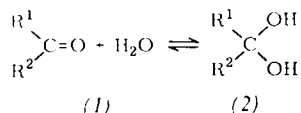


Die Hydratationskinetik von 2-Methyl-butyaldehyd

Von Marie-Luise Ahrens und Günter Maass^[*]

Zahlreiche Carbonylverbindungen liegen in wäßriger Lösung im Gleichgewicht mit ihrem Hydrat vor^[1]:



(a), $\text{R}^1 = \text{H}$
 $\text{R}^2 = \text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)$

Die Kenntnis des Hydratationsverhaltens einfacher Carbonylverbindungen, z. B. aliphatischer Aldehyde, läßt Schlüsse auf das Hydratationsverhalten komplizierter Substanzen zu, die Carbonylgruppen enthalten.

Wir berichten über das Hydratationsverhalten von 2-Methyl-butyaldehyd (1a). Für die kinetischen Messungen sind Temperatursprung-Relaxationsverfahren^[2,3] besonders gut geeignet. Zum optischen Nachweis der Reaktion (1a) \rightleftharpoons (2a) sowie zur Bestimmung ihrer Gleichgewichtskonstanten und Temperaturabhängigkeit diente die Intensitätsänderung der charakteristischen Carbonylbande.

Gleichgewichtsmessungen: ϵ_0^{max} des 2-Methyl-butyaldehyds am Maximum der $n-\pi^*$ -Bande bei $\lambda = 295 \text{ nm}$ wurde in stark getrocknetem Tetrahydrofuran ermittelt. Nach dem Lambert-Beerschen Gesetz beträgt der molare Extinktionskoeffizient ϵ_0^{max} $18.0 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$. Dieser Wert wurde unkorrigiert den Untersuchungen in wäßriger Lösung zugrunde gelegt. Wegen der Hydratbildung ist dort die Bande geschwächt; die Gleichgewichtskonstante $K_{\text{Hydr.}} = [\text{Hydrat}]/[\text{freier Aldehyd}]$ kann nach

$$E_{295} = \frac{\epsilon_0^{\text{max}}}{1 + K_{\text{Hydr.}}} c_0$$

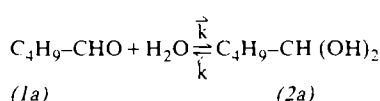
bestimmt werden (E_{295} = gemessene Extinktion bei $\lambda = 295 \text{ nm}$, c_0 = Einwaagekonzentration des Aldehyds). Aus Messungen bei $T = 22.0^\circ \text{C}$ folgt $K_{\text{Hydr.}} = 0.43 \pm 0.05$.

Die Temperaturabhängigkeit des Gleichgewichts (1a) \rightleftharpoons (2a) wurde durch Auswertung der Amplituden von Relaxationsdiagrammen, gemessen mit einem Temperatursprungapparat für Reaktionen im Sekundenbereich^[3], bei verschiedenen Temperaturen gewonnen. Ein Temperatursprung ΔT bewirkt eine Änderung ΔE der Extinktion, und es gilt unter der Annahme eines temperaturunabhängigen Wertes von ϵ_0^{max}

$$\frac{d \ln K_{\text{Hydr.}}}{dt} = \frac{\Delta H}{RT^2} = - \frac{(1 + K_{\text{Hydr.}})}{K_{\text{Hydr.}}} \cdot \frac{1}{\Delta T} \frac{\Delta E}{E_{\text{max}}} \quad (1)$$

Aus den Messungen bei $T = 22.0^\circ \text{C}$ folgt für die Reaktionsenthalpie der Hydratation $\Delta H = (-4.8 \pm 0.1) \text{ kcal/mol}$.

Kinetische Messungen: Die betrachtete Reaktion



verläuft nach pseudo-erster Ordnung. Die reziproke Relaxationszeit $1/\tau$ ist demnach durch

$$1/\tau = \bar{k} + k' = k'(1 + K_{\text{Hydr.}}) \quad (2)$$

gegeben.

Die für die Hydratations-Dehydratations-Reaktion des 2-Methylbutyaldehyds gemessene Geschwindigkeit hängt stark von der Wasserstoff- sowie der Hydroxidionenkonzentration der

Lösung und von der Konzentration eventuell vorhandener allgemeiner Säuren oder Basen vom Lewis- oder Brönstedt-Typ ab. Damit liegt hier eine allgemeine Säure-Base-Katalyse vor. Die Geschwindigkeitskonstanten für die Hydratation lauten dann:

$$\begin{aligned} \bar{k} &= \bar{k}_0 + \bar{k}_{\text{H}^+}[\text{H}^+] + \bar{k}_{\text{OH}^-}[\text{OH}^-] + \sum_i \bar{k}_i c_i \\ k' &= k'_0 + k'_{\text{H}^+}[\text{H}^+] + k'_{\text{OH}^-}[\text{OH}^-] + \sum_i k'_i c_i \end{aligned} \quad (3)$$

Die Indices bezeichnen die Katalysatoren (i = Lewis- bzw. Brönstedtsäuren und -basen); k_i erfährt den Beitrag einer möglichen intramolekularen sowie einer durch das Lösungsmittel bewirkten Katalyse. Zur Bestimmung der einzelnen Konstanten werden die experimentellen Bedingungen so gewählt, daß jeweils ein Term in Gl. (3) groß gegenüber den übrigen wird.

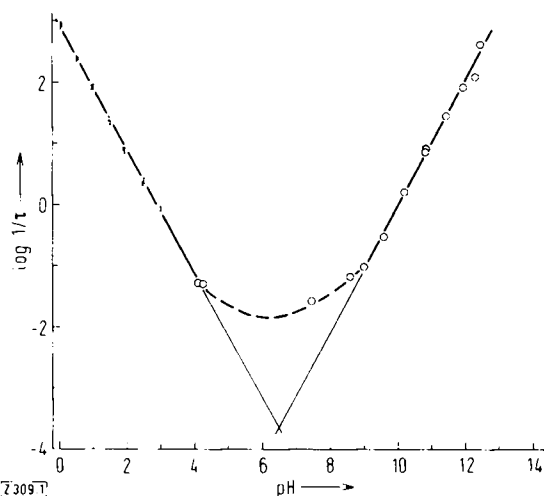


Abb. 1. Abhängigkeit der Relaxationszeit τ der Reaktion (1a) \rightleftharpoons (2a) vom pH-Wert. Die Einstellung des pH-Wertes erfolgte durch Zugabe geringer Mengen HCl (x) oder NaOH (o).

Aus den Messungen in Abwesenheit allgemeiner Säuren und Basen in Gegenwart von H^+ - bzw. OH^- -Ionen erhält man bei der Auftragung von $\log 1/\tau$ gegen den pH-Wert zwei Bereiche linearer Abhängigkeit, die der H^+ - bzw. OH^- -Katalyse entsprechen (Abb. 1). Aus diesen Werten wurden die katalytischen Geschwindigkeitskonstanten k_{H} und k_{OH} mit einem mittleren Fehler von 20% bei $T = 22.0^\circ \text{C}$ ermittelt:

	Hydratation	Dehydratation
H^+ -Katalyse:	$k_{\text{H}} = 2.4 \cdot 10^2 \text{ (l mol}^{-1}\text{s}^{-1}\text{)}$	$k'_{\text{H}} = 5.7 \cdot 10^2 \text{ (l mol}^{-1}\text{s}^{-1}\text{)}$
OH^- -Katalyse:	$k_{\text{OH}} = 4.5 \cdot 10^3 \text{ (l mol}^{-1}\text{s}^{-1}\text{)}$	$k'_{\text{OH}} = 1.2 \cdot 10^4 \text{ (l mol}^{-1}\text{s}^{-1}\text{)}$

Für k_0 können nur Grenzwerte angegeben werden:

$$\begin{aligned} 7.2 \cdot 10^{-5} \text{ (s}^{-1}\text{)} &\leq k_0 \leq 0.4 \cdot 10^{-2} \text{ (s}^{-1}\text{)} \\ 1.7 \cdot 10^{-4} \text{ (s}^{-1}\text{)} &\leq k'_0 \leq 1.1 \cdot 10^{-2} \text{ (s}^{-1}\text{)} \end{aligned}$$

Die Geschwindigkeitskonstanten der allgemeinen Säurekatalyse bei $T = 22.0^\circ \text{C}$ wurden durch Relaxationsmessungen in Gegenwart von Acetattuffer bestimmt.

[*] Dr. M.-L. Ahrens und Dr. G. Maass
 Max-Planck-Institut für physikalische Chemie
 34 Göttingen, Bunsenstraße 10

[1] R. P. Bell, *Advan. Phys. Org. Chem.* 4, 1 (1966).

[2] M. Eigen u. L. De Maeyer in A. Weissberger: *Technique of Organic Chemistry*, Interscience, New York 1963; 2. Aufl., Bd. VIII/2.

[3] F. H. Pohl, *European J. Biochem.* 4, 373 (1968).

$\hat{k}_{Ac} = 0.15 \text{ (l mol}^{-1} \text{ s}^{-1})$ und $\hat{k}_{Ac} = 0.35 \text{ (l mol}^{-1} \text{ s}^{-1})$

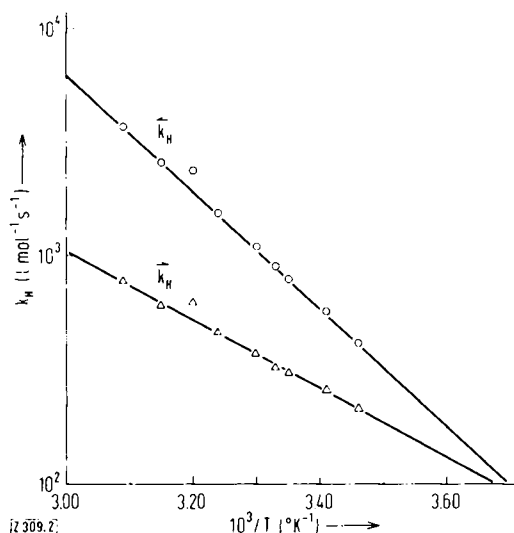


Abb. 2. Arrhenius-Auftragung der Ergebnisse kinetischer Untersuchungen der Reaktion (1a) \rightleftharpoons (2a) bei pH = 4.22.

Weiter wurden aus kinetischen Messungen bei pH = 4.22 in Abhängigkeit von der Temperatur die Aktivierungsenergien für Hydratation und Dehydratation gewonnen. Man erhält aus der Arrhenius-Auftragung (Abb. 2) von $\log \hat{k}_H$ bzw. $\log \hat{k}_{H'}$ gegen $1/T$ die folgenden Werte für die Aktivierungsenergien \hat{E}_A bzw. $\hat{E}_{A'}$:

$\hat{E}_A = 6.9 \text{ kcal/mol}$ und $\hat{E}_{A'} = 11.7 \text{ kcal/mol}$.

Eingegangen am 22. Oktober 1970 [Z 309]

Tellurtetrachlorid-Olefin-Additionsverbindungen

Von H. J. Arpe und Herbert Kuckertz^[*]

Tellurchloride sind die wirksamen Komponenten in Katalysatorsystemen zur Oxychlorierung und Chlorierung von Olefinen^[1-3]. Dabei ist die besonders glatt verlaufende Allylchloridbildung aus Propen die bemerkenswerteste Reaktion. Sie ist als direkte Substitution zu deuten, da 2-Chlorpropan und 1,2-Dichlorpropan als Zwischenstufen ausgeschlossen werden konnten^[1].

Als Primärschritt läßt sich die Addition von TeCl_4 an Propen zu einem Analogon der Verbindung (1) vermuten, die aus TeCl_4 und Äthylen entsteht.

Wir prüften, ob ähnliche Additionsverbindungen von Propen und von Butadien existieren und ob ihr thermisches Verhalten die Ergebnisse der Oxychlorierung dieser Olefine in der Gasphase an tellurhaltigen Katalysatoren widerspiegelt.

Beim Einleiten von Propen oder Butadien in 30-proz. Suspensionen von TeCl_4 in CCl_4 bei 20–60°C scheidet sich unter gleichzeitiger Auflösung des TeCl_4 ein gelbes Öl ab. Abkühlen auf 0°C vervollständigt die Fällung. Aus den Rohprodukten lassen sich durch Umkristallisieren aus CCl_4 in 20- bis 30-proz. Ausbeute die Verbindungen (3) bzw. (4) rein isolieren (Tabelle). Die Umsetzung mit Äthylen verläuft wesentlich träger, so daß die kristallinen Verbindungen (1) und (2) durch CCl_4 -Extraktion von nicht umgesetztem TeCl_4 abgetrennt werden müssen.

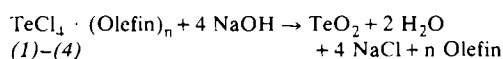
Tabelle. Tellurtetrachlorid-Olefin-Additionsverbindungen.

Nr.	Addukt	Fp (°C) (Zers., unkorrt.)
(1) [4]	$\text{Cl}_2\text{Te}(\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{Cl})_2$	111
(2)	$\text{Cl}_2\text{TeCH}_2-\text{CH}_2\text{Cl}$	116
(3) [5]	$\text{Cl}_2\text{Te}(\text{C}_3\text{H}_5\text{Cl})_2$	100
(4)	$\text{Cl}_2\text{Te}(\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2\text{Cl})_2$	83

Die C,H,Cl,Te-Elementaranalysen sowie die $^1\text{H-NMR}$ - und IR-Spektren stützen die Konstitution der Verbindungen (1)–(4). Die Röntgenstrukturanalyse von (2) liegt vor^[6], für (3) aber noch nicht, so daß zwischen den Alternativen $\text{Cl}_2\text{Te}(\text{CH}_2-\text{CHCl}-\text{CH}_3)_2$ und $\text{Cl}_2\text{Te}(\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{Cl})_2$ zur Zeit nicht zu entscheiden ist.

Die Addukte (1)–(4) sind bereits unterhalb des Schmelzpunktes thermisch instabil. Es entstehen die gleichen Thermolyseprodukte wie beim tellurkatalysierten Gasphasenprozeß: (1) und (2) bilden neben TeCl_4 und metallischem Tellur im wesentlichen Äthylen und 1,2-Dichloräthan sowie wenig Vinylchlorid und HCl. Aus (3) entstehen vor allem Allylchlorid, HCl, Propen und 2-Chlorpropan sowie wenig 1,2-Dichlorpropan. (4) zerfällt unter Bildung von Butadien, HCl, Butenylchloriden und höher-siedenden Chlorkohlenwasserstoffen. Ein Hinweis auf die Bildung von Chlorpropen ergab sich nicht. Ebenso konnte bei der Pyrolyse von (1)–(4) kein freies Chlor nachgewiesen werden. Eine weitere olefinliefernde Reaktion – analog einer heterolytischen Fragmentierung^[7] – ist die Hydrolyse von (1)–(4) mit verdünnten Laugen oder Säuren. Beim Gasphasenprozeß begrenzt sie den Umsatz^[1].

Mit 0.5 N NaOH können (1)–(4) titriert werden. Die entstehenden Olefine lassen sich volumetrisch bestimmen.



Eingegangen am 29. Oktober 1970 [Z 310a]

[*] Dr. H. J. Arpe und Dr. H. Kuckertz
Farbwerke Hoechst AG
623 Frankfurt/Main 80
Postfach 800320

[1] L. Hörnig, H. Großpietsch u. H. Kuckertz, Erdöl, Kohle, Erdgas, Petrochemie 23, 152 (1970).

[2] L. Hörnig, G. Mau u. L. Hirsch, DBP 1 245 934 (1967), Farbwerke Hoechst AG.

[3] H. Kuckertz, H. Großpietsch u. H. J. Arpe, Dtsch. Pat.-Anm. P 1 960 158.2 (1969), Farbwerke Hoechst AG.

[4] H. Funk u. W. Weiss, J. Prakt. Chem. [4] 1, 33 (1954).

[5] Bei Abschluß dieser Arbeit erschien eine Publikation, in der über ein nur als Öl isoliertes Propen- TeCl_4 -Reaktionsprodukt berichtet wurde, das offenbar auch (3) enthält; M. Ogawa u. R. Ishioka, Bull. Chem. Soc. Jap. 43, 496 (1970).

[6] D. Kobelt u. E. F. Paulus, Angew. Chem. 83, 81 (1971); Angew. Chem. internat. Edit. 10, Nr. 1 (1971).

[7] C. A. Grob u. P. W. Schiess, Angew. Chem. 79, 1 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. 6, 1 (1967).

Röntgenographische Untersuchungen an Tellurtetrachlorid-Olefin-Addukten

Von D. Kobelt und E. F. Paulus^[*]

Beim Einleiten von Olefinen wie Äthylen oder Propen in Suspensionen von TeCl_4 in CCl_4 bei 20 bis 60°C lagern sich je nach Reaktionsbedingungen ein oder zwei Moleküle Olefin an ein Molekül TeCl_4 an^[1]. Von $\text{TeCl}_4 \cdot 2\text{C}_2\text{H}_4$ (1) und $\text{TeCl}_4 \cdot 2\text{C}_3\text{H}_6$ (3) haben wir die kristallographischen Daten bestimmt (s. Tabelle), an $\text{TeCl}_4 \cdot \text{C}_2\text{H}_4$ (2) zudem eine dreidimensionale Röntgen-Strukturanalyse durchgeführt. Hierzu wurden auf einem computergesteuerten Siemens-Einkristalldiffraktometer nach W. Hoppe 958 Reflexe mit Mo- K_α -Strahlung gemessen. Nach Lösen des Strukturproblems und Verfeinern der Parameter mit den üblichen Schweratommethoden ergab sich ein R-Faktor von 4.5%.

Die Abbildung zeigt eine Projektion von zwei $\text{Cl}_2\text{H}_4\text{TeCl}_2$ -Einheiten auf die a/c-Ebene. Im Kristall liegen also Polymerketten vor, deren Aufbau durch kristallographische Spiegelebenen, Gleitspiegelebenen und zweizählige Achsen bestimmt wird. Das Telluratome hat die Koordinationszahl 5. Die Liganden befinden sich an den Ecken einer Pyramide mit einer