

Über ein Dimeres des N-Vinylcarbazols

(Kurze Mitteilung)

Von

J. W. Breitenbach, O. F. Olaj und F. Wehrmann

Aus dem Institut für Physikalische Chemie der Universität Wien

(Eingegangen am 6. Mai 1964)

Bei der elektrolytischen Polymerisationsanregung von N-Vinylcarbazol in Acetonitril mit Quecksilber(II)-cyanid als Elektrolyten kam es neben der Polymerisation auch zur Bildung eines Dimeren, über welches hier kurz berichtet werden soll.

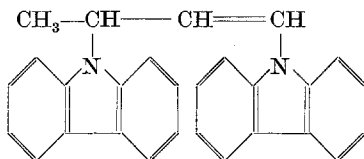
In einem typischen Versuch wurde eine Lösung von 0,24 g Quecksilber(II)-cyanid und 3,2 g N-Vinylcarbazol in 40 ml Acetonitril 40 Min. lang bei einer Stromdichte von 0,2 mA/cm² (die angelegte Spannung betrug dabei 33—41 V) zwischen zwei Platinelektroden elektrolysiert. Das dabei, von der Anode ausgehend, in weißen Flocken entstehende Poly-N-vinylcarbazol ($\sim 0,1$ g) läßt sich nach Unterbrechung der Elektrolyse unschwer durch Filtration von der Lösung abtrennen. Beim vorsichtigen Eindampfen des Filtrats hinterbleibt eine weiße Masse, die zunächst zur Entfernung der Hauptmenge an nicht umgesetztem Monomeren mit wenig Petroläther ausgekocht wurde. Der Rest kristallisierte schließlich aus viel heißem Petroläther in langen weißen Nadeln vom Schmp. 189—193° aus ($\sim 0,25$ g). Durch mehrmaliges Umkristallisieren aus n-Hexan ist eine weitere Reinigung der isolierten Substanz möglich: das Reinprodukt besitzt einen Schmelzpunkt von 195,5—196,5°. Das nicht umgesetzte Monomere kann zum größten Teil aus dem ersten Petrolätherextrakt zurückgewonnen werden.

Die Elementaranalyse lieferte dieselbe Bruttozusammensetzung C₁₄H₁₁N, wie sie auch im Monomeren vorliegt. Aus der massenspektroskopischen Untersuchung* ergab sich ein Molekulargewicht von 386, entsprechend einem Dimeren. Dabei wurde weiters festgestellt, daß die Substanz unter den Untersuchungsbedingungen zur Aufspaltung in

* Für die Durchführung der massenspektroskopischen Untersuchungen sind wir Herrn Dr. G. Spitteller zu Dank verpflichtet.

symmetrische Bruchstücke von der Massenzahl 193 neigt. Die einzige Struktur eines Dimeren, die ein solches Verhalten erwarten lassen würde, wäre jedoch die eines Cyclobutanderivats.

Da wir zunächst eine Struktur vom Typus



für wahrscheinlich hielten, wie er zum Beispiel für ein Dimeres des N-Vinylpyrrolidons¹ nachgewiesen ist, und eher geneigt waren, das Auftreten der Massenzahl 193 im Spektrum einer Verunreinigung durch das Monomere zuzuschreiben, wurden zur weiteren Überprüfung der Struktur des Dimeren Kernresonanzspektren aufgenommen*. Während im Kernresonanzspektrum der Cyclobutanverbindung im wesentlichen nur drei Gruppen von Protonen zu erwarten waren (aromatische, Methylene- und CH-Protonen), mußte bei der offenkettigen Struktur wegen deren niedrigerer Symmetrie mit mindestens vier verschiedenen Arten von Wasserstoffatomen (aromatischen, Methyl-, sowie olefinischen und aliphatischen CH-Wasserstoffen) gerechnet werden. Das NMR-Absorptionsspektrum zeigte in der Tat drei deutlich voneinander abgesetzte Absorptionsregionen, deren Intensitäten sich etwa wie 16 ($\delta = 7,0\text{—}8,2 \cdot 10^{-6}$):2 ($\delta = 6,27 \cdot 10^{-6}$):4 ($\delta = 2,4\text{—}3,2 \cdot 10^{-6}$) verhielten, wie es die Cyclobutanstruktur mit ihren 16 aromatischen, 2 N—CH- und 4 Methylenprotonen verlangen würde. Die chemische Verschiebung der zu der Gruppe von zwei Protonen gehörigen Absorption ($\delta = 6,27 \cdot 10^{-6}$) hatte jedoch einen Wert, wie er an sich olefinischen CH-Protonen zu eigen ist. Dies schien zunächst gegen die Cyclobutanstruktur zu sprechen und führte zu einem andersartigen Strukturvorschlag, der den chemischen Verschiebungen scheinbar besser gerecht wurde, jedoch im Widerspruch zu der Stabilität der Verbindung bei der katalytischen Hydrierung mit Palladium-Kohle und Raney-Nickel stand.

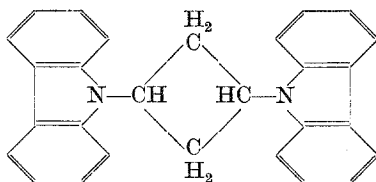
Neuerdings** wird aber doch eine chemische Verschiebung im beobachteten Ausmaß durch die Carbazolgruppierung am selben Kohlenstoff-

* Die Aufnahme der NMR-Spektren erfolgte in dankenswerter Weise durch Herrn Dr. A. Melera, Varian AG, Zürich.

** A. Melera, briefliche Mitteilung vom 28. 4. 1964. Herr Dr. Melera erwähnt hierin auch, daß ein dimeres N-Vinylcarbazol mit gleichem NMR-Spektrum von Dr. J. Feeney, University of Liverpool, auf einem anderen Weg erhalten worden ist.

¹ J. W. Breitenbach, F. Galinovsky, H. Nesvadba und E. Wolf, Mh. Chem. 87, 580 (1956).

atom für plausibel gehalten. Unter diesen Umständen darf die Cyclobutanstruktur des von uns gefundenen Dimeren des N-Vinylcarbazols als gesichert angesehen werden, wobei natürlich die Kopf—Schwanz—Kopf—Schwanz-Struktur mit dem höheren Grad an Symmetrie



die wahrscheinlichere ist.

Wir danken der Continental Oil Company, Ponca City, Oklahoma, für die Unterstützung dieser Arbeit.

Der Reaktionsmechanismus der allgemeinen Säure—Basenkatalyse der Mutarotation der Glucose, 3. Mitt.¹:

Der Aktivierungsvorgang der Wasserkatalyse und der Wasserstoffionkatalyse der Glucose-Mutarotation

(Kurze Mitteilung)

Von

Hermann Schmid

Aus dem Institut für Physikalische Chemie der Technischen Hochschule Wien

(Eingegangen am 6. Mai 1964)

Der Geschwindigkeits-term der Wasserkatalyse der Mutarotation der α -Glucose ist unter Berücksichtigung der Aktivitäten im Sinne *Brönsted's*:

$$\left(- \frac{d(\text{HG}_\alpha)}{dt} \right)_W = k_W \cdot a_{\text{H}_2\text{O}} \cdot [\text{HG}_\alpha]. \quad (1)$$

Das rundgeklammerte Symbol ist die analytische Konzentration der α -Glucose, das eckig geklammerte Symbol die wirkliche Konzentration der α -Glucose in Molen pro Liter Lösung, $a_{\text{H}_2\text{O}}$ ist die Aktivität des Wassers. Der Katalysekoeffizient k_W hat analog dem *Eyringschen* Geschwindigkeitskoeffizienten k_r beziehungsweise analog dem *Eyringschen*

Frequenzfaktor $\frac{kT}{h}$

¹ 1. Mitt.: *Hermann Schmid*, Mh. Chem. **94**, 1206 (1963); 2. Mitt.: *Hermann Schmid*, Mh. Chem. **95**, 454 (1964).