsfunktionen und Brechungsindices des binären Systems Cyclohexan – Diäthyläther bei 25°

von H. Arm, D. Bánkay, Kathrin Strub und M. Wälti

(17. III. 67)

In dieser Arbeit wurden am System Cyclohexan (C)-Diäthyläther ( $\text{A}$ ) die Totaldampfdrücke  $P$  und die Mischungswärmen  $\bar{H}^E$  bei 25° gemessen und daraus die Partialdrücke, Aktivitätskoeffizienten, freien Zusatenthalpien ( $\bar{G}^E$ ) und Entropierme ( $T \cdot \bar{S}^E$ ) bei dieser Temperatur berechnet.

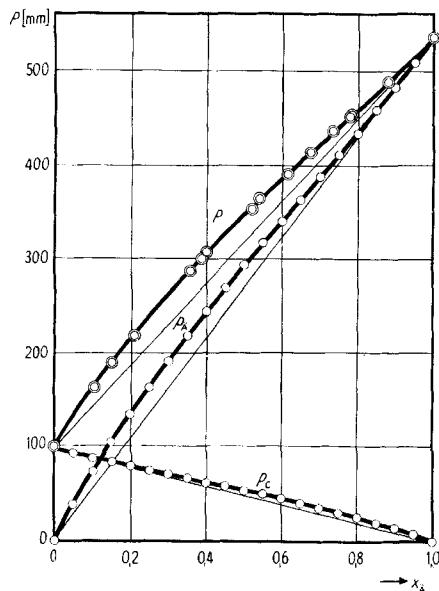


Fig. 1. Totaldampfdrücke  $P$  und Partialdrücke  $p$  des Systems C- $\text{A}$  bei 25° in Abhängigkeit vom Molenbruch  $x_{\text{A}}$

◎ experimentelle, ○ berechnete Werte

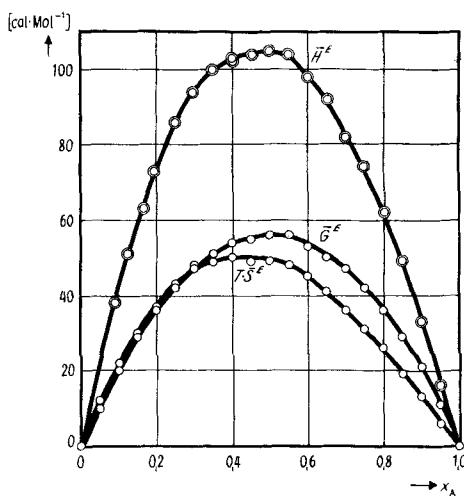


Fig. 2. Mischungswärmen  $\bar{H}^E$ , mittlere molare freie Zusatenthalpien  $\bar{G}^E$  und Entropieterme  $T \cdot \bar{S}^E$  des Systems C- $\text{A}$  bei 25° in Abhängigkeit vom Molenbruch  $x_{\text{A}}$

◎ experimentelle, ○ berechnete Werte

1. Reinigung und Reinheit der verwendeten Substanzen. – 1.1. Cyclohexan purissimum p.a., benzolfrei für UV.-Spektroskopie (FLUKA AG.), wurde über eine Kolonne mit ca. 20 theoretischen Böden fraktioniert destilliert. Reinheit  $\geq 99,95\%$  (Gas-Chromatographie).

1.2 Diäthyläther (Ph.H.V.-Qualität) wurde nach Vortrocknen mit Calciumchlorid unter Zusatz von Natriumdraht wie oben fraktioniert destilliert. Reinheit  $\geq 99,9\%$ .

1) 4. Mitteilung: [1].

**2. Mess- und Rechenmethoden:** Ausführliche Beschreibung s. 4. Mitteilung [1]. Tabelle 2 enthält die bei verschiedenen Molenbrüchen  $x_A$  gemessenen  $n_D^{25}$ -Werte, mittels derer eine Eichkurve zur Konzentrationsbestimmung bei den Totaldampfdruckmessungen (s. Tab. 1 und Fig. 1) erstellt wurde. Mit Hilfe der Eichkurve kann  $x_A$  auf  $\pm 0,004$  genau bestimmt werden. Sämtliche Mischungswärmen  $\bar{H}^E$  (s. Tab. 4 und Fig. 2) wurden direkt bestimmt.

Tabelle 1. *Totaldampfdrücke P von C-Ä-Mischungen bei 25° in Abhängigkeit vom Molenbruch  $x_A$*  (s. Fig. 1)

$x_A$	P [mm]	$x_A$	P [mm]
0,000	97,59 $\pm$ 0,05	0,539 $\pm$ 0,004	364 $\pm$ 1
0,104 $\pm$ 0,004	163 $\pm$ 1	0,615 $\pm$ 0,004	390 $\pm$ 1
0,149 $\pm$ 0,004	189 $\pm$ 1	0,676 $\pm$ 0,004	413 $\pm$ 1
0,209 $\pm$ 0,004	218 $\pm$ 1	0,733 $\pm$ 0,004	436 $\pm$ 1
0,357 $\pm$ 0,004	287 $\pm$ 1	0,780 $\pm$ 0,004	452 $\pm$ 1
0,387 $\pm$ 0,004	300 $\pm$ 1	0,784 $\pm$ 0,004	454 $\pm$ 1
0,401 $\pm$ 0,004	307 $\pm$ 1	0,879 $\pm$ 0,004	489 $\pm$ 1
0,519 $\pm$ 0,004	353 $\pm$ 1	1,000	535,90 $\pm$ 0,05

Tabelle 2. *Brechungsindizes  $n_D^{25}$  von C-Ä-Mischungen bei 25° in Abhängigkeit vom Molenbruch  $x_A$*

$x_A$	$n_D^{25}$	$x_A$	$n_D^{25}$
0,0000	1,4234 $\pm$ 0,0002	0,4971 $\pm$ 0,0001	1,3859 $\pm$ 0,0003
0,0600 $\pm$ 0,0001	1,4187 $\pm$ 0,0003	0,5637 $\pm$ 0,0001	1,3807 $\pm$ 0,0003
0,1630 $\pm$ 0,0001	1,4106 $\pm$ 0,0003	0,6110 $\pm$ 0,0001	1,3772 $\pm$ 0,0003
0,1731 $\pm$ 0,0001	1,4098 $\pm$ 0,0003	0,6681 $\pm$ 0,0001	1,3732 $\pm$ 0,0003
0,1777 $\pm$ 0,0001	1,4095 $\pm$ 0,0003	0,6751 $\pm$ 0,0001	1,3728 $\pm$ 0,0003
0,2030 $\pm$ 0,0001	1,4078 $\pm$ 0,0003	0,7123 $\pm$ 0,0001	1,3701 $\pm$ 0,0003
0,3056 $\pm$ 0,0001	1,4001 $\pm$ 0,0003	0,7171 $\pm$ 0,0001	1,3697 $\pm$ 0,0003
0,3235 $\pm$ 0,0001	1,3988 $\pm$ 0,0003	0,7737 $\pm$ 0,0001	1,3655 $\pm$ 0,0003
0,3678 $\pm$ 0,0001	1,3954 $\pm$ 0,0003	0,7887 $\pm$ 0,0001	1,3645 $\pm$ 0,0003
0,3690 $\pm$ 0,0001	1,3955 $\pm$ 0,0003	0,8130 $\pm$ 0,0001	1,3626 $\pm$ 0,0003
0,3786 $\pm$ 0,0001	1,3948 $\pm$ 0,0003	0,8403 $\pm$ 0,0001	1,3606 $\pm$ 0,0003
0,3863 $\pm$ 0,0001	1,3942 $\pm$ 0,0003	0,9080 $\pm$ 0,0001	1,3558 $\pm$ 0,0003
0,4346 $\pm$ 0,0001	1,3906 $\pm$ 0,0003	1,0000	1,3492 $\pm$ 0,0002
0,4746 $\pm$ 0,0001	1,3874 $\pm$ 0,0003		

Tabelle 3. *Partialdrücke p, Aktivitätskoeffizienten f und mittlere molare freie Zusatzenthalpien  $\bar{G}^E$  von C-Ä-Mischungen bei 25°, in Abhängigkeit vom Molenbruch  $x_A$*  (s. Fig. 1 und 2)

$x_A$	$p_C$ [mm]	$p_A$ [mm]	$f_C$	$f_A$	$\bar{G}^E$ [cal · Mol $^{-1}$ ]
0,00	97,59 $\pm$ 0,05	0	1,000 $\pm$ 0,022	1,467 $\pm$ 0,010*)	0
0,05	93 $\pm$ 1	38 $\pm$ 1	1,000 $\pm$ 0,020	1,401 $\pm$ 0,010	10 $\pm$ 6
0,10	88 $\pm$ 1	73 $\pm$ 1	1,004 $\pm$ 0,019	1,353 $\pm$ 0,012	20 $\pm$ 6
0,15	84 $\pm$ 1	105 $\pm$ 1	1,010 $\pm$ 0,017	1,303 $\pm$ 0,013	29 $\pm$ 6
0,20	80 $\pm$ 1	135 $\pm$ 1	1,020 $\pm$ 0,015	1,256 $\pm$ 0,014	36 $\pm$ 6
0,25	75 $\pm$ 1	163 $\pm$ 1	1,031 $\pm$ 0,013	1,215 $\pm$ 0,015	42 $\pm$ 6
0,30	71 $\pm$ 1	191 $\pm$ 1	1,042 $\pm$ 0,011	1,185 $\pm$ 0,016	47 $\pm$ 6
0,35	67 $\pm$ 1	218 $\pm$ 1	1,053 $\pm$ 0,009	1,161 $\pm$ 0,017	51 $\pm$ 7
0,40	62 $\pm$ 1	244 $\pm$ 1	1,067 $\pm$ 0,008	1,138 $\pm$ 0,018	54 $\pm$ 7
0,45	58 $\pm$ 1	269 $\pm$ 1	1,083 $\pm$ 0,006	1,117 $\pm$ 0,019	55 $\pm$ 7

\*) extrapoliertes Wert

Tabelle 3 (Fortsetzung)

$x_A$	$p_C$ [mm]	$p_A$ [mm]	$t_C$	$t_A$	$\bar{G}$ [cal · Mol $^{-1}$ ]
0,50	54 ± 1	294 ± 1	1,103 ± 0,004	1,096 ± 0,021	56 ± 7
0,55	50 ± 1	317 ± 1	1,129 ± 0,004	1,075 ± 0,030	56 ± 7
0,60	45 ± 1	340 ± 1	1,148 ± 0,003	1,058 ± 0,040	53 ± 6
0,65	40 ± 1	363 ± 1	1,178 ± 0,003	1,043 ± 0,050	50 ± 6
0,70	35 ± 1	387 ± 1	1,210 ± 0,003	1,031 ± 0,062	47 ± 6
0,75	30 ± 1	411 ± 1	1,245 ± 0,003	1,021 ± 0,072	42 ± 6
0,80	25 ± 1	434 ± 1	1,284 ± 0,002	1,013 ± 0,083	36 ± 6
0,85	19 ± 1	459 ± 1	1,331 ± 0,002	1,007 ± 0,093	29 ± 5
0,90	14 ± 1	483 ± 1	1,389 ± 0,002	1,002 ± 0,103	21 ± 5
0,95	7 ± 1	509 ± 1	1,443 ± 0,002	1,000 ± 0,114	11 ± 5
1,00	0	535,90 ± 0,05	1,507 ± 0,010*)	1,000 ± 0,124	0

\*) extrapoliertes Wert

Tabelle 4. Mischungswärmen  $\bar{H}^E$  von C-Ä-Mischungen bei 25° in Abhängigkeit vom Molenbruch  $x_A$   
 $(\Delta H = \text{gemessene Enthalpie})$  (s. Fig. 2)

Menge [g] C	$\bar{A}$	$x_A$	$\Delta H$ [cal]	$\overline{H}^E$ [cal · Mol $^{-1}$ ]
2,07724	0,18522	0,0919 ± 0,0001	1,026	38 ± 1
2,07808	0,26095	0,1248 ± 0,0001	1,446	51 ± 1
2,08038	0,36613	0,1665 ± 0,0001	1,872	63 ± 1
2,06723	0,45757	0,1945 ± 0,0001	2,305	73 ± 1
1,55440	0,45795	0,2507 ± 0,0001	2,114	86 ± 1
1,21855	0,45523	0,2978 ± 0,0001	1,933	94 ± 1
0,96661	0,45588	0,3488 ± 0,0001	1,772	101 ± 1
0,77900	0,45924	0,4010 ± 0,0001	1,585	103 ± 1
0,77671	0,46224	0,4032 ± 0,0001	1,580	102 ± 1
0,77365	0,56676	0,4541 ± 0,0001	1,759	104 ± 1
0,77898	0,68505	0,4996 ± 0,0001	1,946	105 ± 1
0,77960	0,84258	0,5510 ± 0,0001	2,144	104 ± 1
0,77666	1,03162	0,6013 ± 0,0001	2,271	98 ± 1
0,77054	1,27038	0,6518 ± 0,0001	2,413	92 ± 1
0,77113	1,59706	0,7016 ± 0,0001	2,513	82 ± 1
0,77200	2,03851	0,7499 ± 0,0001	2,709	74 ± 1
0,62758	2,23893	0,8020 ± 0,0001	2,330	62 ± 1
0,44886	2,23813	0,8499 ± 0,0001	1,745	49 ± 1
0,28117	2,24131	0,9005 ± 0,0001	1,094	33 ± 1
0,13244	2,24038	0,9505 ± 0,0001	0,498	16 ± 1

Tabelle 5. Entropieterme  $T \cdot \bar{S}^E$  in  $[cal \cdot Mol^{-1}]$  für C-A-Mischungen bei  $25^\circ$  in Abhängigkeit vom Molenbruch  $x_A$  (s. Fig. 2)

Herrn Prof. SIGNER danken wir bestens dafür, dass diese Arbeit in seinem Institut ausgeführt werden konnte. Sie wurde ermöglicht durch einen Forschungskredit der CIBA AKTIEN-GESELLSCHAFT, Basel.

### SUMMARY

The total vapor pressures and the heats of mixing of the system cyclohexane-diethyl ether were measured at 25°C. The index of refraction was used to determine concentrations for the total pressure measurements. The partial pressures, activity coefficients, excess free energies, and entropy functions were calculated.

Institut für allgemeine und spezielle organische Chemie  
der Universität Bern

### LITERATURVERZEICHNIS

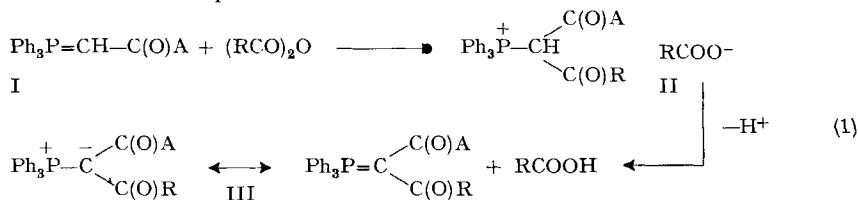
[1] H. ARM *et al.*, Helv. 49, 2598 (1966).

## 102. Catalyse acide de certaines réactions nucléophiles en série phosphoraniqe. - Action de l'anhydride chloracétique sur les alcoxycarbonylméthylène-phosphoranes

par P. A. Chopard<sup>1)</sup>

(1<sup>er</sup> III 67)

Les dérivés phosphoraniques I, stabilisés par la fonction carbonyle, réagissent avec les anhydrides d'acides carboxyliques [1] en donnant les sels de phosphonium acylés II. Grâce à la mobilité du proton fixé sur le carbone en position  $\alpha$  par rapport au phosphore, ces sels fournissent facilement les bétaines correspondantes III, qui, grâce à la présence des deux groupes carbonyles, sont d'une remarquable stabilité vis-à-vis des réactifs électrophiles.



La réactivité des divers anhydrides dans la réaction (1) est en rapport étroit avec la nature du groupe R; avec l'anhydride chloracétique en particulier, la réaction (1) requiert des conditions bien définies, par exemple, le choix d'un solvant de polarité appropriée et une température modérée. A défaut, le sel II ( $\text{A} = \text{O-alcyle, R} = \text{CH}_2\text{Cl}$ ) peut subir des transformations qui sont décrites dans le présent travail.

Il a été remarqué qu'en solution, en présence d'un acide organique, la bétaine III ( $\text{A} = \text{O-alcyle, R} = \text{CH}_2\text{Cl}$ ) se transforme en un lactonylidène-phosphorane IV dérivé de l'acide hydroxyacétylacétique, probablement de la façon suivante:

<sup>1)</sup> Adresse actuelle, FIRMENICH & Cie, 1211 Genève 8.