

ÜBER DEN EINFLUSS DER VISKOSITÄT DER LÖSUNG AUF DIE
RACEMISIERUNG OPTISCH AKTIVER ATROPISOMERER
BIPHENYLVERBINDUNGEN

Rolf C. Schulz und Rudolf H. Jung (1)

Organisch-Chemisches Institut der
Universität Mainz, Deutschland

(Received in Germany 1 August 1967)

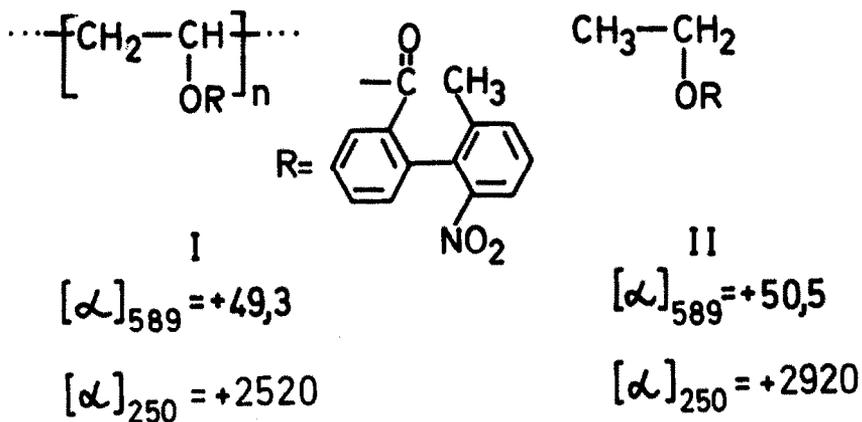
Im Zusammenhang mit Untersuchungen über die Racemisierung des Polyvinylesters der (+)-2-Methyl-6-nitro-biphenyl-2'-carbonsäure (I) und niedermolekularer Modellverbindungen (2) stellte sich die Frage, ob die Viskosität des Reaktionsmediums einen Einfluß auf die Racemisierungsgeschwindigkeit atropisomerer Biphenylverbindungen hat.

Die Racemisierung des (+)-2-Methyl-6-nitro-biphenyl-2'-carbonsäure-äthylesters (II) in reinem Dioxan verläuft bei Konzentrationen zwischen 0,1 und 1 g/100ml und Temperaturen von 100 bis 130°C nach der I. Ordnung. Die Aktivierungsenergie ergab sich zu 28,4 kcal/Mol.

Um für die vorliegende Fragestellung die Viskosität des Reaktionsmediums zu erhöhen, wurde der Dioxanlösung von (II) Polyvinylacetat (mittleres Molekulargewicht 260 000) zugesetzt. Auf diese Weise ließ sich die Viskosität (gemessen in cP) auf annähernd das 100 fache steigern. Höhere Zusätze an Polyvinylacetat waren nicht möglich, da die Lösungen sonst so viskos wurden, daß sie nicht mehr in die Küvetten eingefüllt werden konnten.

$\log \frac{f_t}{f_0}$ als Funktion von t für diese Lösungen ist in Abb.1 dargestellt.

(α_0 = Drehwert der Lösung vor der Racemisierung; α_t = Drehwert der Lösung nach der Zeit t). In Tab. 1 sind Halbwertszeiten und Geschwindigkeitskonstanten für 120°C bei verschiedenen Viskositäten zusammengestellt.



Es zeigt sich, daß trotz einer großen Steigerung der Viskosität die Reaktion immer nach der I. Ordnung verläuft und die Halbwertszeit innerhalb der Fehlergrenze konstant bleibt. Demnach wird die Racemisierung optisch aktiver Biphenyl-derivate durch die Viskosität des Reaktionsmediums nicht beeinflusst. Die früher beobachtete Verzögerung der Racemisierung von (I) (2) kann also nicht als Folge der Viskosität erklärt werden.

Es sei aber darauf hingewiesen, daß z.B. die Photoisomerisierung bestimmter Benzothiazolin-spiropyrene von der Viskosität des Mediums abhängt. (3)

TAB. 1

Racemisierung von (+)-2-Methyl-6-nitro-biphenyl-2'-carbonsäure-äthylester (II) in Anwesenheit von Polyvinylacetat (PVAc) in Dioxan bei 120°C.

Konz. an II (g / 100ml)	Konz. an PVAc (g / 100ml)	η^{20} (cP)	$\tau_{1/2}$ (Stdn.)	$k_{\text{rac}} 10^4$ (Min ⁻¹)*
0,100	0	1,17	23,2	4,98
0,876	0,12	1,32	22,6	5,11
0,876	1,24	2,88	24,0	4,81
0,973	12,51	93,60	23,5	4,91

* k_{rac} wurde aus den Meßwerten bei verschiedenen Zeiten nach der Summe der kleinsten Quadrate ermittelt.

$$\text{Halbwertszeit } \tau_{1/2} = 23,3 \pm 0,7 \text{ Stdn.}$$

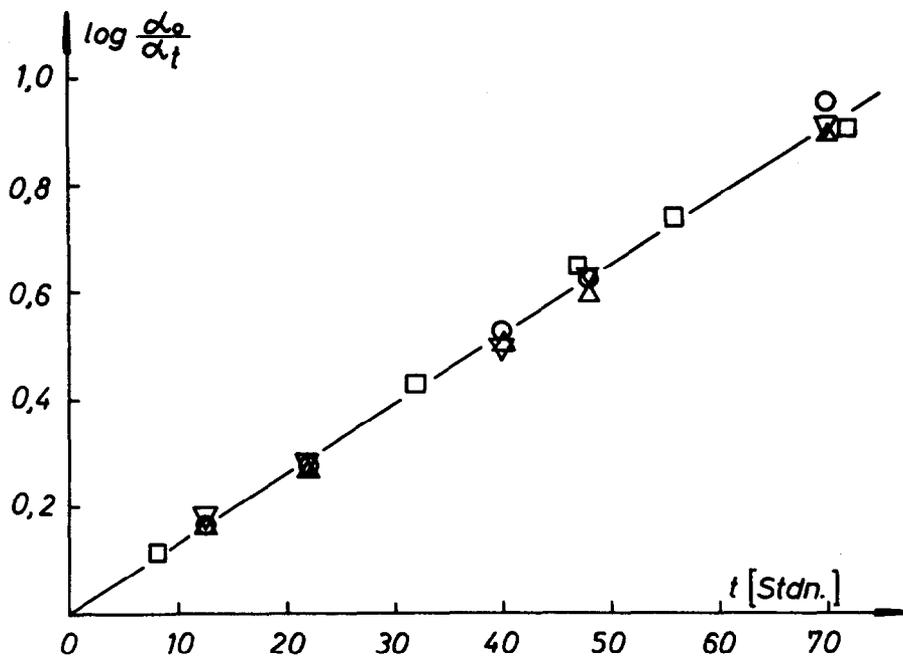


Abb. 1 Racemisierung von (+)-2-Methyl-6-nitro-biphenyl-2'-carbonsäure-äthylester (II) in Dioxanlösungen verschiedener Viskosität η bei 120°C

1,17 cP: □	1,32 cP: ○
2,88 cP: △	93,60 cP: ▽

Experimenteller Teil

Die Racemisierungen erfolgten in zugeschmolzenen Pyrexglasampullen unter Reinststickstoff. Nach verschiedenen Zeiten wurden die Ampullen mit Trockeneis /Methanol abgekühlt, um die Racemisierung zu stoppen, auf 25°C erwärmt, und die optische Drehung mit einem Spektralpholarimeter (ZEISS-REP M 12) bestimmt. Zur Auswertung diente der Drehwert bei 400 nm. Die Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten k_{rac} und der Halbwertszeit $\tau_{1/2}$ erfolgte rechnerisch nach den üblichen Methoden. Die Viskositäten wurden mit einer Viskosaage (Firma Haake) bestimmt.

Literatur

- 1) Teil der Dissertation von R.H. Jung, Mainz 1967, D 77
- 2) R.C. Schulz und R.H. Jung, Makromolekulare Chem. 96, 295 (1966)
- 3) P.H. Vandewijer und G. Smets, IUPAC-Symposium on Macromolecular Chemistry, Brüssel 1967, Preprint 1/115

Wir danken dem Fonds der Chemischen Industrie, der Deutschen Forschungsgemeinschaft und der Stiftung Volkswagenwerk für finanzielle Förderung und Bereitstellung von Geräten. R.H. Jung dankt der Dr. Georg Scheuing-Stiftung für ein Stipendium.