

Die Kinetik der Umlagerung der Cis-trans-Isomeren im Gaszustand (vierte Mitteilung). Die Umlagerung von Maleinsäuredimethylester unter Einwirkung von Jod.

Von Bun-ichi TAMAMUSHI.

(Eingegangen am 2. August 1944.)

Im Anschluss an die vorhergehenden Mitteilungen⁽¹⁾ über die Kinetik der Umlagerung der Cis-trans Isomeren von Äthylenverbindungen im Gaszustand unter Einwirkung von Fremdstoffen, insbesondere paramagnetischen Stoffen, wird im folgenden eine Untersuchung über die Kinetik der Umlagerungsreaktion: Maleinsäuredimethylester \rightarrow Fumarsäuredimethylester mit Jod als Katalysator mitgeteilt.

In dieser Untersuchung hat man zuerst, um die Gleichgewichtslage der genannten Reaktion festzustellen, den Reaktionsverlauf bei Temperaturen von 260° bis 300°C auf lange Zeit (bis 15 Stunden) verfolgt. Die Reaktion verlief aber, auch beim Vorhandensein von einem wirksamen Katalysator wie Jod, so langsam, dass man nicht immer die Gleichgewichtslage endgültig bestimmen konnte. Bei noch höheren Temperaturen würde das Gleichgewicht aller Wahrscheinlichkeit nach noch schneller erreicht werden, es würde jedoch dabei sicherlich nach einigen Stunden die thermische Zersetzung der Reaktionsteilnehmer hervortreten. Die Reaktion: Fumarsäuredimethylester \rightarrow Maleinsäuredimethylester wurde auch untersucht, diese Reaktion verlief aber noch langsamer als die Gegenreaktion.

Die hierzu verwendete Methode der kinetischen Untersuchung ist dieselbe, die in meinen vorhergehenden Arbeiten⁽¹⁾ beschrieben worden ist. Das Reaktionsgefäß von Terexglas betrug etwa 800 ccm Inhalt. Man tat 1 g von dem Reaktionsmaterial mit 2.5 mm Jod zusammen in eine Ampoule und dann verdampfte es in das Reaktionsgefäß, sodass man den Gesamtdruck der Reaktionsteilnehmer bei den Versuchstemperaturen ungefähr konstant und zwar gleich 100–125 mmHg halten konnte. Nach einer bestimmten Reaktionszeit wurde das Reaktionsprodukt wieder in die Ampoule abkondensiert und dann in bezug auf die entstandene Transverbindung durch Bestimmung der Kristallizationstemperatur analysiert.

Tabelle 1 a, b zeigt die Ergebnisse über den Versuch der Feststellung der Gleichgewichtslage.

Man sieht hieraus, dass die Reaktion bei höheren Temperaturen innerhalb der Reaktionszeit beinahe endgültig das Gleichgewicht erreichte, und zwar bei etwa 70%-Transverbindung. Für die niederen Temperaturen sind die erhaltenen Daten zu eindeutiger Bestimmung des Gleichgewichts noch ungenügend, man erkennt jedoch eine allgemeine Neigung, dass sich die Gleichgewichtslage mit absteigender Temperatur nach der Seite von Transverbindung verschiebt. Die Fumarsäuredimethylester stellt also hier

(1) Z. Elektrochem. 45 (1939), 72; 47 (1941), 340; dieses Bulletin, 17 (1942), 321.

eine stabilere Form dar, was mit dem, was wir von der Molekülstruktur wissen,⁽²⁾ im Einklang steht.

Tabelle 1a. Die Reaktion: Cis.→Trans.

	Reaktionszeit in Stunden						
	1	2	3	5	7	9	15
220°	—	—	58.0	64.0	65.9	—	—
240°	—	—	67.0	67.6	67.7	—	69.3
260°	66.7	68.3	—	68.7	69.3	—	71.4
280°	67.9	69.0	—	69.4	69.3	*	—
300°	67.9	69.1	—	70.0	*	—	—

Die Zahlen bedeuten die entstandene Transverbindung in %. * bedeutet dass dabei die thermische Zersetzung auftrat.

Tabelle 1b. Die Reaktion: Trans.→Cis.

	Reaktionszeit in Stunden			
	5	10	15	20
280°	95.0	—	—	82.0
300°	88.0	80.8	68.9	*

Die Zahlen bedeuten die noch unverändert bleibende Transverbindung in %. * bedeutet dass dabei die thermische Zersetzung auftrat.

Die Reaktion: Cis.→Trans. wurde dann im Temperaturbereich 160°–280°C kinetisch untersucht: die Ergebnisse sind in Tabelle 2 zusammengefasst.

Die Geschwindigkeitskonstante k wurde hier mittels der folgenden Beziehung:

$$k = \frac{K}{t(1+K)} \ln \left[\frac{100}{100 - (1 + 1/K)c} \right]$$

berechnet, worin K die Gleichgewichtskonstante ($K = \frac{[\text{Trans.}]}{[\text{Cis.}]}$), c die

Zusammensetzung des Reaktionsproduktes (%-Transverbindung), und t die Reaktionszeit bedeutet. Es fehlten noch die genauen Angaben der Gleichgewichtskonstante, indessen wurde sie hier versuchsweise für jede Temperatur immer gleich $70/30=2.33$ gesetzt. In Klammern wurden die Mittelwerte von der Geschwindigkeitskonstante k angegeben.

Aus diesen Daten wurde die Aktivierungswärme der genannten Reaktion ermittelt, welche sich im Mittelwert gleich 26600 cal. ergab, während der Frequenzfaktor A in der Arrheniusschen Gleichung:

(2) H. A. Stuart, „Molekülstruktur“, Berlin (1934), S. 94.

Tabelle 2.

Temperatur (°C)	Zeit (Stunde)	$\frac{c}{(\% - \text{Trans})}$	$k \cdot 10^4$ (Sek ⁻¹)
160	{ 1	2.6	7.35
	{ 2	3.7	5.28
	{ 3	4.0	3.48
			(5.4)
180	{ 1	5.4	15.6
	{ 2	10.4	15.6
	{ 3	13.0	13.3
			(14.8)
200	{ 1	18.5	60.2
	{ 2	30.9	56.6
	{ 3	37.0	48.8
			(55.2)
220	{ 1	36.6	144
	{ 2	45.2	101
	{ 3	52.4	90
			(111)
240	3	67.0	(553)
260	{ 1	66.7	1476
	{ 2	68.3	1387
			(1422)
280	{ 1	67.9	2360
	{ 2	69.0	1911
			(2135)

$$k = Ae^{-E/RT}$$

als gleich $1.2 \cdot 10^6$ ermittelt wurde. Man erhielt demnach folgende Gleichung:

$$k = 1.2 \cdot 10^8 \cdot \exp\left(-\frac{26600}{RT}\right).$$

Kistiakowsky⁽³⁾ erhielt für die thermische Umlagerungsreaktion des Maleinsäuredimethylesters im Bereich von Temperatur 270–380°C und von Druck 15–530 mmHg folgende Gleichung:

$$k = 1.3 \cdot 10^5 \cdot \exp\left(-\frac{26500}{RT}\right).$$

Vergleicht man die beiden oben angegebenen Gleichungen miteinander, so stimmen die Aktivierungswärmen in beiden Fällen gut überein, während der Frequenzfaktor A bei der Reaktion im Vorhandensein von Jod etwa 1000 mal grösser als bei der Reaktion ohne Katalysator ist.

Nach den bisherigen experimentellen Angaben über die Cis-trans-Umlagerung der Äthylenverbindungen können die Reaktionen in zwei

(3) G. B. Kistiakowsky und M. Nelles, *Z. physik. Chem. Bodenstein Festband*, (1931), 369; *J. Am. Chem. Soc.* **54** (1932), 2208.

Klassen eingeteilt werden: nämlich eine, bei der ein kleiner Frequenzfaktor und kleine Aktivierungswärme charakteristisch sind, und die andere, bei der die beiden Grössen normal gross sind. Nun stellt die hier untersuchte Umlagerungsreaktion ein typisches Beispiel der Reaktionen der ersten Klasse dar. Diese Reaktion, die nach Eyring und seinen Mitarbeitern⁽⁴⁾ als „non-adiabatisch“ bezeichnet werden soll, ist in ihrem Reaktionsmechanismus durch die Veränderung der Multiplizität des Elektronenzustandes (von Singulett zu Triplett) charakterisiert. Das Eyringsche Modell belehrt uns, dass die beiden *A*- und *E*-Werte in solcher Reaktion so klein sein können, wie das Experiment tatsächlich ergibt. Die von uns festgestellte Tatsache, dass solche non-adiabatische Reaktionen z. B. Maleinsäuredimethylester \rightarrow Fumarsäuredimethylester und Cis-Dichloräthylen \rightarrow Trans-Dichloräthylen, durch paramagnetische Stoffe weitgehend beschleunigt werden, steht auch mit dem angenommenen Reaktionsmechanismus in schönem Einklang.

Das hier in dieser Mitteilung erhaltene Resultat, dass der Frequenzfaktor durch Zusatz von Jod 1000 mal vergrössert wird, indem gleichzeitig die Aktivierungswärme unverändert bleibt, dürfte eine weitere Unterstützung der Eyringschen Theorie darbieten. Der Frequenzfaktor soll durch das zugesetzte Jod dahin beeinflusst werden, dass der sogenannte Transmissionskoeffizient dadurch vergrössert wird. Der Fremdstoff wirkt sozusagen die Uebergangswahrscheinlichkeit des Elektronenzustands steigernd.

Bei unseren vorhergehenden Arbeiten⁽⁵⁾ über die Wirkung von Fremdstoffen auf die Cis-trans-Umlagerung der Äthylenverbindungen variierten beide Frequenzfaktor und Aktivierungswärme unglücklicherweise gleichzeitig durch den Zusatz von Fremdstoffen (O_2 , NO), was mit der Eyringschen Theorie schwer zu vereinen war. Dieses Ergebnis war aber wahrscheinlich durch ungenügende Messungsgenauigkeit bei der Bestimmung der Aktivierungswärme verursacht.

Man könnte schliesslich den hervorragenden Einfluss von Jod auf die hier untersuchte Umlagerungsreaktion auf die katalytische Wirkung von den paramagnetischen Jodatomen, die teilweise bei den angestellten experimentellen Bedingungen entstehen könnten, zurückführen.

Zusammenfassung.

Die Kinetik der Umlagerungsreaktion: Maleinsäuredimethylester \rightarrow Fumarsäuredimethylester wurde im Gaszustand unter Einwirkung von Jod als Katalysator bei Temperaturen 160–280°C und bei Drucken 100–125 mm Hg untersucht. Die Arrheniussche Gleichung lautet hierfür

$$k = 1.2 \cdot 10^8 \cdot \exp\left(-\frac{26600}{RT}\right),$$

(4) J. L. Magee, W. Shand, Jr. und H. Eyring, *J. Am. Chem. Soc.*, **63** (1941), 66. Vgl. auch S. Glasstone, K. J. Laidler und H. Eyring, "The Theory of Rate Processes" (1941), 323–333.

(5) *loc. cit.*

indem man die Geschwindigkeitskonstante k bei allen kinetischen Messungen nach folgender Beziehung:

$$k = \frac{K}{t(1+K)} \ln \left[\frac{100}{100 - (1 + 1/K)c} \right]$$

berechnet, worin K die Gleichgewichtskonstante und zwar $K = \frac{[\text{Trans.}]}{[\text{Cis.}]} =$

2.33, c die Zusammensetzung des Reaktionsprodukts (%-Transverbindung) und t die Reaktionszeit bedeuten.

Die erhaltene Aktivierungswärme stimmt mit dem Kistiakowskyschen Wert (26500 cal.) gut überein, während der Frequenzfaktor etwa 1000 mal grösser als bei Kistiakowsky ist. Der zugesetzte Jod wirkt also im Wesentlichen die Uebergangswahrscheinlichkeit des Elektronenzustands (Singulett \rightarrow Triplett) steigernd. Das Experiment steht mit der Theorie von Eyring und seinen Mitarbeitern über die sogenannten non-adiabatischen Reaktionen in schönem Einklang.

Auch an dieser Stelle möchte ich Herrn S. Tohmatsu für seine eifrige Hilfe beim Experiment aufs Wärmste danken.

*Nedzu Chemisches Laboratorium, Musaschi Höhere Schule,
Tokyo, Itabasiku.*