

TITLE PAGE

2. Messung der Reaktionsgeschwindigkeit.
determination of the reaction velocity.

Frame Nos. 545 - 559

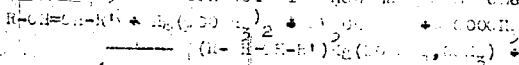
Messung der Reaktionsgeschwindigkeit

Mitarbeiter: Dr. Ing. habil. Anton Poppenher
Dr. Ing. Helmut Pröbssel
Dr. Ing. Rudolf Schäfer
Dr. Ing. Richard Frikell

Messung der Reaktionsgeschwindigkeit

Für Charakterisierung der chemischen Eigenschaften der von uns synthetisierten Isomeren Glutinsäure und Essigsäure der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten der Bildung von Additionsprodukten mit Quecksilberacetat in methanolischer Lösung. Nach Arbeiten von Land¹⁾ u. a. laßt sich ein ausgeglichtes Systeme Sercuri-Addition an, was sich bei folgenden Reaktionen schematisch darstellt:

Gleichung



Diese Reaktion höherer Ordnung stellt eine pseudo-molekulare Reaktion dar, wenn man mit Methanol die Reagenzien in großer Verdünnung ansetzt, sodass das verbrauchte Ethanol praktisch nicht ins Gewicht fällt.

Verwendet man zudem noch äquimolare Mengenungen, so läßt diese Reaktion eigentlich als verallgemeinerte Formel einer bimolekularen Reaktion zugrunde:

Formel

$$K_2 = \frac{1}{t} \left(\frac{1}{c_t} - \frac{1}{c_0} \right); \quad c_t = \frac{c_0 \cdot p}{100 - p}; \quad q = 100 - p$$

K_2 = Reaktionsgeschwindigkeitskonstante

t = Reaktionsdauer in min

c_t = Konzentration nach t min

c_0 = Ausgangskonzentration

p = noch vorhandener Klein in %

q = umgesetzt Menge Klein in %

Beurteilung

Der Reaktionsverlauf kann, bei konstant gehaltener Reagenzienkonzentration, durch Änderung von t und Titration der entstandenen Essigsäure verfolgt werden. Die Messung wird aber nur dann restlos erfüllt, wenn es sich hierbei um eine zu Ende gehende Reaktion handelt, bei der kein Gleichgewichtszustand der beiden Partner angestrebt wird. In einem solchen Falle kann man relative Werte (wie z. B. den ungefähren Vergleich der Reaktionsgeschwindigkeit verschiedener Isomere oder das Gleichgewicht nach einer gewissen Zeit) erhalten.

t) fast.

aber jetzt nahm k_2 auch ab. (Die Kurven bei 0,25 und 0,5 min können keinen Anspruch auf absolute Richtigkeit erheben, da bei diesen kurzen Reaktionszeiten es stark ins Gewicht fällt, daß es sich um ein Mindestmaß handelt, als die erforderlichen 5 cem Acetylacetatlösung zugegeben sind. Auch spielen hierbei kleine Schwankungen in der Durchmischung - ganz abgesehen von kleinen Schwankungen der Konzentration - eine größere Rolle, als bei längere Reaktionsdauer.) Ein frisch destilliertes 4-Entadecen (am Anfang der Destillation starke Gasblasenentwicklung) zeigte bei fast die gleichen Verhältnisse wie das "alte" 4-Entadecen.

Klärung

Wie nun im Verlaufe der Versuche festgestellt wurde, sind die verschiedenen isomeren Anlagerungsprodukte - auch ihre Chlorverbindungen - in Äthanol verschieden löslich. (Nach Zugabe der Natriumchloridlösung war z.B. die "Lösung" von Isobuten milchig trübe, während bei 4-Methyl-4-penten nur einzelne kleine Kristalle zu erkennen waren.) Sind die Verbindungen nun weniger löslich, so fallen sie aus dem System aus; das bedingt bei einer Gleichgewichtsreaktion aber auch, daß das Gleichgewicht dadurch verschoben wird, und sich weiteres Olefin umsetzen kann. Im Extremfalle kommt es so zu einer 100%ig verlaufenden Reaktion.

Nun setzen sich aber 4-Methyl-4-penten und 7-Methyl-7-okten äußerst rasch innerhalb einer Minute zu 81 bzw. 91 % um, womit die Reaktion praktisch beendet ist (beim 4-Methyl-4-penten Konstanz während einer 10-stündigen Beobachtungsdauer gefunden). Mit diesem Olefin hat man so aber auch ein gutes Mittel zum Studium der Reaktionsverhältnisse in der Hand; da eine Gleichgewichtsreaktion temperaturabhängig ist, wurden diesbezügliche Untersuchungen mit dem 4-Methyl-4-penten vorgenommen und dabei zeigte sich, daß nach tieferen Temperaturen hin das Gleichgewicht auf Seiten der Anlagerungsverbindung liegt.

Resultat

Die Umsetzung von Olefinen mit Quecksilberacetat stellt also nach unserer derzeitigen Anschauung eine Gleichgewichtsreaktion dar.

Vergleich der Olefine Beim Vergleich der Reaktionsgeschwindigkeiten der einzelnen isomeren Olefine untereinander zeigt sich auch hier die von uns schon früher gefundene Tatsache bestätigt, daß 1-Olefine etwa 10 mal schneller reagieren als 2-Olefine.

n-Olefine

Entgegen den Erwartungen hinsichtlich der weiter ins Molekül gewanderten Doppelbindung findet man aber beim 3-Hexen eine etwa doppelt so große Reaktionsgeschwindigkeit wie beim 2-Hexen. Dies kann in der Symmetrie des 3-Hexens begründet liegen, wahrscheinlich ist aber, daß - analog der größeren Reaktionsgeschwindigkeit von cis-cyanid - das 3-Hexen ein anderes stereoisomeres Gemisch darstellt, als das 2-Hexen und daher im ganzen gesehen auch ein anderes Verhältnis der Reaktionsgeschwindigkeiten resultiert, als dann, wenn ein reines cis-2- und ein reines cis-3-Hexen vorliegen würde. Um diese Frage endgültig zu klären, ist nun zum mindesten die genaue Kenntnis der geometrischen Zusammensetzung von 2-Hexenen und 3-Hexenen notwendig.

Da die gleiche Erscheinung - wenn auch nicht so deutlich - beim 2- und 3-Nonen eintrat, wurde die Reaktionsdauer auf 34 min erhöht. Hierbei zeigte sich nun, daß etwa bei 23 min jeweils ca. 57,5 % von beiden Nonenen umgesetzt waren und von da ab 3-Nonen langsamer als 2-Nonen reagierte, wie nach der Stellung der Doppelbindung auch zu erwarten ist. Das ursprünglich schneller reagierende Isomere des 3-Nonens war damit zum größten Teil umgesetzt.

Um das Verhalten von Mischungen zu untersuchen, wurde 1-Hexen mit 2-Hexen und 1-Hexen mit 3-Hexen jeweils im Verhältnis 1:1 mit Mercuriacetat zur Reaktion gebracht; dabei zeigte sich nun, daß die Gemische etwa in der Mitte zwischen den reinen Komponenten liegen, und die Kurve bald flacher verläuft wegen des Verschwindens des schneller reagierenden Partners.

1-Olefine

Neue Erkenntnisse brachte die Reaktionsgeschwindigkeit von iso-verzweigten Olefinen. Bei den Hexenen reagiert das iso-1-Olefin etwa 4 mal langsamer als das n-1-Olefin. Das 4-methyl-2-penten aber etwa nur halb so schnell wie das 2-Hexen, wogegen das 4-Methyl-3-penten etwa 10 mal schneller als 2-Hexen und 5 mal schneller als 3-Hexen reagiert.

Für diese Steigerung der Reaktionsgeschwindigkeit ist die Teilung der Verzweigung an der Doppelbindung maßgebend. Ganz besonders deutlich zeigt sich dieser Effekt beim 4-Methyl-4-penten, das etwa doppelt so schnell wie das 1-Hexen reagiert. Gewisse Parallele hierzu finden sich z.B. in der Oxidation von Olefinen mit SeO_2 , wobei Guillemonat⁵⁾ findet, daß solche an der Doppelbindung verzweigten Olefine weit reaktionsfähiger sind als andere verzweigte Olefine. Ein anderes Beispiel ist nach Wierman die leichte Darstellung tert. Alkylchloride⁶⁾ aus an der Doppelbindung verzweigten Olefinen unter Bedingungen, wo andere Olefine nicht reagieren. Gewisse Übereinstimmungen findet man auch beim Vergleich der jeweiligen Olefine untereinander in Bezug auf ihre physikalischen Daten, z.B. die Wirkung der an der Doppelbindung sitzenden Verzweigung auf dem Siedepunkt.

Nonene

Auch bei den Nonenen findet man im großen und ganzen gesehen die gleichen Erscheinungen, die damit sicherlich für alle geradkettigen wie isoverzweigten Olefine zutreffen. Wegen der relativ großen Kettenlänge der Nonene gegenüber den Hexonen macht sich der Einfluß der iso-Verzweigung bei 1-Olefinen auf die Doppelbindung und damit auf die Reaktionsgeschwindigkeit schon nicht mehr so stark bemerkbar, sodaß man bei 7-Methyl-1-okten nur eine um Bruchteile geringere Reaktionsgeschwindigkeit als beim 1-Nonen findet. Daher schmiegen sich die Kurven der verzweigten Nonene wesentlich mehr an die der normalen. Nur bei 3-Methyl-1-okten tritt die Nähe der CH_3 -Gruppe an der Doppelbindung mehr in Erscheinung, die Reaktionsgeschwindigkeit beträgt etwa nur den zehnten Teil von derjenigen des 1-Nonens und ebenso von der des 7-Methyl-1-okten. Bei den Nonenen wurde auch ein doppelt verzweigtes Olefin, nämlich 3,6-Dimethyl-1-hepten untersucht, wobei sich zeigt, daß nur die der Doppelbindung zunächst stehende Methylgruppe einen Einfluß auf die Reaktionsgeschwindigkeit hat, die weiter entfernte Methylgruppe spielt praktisch gar keine Rolle, sodaß 3,6-Dimethyl-1-hepten etwa die gleiche Reaktionsgeschwindigkeit besitzt wie 3-Methyl-1-okten.

Pentadecene Da im vorher Gesagten bereits die K_2 -Linie der höheren Olefine diskutiert wurden und wir auch rund der letzten Beobachtungen auf dem Gängpunkt stehen, daß es sich bei der K_2 -Salzanlage an Olefinen um eine dem Massenverhältnis entsprechende Reaktion handelt, sollen im Nachfolgenden auch einige allgemeine Beobachtungen und Erfahrungen über höhere Olefine zusammengestellt werden.

Die beiden Olefine Pentadecen-2 und 3-Methyl-tetradecen-1 waren durch Allylumlagerung entstanden, der Kohlenstoffrest war also in beiden genau derselbe. Für nun des zur Darstellung benutzte Undecyclanlorid mit verzweigten Kohlen voreingereinigt, so mußten neben den erwarteten Olefinen deren, beispielsweise mit einer Methylgruppe verzweigte, Isomere als Verunreinigung auftreten. Neben dem 3-Methyl-tetradecen-1 also ein 3-Methyl-2-methyl-tridecen-1, neben dem Pentadecen-2 ein 3-Methyl-tetradecen-2.

Ramananalyse Nach den bei der Bestimmung der physikalischen Daten geachten Erfahrungen, kann mit großer Wahrscheinlichkeit geschlossen werden, daß das 3-Methyl-tetradecen-2 sich beim Fraktionieren der beiden Allyl-Isomeren Olefine um zum größten Teil beim 3-Methyl-tetradecen-1 anreichern mußte. Damit sollten also die auf Verunreinigung deutenden Linien beim 3-Methyl-tetradecen-1 stärker auftreten als beim Pentadecen-2, dessen starke Linien müßten darüber hinaus als schwache Linien beim 3-Methyl-tetradecen-1 auftreten.

Beides war nicht der Fall.

3-Methyl-tetradecen-2 Linie auf Verzweigung hinweisend 1354(c)

Pentadecen-2(C1) Linie auf Verzweigung hinweisend 1355(c) 1356(l)

In Klammern die jeweilige Intensität.

Das Auftreten derselben Linie (1354) bei dem Pentadecen-1 und beim Pentadecen-7 durch Kettenverzweigung zu erklären, scheint, in Anbetracht ihrer grundverschiedenen Darstellung, überhaupt unmöglich. Viel wahrscheinlicher ist danach die Erklärung, daß es sich bei den beobachteten Linien um bald auftretende, bald sich der Beobachtung entziehende charakteristische Linien der Isomeren Pentadecene handelt.

Die Fragen wären außerordentlich wertvoll, um Hand reiner Olefine in Verbindung mit Ramanuntersuchungen zu klären.

Struktur der Im Rahmen unserer Untersuchungen haben wir auch damit begonnen, die Hg -Anlageungs-Verbindung uns mit der Frage zu befassen, ob es sich bei den Quecksilber-

anlagerungsverbindungen der Olefine um Struktur- oder Molekularverbindungen handelt.

Die Frage ist so alt wie die Kenntnisse der anlagerungsverbindungen selbst und liegt im Dualismus der Reaktionen der Anlagerungsverbindungen begründet.

Literatur

Diese bilden bei Einwirkung von Halogenwasserstoffsäuren und Halogonalkylen die Olefine zurück, was sich am besten durch Molekülverbindung erklären läßt. Andererseits entstehen beispielsweise aus dem Äthylen-Quecksilberanlagerungsverbindungen unter Einwirkung von Halogen die Äthylenhalogenhydrine, bei der elektrolytischen Reduktion Athanol. Das läßt sich viel leichter durch Annahme von Strukturverbindung erklären.

In Kenntnis dieser Sachlage entschloß sich Hofmann und Sand⁷⁾ bereits in den ersten Arbeiten, worüber sie über die neue Reaktion berichten, für Strukturverbindungen. Marchot⁸⁾ vertrat in mehreren Arbeiten den gegenteiligen Standpunkt, vor allem im Hinblick auf die leichte Rückbildung der Kohlenwasserstoffe mit Halogenwasserstoffsäuren. Er ging dabei soweit, nur ganz lose Molekülverbindung anzunehmen, etwa wie beim $CO \cdot CuCl$. In einer interessanten, jedoch wenig beachteten Arbeit von Hügel und Hibou⁹⁾ wird ebenfalls die Meinung vertreten, daß es sich um Molekülverbindungen handeln müsse. Ohne hierfür einen absoluten Beweis zu erbringen, konnten sie, für den Fall, daß sich ihre Ansicht als zutreffend erwies, entscheiden, daß Komplexverbindungen vorliegen müßten, in denen den beiden an Quecksilber haftenden Resten x_1 u. x_2 verschiedene Bedeutung zukommt.

Olefin Hg Formulierung nach Hügel und Hibou
 x_1 x_2

Etwas zur gleichen Zeit erhielten Marvel und Mitarb.¹⁰⁾ bei Anlagerung von Mercuriacetat an aromatische Äthylenderivate, optisch aktive Isomere und nennen dies als Beweis, daß es sich um Strukturverbindungen handeln müsse. In der folgenden Arbeit wird allerdings eine Andeutung gemacht, wie sich das Auftreten der optischen Isomeren auch mit dem Typus einer Molekülverbindung in Einklang bringen läßt. (Auftreten eines Koordinationszentrums bei Moleküladditionsprodukten, welches Ursache optischer Aktivität sein kann¹¹⁾.)

In der anderen Arbeit glauben Freidlin und Reshejanov, den Dualismus aus einem Gleichgewicht zwischen Molekülverbindung und Strukturverbindung erklären zu können. Untersuchungen im Infrarotspektrum bestätigen ihrer Meinung nach diese Auffassung⁽¹²⁾.

Molekülverbindung

Aus den folgenden Beobachtungen glauben wir nun, der Ansicht sein zu können, daß es sich um reine Molekülverbindungen handelt.

Experimente

Lag bei den Quicksilberanlagerungsverbindungen Strukturverbindung vor, so mußte, bei der mit Chlorwasserstoffgas regenerierten Olefine, im Fall der beiden 2-Pentadecene und der 2-Pentadecen eine cis-trans-Isomerisierung eintreten, die sowohl im Schmelzpunkt als auch beim Messen der Reaktionsgeschwindigkeit zum Ausdruck kommen mußte.

Alle 3 Olefine haben nun nach dem Anlagern und Niederschlagen des Quicksilberrestes einen um etwa 0,2-0,5° tieferen Schmelzpunkt, was sich wohl als nicht ganz zu vermeidender Verunreinigung erklärt. Beim Pentadecen-7 wurde für die Reaktionsgeschwindigkeit derselbe Verlauf gefunden.

Für den Fall von Strukturverbindung oder eines Gleichgewichtes zwischen Struktur- und Molekülverbindung und damit verbundener cis-trans-Isomerisierung hätte bei den beiden 2-Pentadecenen aber etwa dasselbe Isomerenmischungsverhältnis mit gleichem Schmelzpunkt anfallen müssen, denn die Einstellung dieses Gleichgewichtes hinge nun von den Reaktionsbedingungen ab, hier chlorwasserstoffiges, Quicksilber-salz und Tetrachlorkohlenstoff⁽¹³⁾ (14).

Beim Pentadecen-2(Br) gelang es darüber hinaus, das aus der Mercaptacetatanlagerungsverbindung hergestellte Chlorid durch Umkristallisieren zu reinigen. Das regenerierte Olefin hatte denselben Schmelzpunkt wie das Ausgangsprodukt, das gleiche gilt für die Reaktionsgeschwindigkeit. Damit war wiederum eindeutig festgestellt, daß cis-trans-Isomerisierung nicht eingetreten war.

Interessant, daß beim Reinigen der Anlagerungsverbindung des Pentadecen-2(Br) durch Umkristallisieren keine Anreicherung des trans-Isomeren erfolgte, d.h. Mischkristallbildung wahrscheinlich nicht

auftreten dürfte und das auch nicht kristallin erhalten werden konnte.

Die Verhältnisse bei den aromatischen Äthylenderivaten sind nicht ganz dieselben, wie bei den Olefinen, von denen sie sich vor allem durch große Reaktionsträgheit unterscheiden. Dabei reagieren trans-Isomere, wohl aus Grund sterischer Hinderung durch die Phenylre-

ste, noch sehr viel schwerer die die cis-Isomeren¹⁵⁾.
 Trotzdem kann man/von Wright und Mitarb.¹⁵⁾ beobachteten Verhältni-
 nisse (verschiedene Schmelzpunkte der Anlagerungsverbindungen für
 cis- und trans Isomere) kaum anders anlegen, als daß es sich auch
 hier um Molekülverbindungen handeln muß.

Wie man sich diese Molekülverbindungen der Olefine vorstellen soll,
 ob sie dem von Mägel und Ribou aufgeteilten Typus entsprechen,
 oder ob sie noch anders formuliert werden müssen, soll zunächst
 offen bleiben. Immerhin zeigen die Untersuchungen der beiden
 Autoren, daß sich die Vorstellung Marchot's, inder sehr losen Mo-
 lekülbindung der Art des CO⁺Rad, nicht allrecht erhalten las-
 sen. Im entsprechenden Fall der Quecksilberverbindung (Mercurin)
 HgX₁X₂ müßte ja bei den Resten X₁ und X₂ gleiche Bedeutung zu-
 kommen, was nicht der Fall ist.

Nomenklatur

Auf Grund dieser Überlegungen wäre es wahrscheinlich richtiger,
 die alte Nomenklatur der Quecksilberanlagerungsverbindungen als
 Strukturverbindung aufzugeben. Zumindest ergibt sich auf diese
 Weise ein Weg, diese alte Frage experimental zu klären.

Proben

Ungelöst muß zunächst noch die Frage bleiben, welcher Reaktions-
 mechanismus von den komplexen Quecksilberverbindungen zu jenen
 Derivaten der Olefine führt, die bisher die Hauptstützen der
 Theorie der Strukturverbindung waren.

Einige Anwendungsgebiete der Quecksilberanlagerungsreaktion

Ohne Anspruch auf Vollständigkeit zu erheben, soll in nachfolgen-
 den auf einige Anwendungsgebiete und -möglichkeiten hingewiesen
 werden, die sich aus der genauen Kenntnis dieser Reaktion erge-
 ben. Hierbei ist es unnötig, auf Einzelheiten näher einzugehen,
 da sie automatisch aus der Kenntnis des oben ausgeführten sich
 ergeben.

Wenn auch mit dieser Reaktion keine absoluten Reinheitsbestim-
 mungen durchgeführt werden können, so lassen sich doch bereits
 außerordentlich wertvolle Hinweise über Konstitution der vor-
 liegenden Olefine erzielen. Wichtig vor allem aber ist die Mög-
 lichkeit der "relativen" Reaktionsfreudigkeit auch gegenüber an-
 deren Umsetzungen experimentell einfach zu ermitteln.

Durch die Möglichkeit, fallweise kristallisierte Produkte zu er-
 halten, ist es auf diesem Weg nicht nur erstmalig durchführbar,
 einwandfrei definierte Olefine zu erhalten, sondern auch vor al-

len durch fractionierte Kristallisation, verbunden mit Wiederzersetzen und evtl. Umesterung, eine außerordentlich wirksame Reinstherstellung zu erhalten.

Von entscheidender Bedeutung allerdings ist es, daß über diesen Weg, durch sinnvolle Kombination von Zeit, Temperatur, Konzentration, Destillation, selektiven Lösungsmitteln mit Umesterung nicht nur möglich ist, Paraffin-Olefin-Gemische sondern auch stellungsisomere Olefine (fallweise) zu trennen. So gelang es uns Festgemische Paraffin-Olefin, einwandfrei in ihre Komponenten zu zerlegen. Bei der Übertragung auf techn. Gemische (Olefine aus Crackprozessen und Dehydratisierung), konnten wir bereits ebenfalls die außerordentlich hochwertigen α -Olefine über diesen Weg isolieren.

Auch die Quecksilberanlagerungsverbindungen als solche scheinen einer besonderen Beachtung wert.

Die gesamten Arbeiten mußten plötzlich abgebrochen werden, ohne daß die zu Tage liegenden Ergebnisse noch ausgewertet werden konnten. Im Hinblick auf die außerordentliche Bedeutung derartiger Ergebnisse für die aliphatische, wissenschaftliche und auch technische Chemie, wäre es sehr wertvoll, diese Arbeiten fortzusetzen.

J. Meyer

(Dr. Günter Spengler)

München, den 1. Dezember 1945

Werner

Erziehung und Jugend

Literaturverzeichnis

- 1.) Hand ... Berichte 1, 1959 (1961)
- 2.) 12, 1991 (1991)
- 3.) 24, 195 (1991)
- 4.)
- 5.) 11, 195 (1991)
- 6.) 11, 197 (1991)
- 7.) 2, 1320, 155, 242 (1960)
Hand 17, 1956 (1961)
Hand und 27, 173 (1963)
Hand und 1, 1956 (1963)
- 8.) 22, 194 (1969)
- 9.) 21, 296 (1961)
- 10.) 12, 199 (1961)
- 11.) 12, 199 (1961)
- 12.) 1, 197 (1961)
- 13.) d. 1962 I. 215
- 14.) 13, 211 (1961)
- 15.) d. 1961 I. 1928