

Dielektrischer Nachweis von Komplexverbindungen zwischen Chinonen und ungesättigten Verbindungen.

(Kurze Mitteilung.)

Von

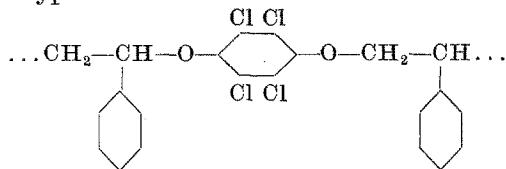
J. W. Breitenbach und K. Gruber.

Aus dem I. Chemischen Laboratorium der Universität Wien.

Mit 1 Abbildung.

(Eingelangt am 18. Juli 1955.)

Schon bei unseren ersten Versuchen über die Verzögerung der Polymerisation des Styrols durch verschiedene Chinone¹ fiel uns die tiefe Färbung der Lösungen von Chloranil in Styrol gegenüber etwa den von Benzochinon in Styrol einerseits und von Chloranil in Benzol anderseits auf. Eine solche Farbvertiefung kann man als einen Hinweis auf die Bildung einer Komplexverbindung zwischen den beiden Komponenten ansehen. Spätere Versuche ergaben eine weitere Sonderstellung des Chloranils und einiger nah verwandter Chinone. Es liefert nämlich unter geeigneten Reaktionsbedingungen mit Styrol makromolekulare Copolymeren vom Typ²



Beide Befunde lassen die Untersuchung der Komplexbildung in solchen Systemen als wünschenswert erscheinen.

Giles und Mitarbeiter³ haben eine einfache Methode angegeben, die es gestattet, das Auftreten einer Komplexbildung sowie die Zusammensetzung der Komplexe festzustellen. Sie messen die Dielektrizitätskonstante von Lösungen, die beide Komponenten in gleicher Gesamtkonzentration, aber wechselndem Mischungsverhältnis enthalten. Tritt keine Komplexbildung auf, so ergibt sich eine lineare Abhängigkeit vom Mischungsverhältnis. Bei Komplexbildung wird ein Knick bei der Zusammensetzung des Komplexes gefunden. *Giles* hat diese Methode vor allem zum Nachweis von Komplexverbindungen zwischen Phenolen und stickstoffhaltigen Verbindungen (Wasserstoffbrücken) verwendet. Wir

¹ J. W. Breitenbach und H. L. Breitenbach, Z. physik. Chem., Abt. A 190, 361 (1942).

² J. W. Breitenbach und H. Schneider, Ber. dtsch. chem. Ges. 76, 1088 (1943).

³ C. H. Giles, T. J. Rose und D. G. M. Vallance, J. Chem. Soc. London 1952, 3799.

haben einige Messungen an Mischungen aus Chinonen und ungesättigten Verbindungen ausgeführt.

Zur Messung der Dielektrizitätskonstanten wurde ein Dielkometer (Haardt u. Co.) verwendet. Gemessen wurden Toluollösungen bei 20° C. Abb. 1 enthält die Meßergebnisse.

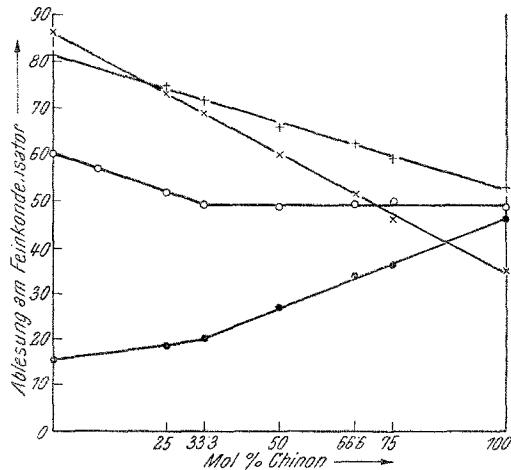


Abb. 1. Abhängigkeit der DK. vom Mischungsverhältnis.
 —○—○ Chloranil—Styrol 0,095 m, —+—+ Toluchinon—Styrol 0,2 m,
 —×—×— 2,6-Dichlorchinon—Styrol 0,2 m, —•—•— Chloranil—Vinylacetat 0,1 m.

Als Ordinate sind die Ablesungen am Feinkondensator aufgetragen, die ein Maß für die Dielektrizitätskonstante (DK) sind. Wertet man die Ergebnisse im Sinne von *Giles* aus, so ergibt sich für Chloranil—Styrol eine Komplexverbindung im Molverhältnis 1 : 2; ebenso für Chloranil—Vinylacetat. Zwischen Toluchinon und Styrol und 2,6-Dichlorchinon und Styrol ist keine Komplexbildung nachzuweisen. Das gilt natürlich nur relativ zu der Wechselwirkung des Chinons mit dem Lösungsmittel Toluol. Im Falle des Chloranils ist eine solche in Analogie zum Verhalten gegen Benzol sicher vorhanden⁴.

Beim Styrol geht die so nachgewiesene Komplexbildung parallel mit der Farbvertiefung und Copolymerisation. Beim Vinylacetat konnten bis jetzt keine Copolymeren isoliert werden. Kryoskopische Messungen am System Chloranil—Styrol in Benzollösung ergeben allerdings innerhalb der Meßgenauigkeit keinen Hinweis auf die Bildung einer Komplexverbindung. Versuche zur weiteren Aufklärung dieser Verhältnisse werden durchgeführt.

⁴ *J. M. Corkill, R. Foster und D. Ll. Hammick, J. Chem. Soc. London 1955, 1202.*