

## Differenzierung starker Säuren durch konduktometrische Titration in Eisessig [\*]

Von Dr. B. Sansoni

Chemisches Institut der Universität Marburg/Lahn

Starke Säuren werden durch Wasser auf die Säurestärke des Lyoniumions  $\text{OH}_3^+$  nivelliert. Daher zeigt die Titration eines Gemisches von  $\text{HClO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HNO}_3$  und  $\text{CCl}_3\text{COOH}$  mit dem Lyation  $\text{OH}^-$  nur einen deutlichen Äquivalenzpunkt. Im Gegensatz dazu ist im wesentlich schwächer basischen Lösungsmittel Eisessig das Lyoniumion  $\text{CH}_3\text{COOH}_2^+$  saurer als  $\text{OH}_3^+$  in Wasser, und die Nivellierung beginnt erst bei höheren Säurestärken. In Eisessig haben  $\text{HClO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (1. Stufe),  $p\text{-CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4\text{-SO}_3\text{H}$  und  $\text{HCl}$  die relativen  $\text{pK}$ -Werte 4,87; 7,24; 8,46; 8,55; nach anderen Angaben verhalten sich die Stärken von 0,005 N  $\text{HClO}_4$ ,  $\text{HBr}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HCl}$  und  $\text{HNO}_3$  wie 400:160:30:9:1 [1]. Diese Unterschiede der Säurestärken erlauben, zusammen mit einer individuellen Neigung zur Ionenassoziation (Ionenpaare, Tripelionen) [2], die konduktometrische Unterscheidung starker Säuren in Eisessig.

Die Titration von  $\text{H}_2\text{SO}_4$  in Eisessig liefert zwei deutliche Äquivalenzpunkte ( $\text{HSO}_4^-$  und  $\text{SO}_4^{2-}$ ); auch die Differenzierung binärer Säuregemische, zum Beispiel  $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HCl}$ , ist möglich [3]. Wir konnten auch kompliziertere Gemische starker Säuren durch konduktometrische Titration mit 0,5 M Natriumacetat in Eisessig unterscheiden. Es wurden eine Präzisions-Walzenmeßbrücke mit logarithmischem Anzeigeverstärker (Typ WBR + TAV; Fa. WTW), nicht platinierete Pt-Elektroden sowie Eisessig p.a. (0,1–0,2 %  $\text{H}_2\text{O}$ ) verwendet, und in einer Schliffzelle bei  $20,0 \pm 0,1^\circ\text{C}$  unter Feuchtigkeitsschluß gearbeitet. Reproduzierbare, analytisch auswertbare Knickpunkte ergaben die Gemische  $\text{HClO}_4/\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HSO}_4^-$ ,  $\text{HClO}_4/\text{HNO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{HBr}/\text{HSO}_4^-$ ,  $\text{HClO}_4/\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HNO}_3/\text{HSO}_4^-$  und  $\text{HClO}_4/\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HNO}_3/\text{HSO}_4^-/\text{CCl}_3\text{COOH}$ . Darüber hinaus läßt das Gemisch  $\text{HClO}_4/p\text{-CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4\text{-SO}_3\text{H}/\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HNO}_3/\text{HSO}_4^-/\text{CCl}_3\text{COOH}$  sogar noch 6 Knickpunkte erkennen (Abb. 1).

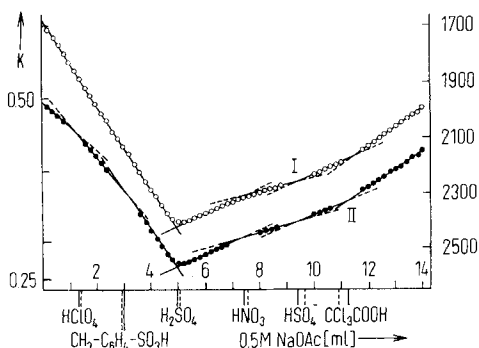


Abb. 1. Konduktometrische Titration eines Gemisches von 0,69 mMol  $\text{HClO}_4$  (70 %)/0,78 mMol  $p\text{-CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4\text{-SO}_3\text{H}$ /1,05 mMol  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (97 %)/1,23 mMol  $\text{HNO}_3$  (98 %)/0,62 mMol  $\text{CCl}_3\text{COOH}$  in 99 ml Eisessig + 1 ml  $\text{H}_2\text{O}$  mit 0,5 M  $\text{CH}_3\text{COONa}$ .

— gefundene, - - - theoretische Äquivalenzpunkte.  
Kurve I: (linke Ordinate)  $K [10^4 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}]$ ; Kurve II: (rechte Ordinate) in Skalenteilen (Umrechnungsfunktion in K ist nichtlinear).

Die Reihenfolge der Äquivalenzpunkte entspricht ungefähr den Säurestärken in Eisessig. Optimale Bedingungen erhält man bei Zusatz von etwa 1 % Wasser. Abbildung 1 zeigt die weitestgehende uns bekannte Differenzierung starker Säuren durch Säure-Base-Titration [1, 3, 4]. Ein Gemisch der Säuren  $\text{CH}_2\text{ClCOOH}/\text{CHCl}_2\text{COOH}/\text{CCl}_3\text{COOH}$  in Eisessig ergab drei Äquivalenzpunkte; handelsübliche, mit Mono- bis Pentaphosphorsäure verunreinigte  $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$  (Riedel-de Haen) vier Knickpunkte. Titration mit K- und Li- statt Na-Acetat er-

gab zwar teilweise steilere Kurven, aber auch häufiger störende Fällungen.

Entsprechende Titrations in Propionsäure mit Natriumpropionat verliefen ungünstiger; wahrscheinlich sind hier Acidität und Dissoziation bereits zu gering. Ameisensäure erwies sich als ungeeignet; sie ist zwar saurer als Essigsäure, jedoch entspricht ihrer hohen Autoprotolysekonstante ( $10^{-6}$ ) (Essigsäure:  $3,5 \cdot 10^{-15}$ ) [1] bereits eine recht hohe Basenstärke. Dies bedingt eine ähnliche Nivellierung wie im wäßrigen System.

Eingegangen am 3. Dezember 1963 [Z 634]

[\*] 4. Mittlg. über Trennungen in nichtwäßrigen Lösungsmitteln; nach Arbeiten gemeinsam mit stud. chem. U. Murawski, H.-B. Kuhnhen, B. Berrang, H. Arold, H. Cuntze u. E. Sebastiani. Vorgetragen im H. C. Ørsted-Institut, Universität Kopenhagen (März 1963). — 3. Mittlg.: Angew. Chem. 75, 418 (1963); internat. Edit. 2, 615 (1963).

[1] S. Bruckenstein u. I. M. Kolthoff in I. M. Kolthoff, Ph. J. Elving u. B. B. Sandell: Treatise on Analytical Chemistry, The Interscience Encyclopedia Inc., New York 1959, Teil I, Bd. 1, S. 475.

[2] R. M. Fuoss u. C. A. Kraus, J. Amer. chem. Soc. 55, 2387 (1933).

[3] G. Jander u. G. Mass, Fortschr. chem. Forsch. 2, 619 (1953); T. Higuchi u. C. R. Rehm, Analytic. Chem. 27, 408 (1955); A. M. Shkodin u. N. A. Izmailov, Z. allg. Chem. (russ.) 20, 38 (1950).

[4] D. B. Bruss u. G. E. A. Wild, Analytic. Chem. 29, 232 (1957); W. Stuck, Z. analyt. Chem. 177, 338 (1960).

## HCl-Eliminierung aus gasförmigem cis- und trans-Chlorstilben [1]

Von Dr. P. Andréu, E. Schmitz und Dr. H. Noller [2]

Physikalisch-Chemisches Institut der Universität München

HCl-Abspaltungen aus Alkylhalogeniden in flüssiger Phase sind trans- $\beta$ -Eliminierungen, die ionisch verlaufen. Eliminierungen an Kontakten sind bisher nur wenig untersucht worden.

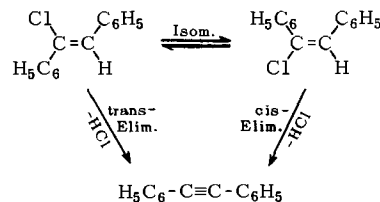


Tabelle 1. HCl-Eliminierung aus cis- und trans-Chlorstilben an Katalysatoren.

Katalysator	Substrat	Arrhenius-Parameter		Temp. [°C]	Ausbeute an [*]	
		E [kcal/Mol]	A (relativ)		Tolan [%]	Isomerem [%]
$\text{MnO}_2$	cis-	8	$1,2 \cdot 10^5$	250	14	0 trans-
	trans-	24	$4,8 \cdot 10^9$	250	5	0 cis-
$\text{BaCl}_2$	cis-	11	$2,2 \cdot 10^6$	250	17	19 trans-
	trans-	20	$3,2 \cdot 10^8$	250	8	4 cis-
$\text{CdO}$	cis-	9	$5,5 \cdot 10^5$	260	100	0 trans-
	trans-	8	$1,5 \cdot 10^5$	260	8	1 cis-
$\text{MgO}$	cis-	9	$2,6 \cdot 10^5$	250	35	2 trans-
	trans-	10	$2,1 \cdot 10^5$	250	26	1 cis-
$\text{CaO}$	cis-	9	$7,8 \cdot 10^5$	283	11	0 trans-
	trans-	7	$5,6 \cdot 10^4$	283	12	0 cis-
$\text{CaCl}_2$	cis-	7	$2,1 \cdot 10^5$	350	41	24 trans-
	trans-	8	$1,4 \cdot 10^5$	350	22	0 cis-
$\text{Al}_2\text{O}_3$	cis-	—	—	250	100	0 trans-
	trans-	10	$1,4 \cdot 10^6$	250	0	0 cis-

[\*] Der restliche prozentuale Anteil wurde nicht umgesetzt.

Wir haben die HCl-Eliminierung aus gasförmigem cis- und trans-Chlorstilben (1,2-Diphenylchloräthylen) an mehreren Salz- und Oxyd-Katalysatoren untersucht. Welcher Eliminierungsweg vorliegt oder bevorzugt wird, ist jeweils aus dem Reaktivitäts-Unterschied der Isomeren zu erschen. Reaktionsprodukt ist in beiden Fällen Tolan (Diphenylacetylen).

Wie Tabelle 1 zeigt, reagiert das cis-Isomer leichter und seine Aktivierungsenergien sind mit wenigen Ausnahmen niedriger. Das bedeutet, daß sowohl cis- als auch trans-Eliminierung auftreten können, die cis-Eliminierung jedoch bevorzugt wird. Im Falle der Oxyde spielen Isomerisationsvorgänge keine bedeutende Rolle, wahrscheinlich weil das entstehende HCl – ohne das die Isomerisierung nicht zustandekommt – an der Katalysatoroberfläche gebunden wird. An den Chloriden tritt Isomerisierung auf. Trotzdem ist zu erkennen, daß das cis-Isomer leichter und auch direkt reagiert.

Die Messungen wurden mit Hilfe der Pulstechnik (Reaktionsgefäß im Trägergasstrom eines Gaschromatographen vor der Trennsäule) zwischen 230 und 430 °C ausgeführt. Die Verweilzeit des Chlorstilbens am Katalysator war ca. 0,1 sec. Die eingespritzte Menge des cis-Isomeren betrug 1 bis 1,5 µl, die des trans-Isomeren 3 µl einer gesättigten Lösung in Aceton. Die Katalysatormenge: etwa 2,5 g.

Eingegangen am 19. Dezember 1963 [Z 631]

[1] III. Mitteilung zum Mechanismus von Kontakteliminierungen. – II. Mitteilung: H. Noller, W. Löw u. P. Andréu, Naturwissenschaften, im Druck.

[2] Herrn Professor Dr. G.-M. Schwab danken wir für sein stets großes Interesse an diesen Untersuchungen, der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemie für finanzielle Unterstützung.

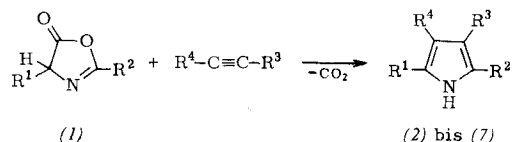
## Azactone als 1.3-Dipole.

### Eine neue Synthese von Pyrrolen

Von Prof. Dr. R. Huisgen, Dr. H. Gotthardt und Dr. H. O. Bayer

Institut für Organische Chemie der Universität München

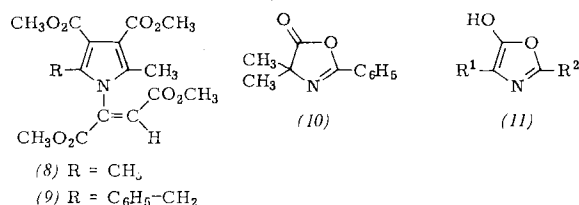
Erwärmt man das Azlacton (1),  $R^1 = R^2 = C_6H_5$ , mit Acetylendicarbonsäure-dimethylester in Xylol auf 100 °C, so bildet sich innerhalb 2 Std. 2.5-Diphenylpyrrol-3.4-dicarbonsäure-dimethylester (2) zu 83 %. Alkalische Hydrolyse und Decarboxylierung führen zu 2.5-Diphenylpyrrol.



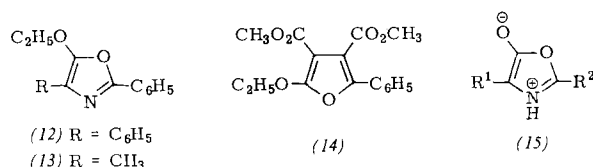
	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>	Ausb. [%]	Fp [°C]
(2):	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	83	149–150
(3):	oNO <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	60	158–160
(4):	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	pCH <sub>3</sub> OC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	98	flüssig
(5):	CH <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	72	127–128
(6):	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	78	127–128
(6):	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	H	55	172–173
(7):	CH <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	(CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> , H)		98	flüssig

Der Umsetzung sind beliebige aromatisch oder aliphatisch substituierte Oxazolone (1) zugänglich. Neben Acetylendicarbonsäureester wurde Methylpropiolat eingesetzt. Die Azlactone aus N-Benzoyl-alanin und N-Acetyl-phenylglycin liefern das gleiche Pyrrolderivat (5). Präparativ wird die neue Pyrrolsynthese dadurch besonders einfach, daß man die schwer zu reinigenden und empfindlichen Alkyl-oxazolone [1] in situ umsetzen kann. So gelangt man auch zu (5), wenn man N-Acetyl-phenylglycin oder Phenylglycin in Essigsäureanhydrid mit Acetylendicarbonsäureester umsetzt [2].

Die analog in situ aus 2.4-Dimethyl- oder 2-Methyl-4-benzyl-oxazolone und Acetylendicarbonsäure-dimethylester gebildeten Pyrrol-derivate addieren sich nucleophil an eine zweite Molekel des Acetylendicarbonesters zu (8) bzw. (9).



Die überraschende Pyrrolsynthese erinnert an die 1.3-Dipolaren Additionen der Sydnone, die unter CO<sub>2</sub>-Eliminierung Pyrazole liefern [3]. Die Oxazolone (1) können keine 1.3-Dipole sein, solange die 4-Stellung sp<sup>3</sup>-Charakter hat. Die Resistenz des 4.4-disubstituierten Oxazolons (10) gegenüber Acetylendicarbonsäureester bei 180 °C legte nahe, daß eine Tautomerisierung des Oxazolons den einleitenden Schritt bildet. 5-Hydroxy-oxazol (11) kann nicht die Zwischenstufe sein, denn die 5-Äthoxy-oxazole (12) und (13) reagieren mit Acetylendicarbonsäureester unter Diels-Alder-Addition und nachfolgender Spaltung zu 2-Äthoxy-5-phenyl-furan-3.4-dicarbonsäureester (14) neben Benzo- bzw. Acetonitril.



Für die zu Pyrrolen führende 1.3-Dipolare Cycloaddition ist eine bescheidene Gleichgewichtskonzentration des mesoionischen Tautomeren (15) maßgebend [4].

Eingegangen am 20. Dezember 1963 [Z 641]

[1] Übersicht: H. E. Carter, Org. Reactions 3, 198 (1947).

[2] Auch H. Plieninger und M. Engelhardt, Heidelberg, haben die Bildung von (5) aus 2-Phenyl-4-methyl-oxazolone und Acetylendicarbonsäureester beobachtet (persönliche Mitteilung).

[3] R. Huisgen, R. Grashey, H. Gotthardt u. R. Schmidt, Angew. Chem. 74, 29 (1962); Angew. Chem. internat. Edit. 1, 48 (1962); R. Huisgen, H. Gotthardt, R. Grashey u. R. Schmidt, Angew. Chem. 74, 30 (1962); Angew. Chem. internat. Edit. 1, 49 (1962).

[4] R. Huisgen, H. Gotthardt, H. O. Bayer u. F. C. Schaefer, Angew. Chem. 76, 185 (1964); Angew. Chem. internat. Edit. 3, (1964), im Druck.

## Eine neue Klasse mesoionischer Aromaten und ihre 1.3-Dipolaren Cycloadditionen mit Acetylderivaten

Von Prof. Dr. R. Huisgen, Dr. H. Gotthardt, Dr. H. O. Bayer und Dr. F. C. Schaefer

Institut für Organische Chemie der Universität München

Behandelt man N-Benzoyl-N-methyl-phenylglycin (1) einige Minuten mit Acetanhydrid bei 55 °C, so gelangt man zu den leuchtendgelben Kristallen der mesoionischen Verbindung (2), Ausbeute 90 %. Die Synthese solcher nur mit zwitterionischen Grenzformeln beschreibbaren Oxazol-Abkömmlinge entspricht derjenigen der Sydnone aus N-Nitroso-N-alkyl-aminosäuren [1].

Die mesoionischen [2] Derivate (3) der Azlactone hydrolysieren leicht und treten mit Acetanhydrid bei höherer Temperatur in die Dakin-West-Reaktion ein; wohl deshalb entgingen sie bisher der Aufmerksamkeit. Die Anhydro-5-hydroxy-oxazolium-hydroxyde (3) bieten den Schlüssel zum Verständnis der Dakin-West-Reaktion [3].