

339. W. Herz und W. Rathmann: Die Addition von Brom an chlorierte Äthylen-Kohlenwasserstoffe¹⁾.

(Eingegangen am 11. August 1913.)

Gelegentlich der genauen Untersuchung einiger chlorierter Kohlenwasserstoffe, worüber an anderer Stelle ausführlich berichtet worden ist²⁾, haben wir auch den Mechanismus der Anlagerung von Brom an Dichlor-, Trichlor- und Tetrachlor-äthylen studiert.

Die Versuche zur Bestimmung der Reaktionsgeschwindigkeit werden dadurch erschwert, daß ganz geringe Verunreinigungen die Additions geschwindigkeit des Broms sehr erhöhen können, und daß das Licht auf den Verlauf der Reaktion von wesentlichem Einfluß zu sein scheint. Bei der Beurteilung der nachfolgenden Angaben werden diese Fehlerquellen zu berücksichtigen sein.

Das benutzte Brom war bestes Kahlbaumsches Präparat, das von uns durch Schütteln mit konzentrierter Schwefelsäure getrocknet und durch Auskrystallisation noch weiter gereinigt wurde.

Die Versuche wurden derart angestellt, daß Reagenzgläser aus dunkelbraunem Glase im oberen Drittel so weit ausgezogen wurden, daß gerade noch eine Pipette eingeführt werden konnte. Die Gläser waren mit Chromsäurelösung gesäubert, mit Wasserdampf ausgekocht und im Trockenschrank getrocknet; sie wurden unter einer Glasglocke über Chlorcalcium aufbewahrt. Die so vorbehandelten Gläser füllten wir mit bestimmten Mengen des Äthylen-Kohlenwasserstoffs, sowie bestimmten Mengen Brom und schmolzen sie sofort zu; darauf wurden sie in einen auf 25° eingestellten Thermostaten gehängt. Nach einer gemessenen Zeit öffneten wir die Gläser durch Aufstoßen unter einer Jodkaliumlösung und titrierten das durch das übrig gebliebene Brom frei gemachte Jod mit Natriumthiosulfat.

An eine Molekel des Äthylen-Kohlenwasserstoffs addiert sich eine Molekel Brom; die Reaktion ist also bimolekular. Verwendet man aber einen großen Überschuß des Kohlenwasserstoffs, so kann man bei ihm die eintretende Konzentrationsänderung vernachlässigen und für die Bromanlagerung die Gleichung einer monomolekularen Reaktion anwenden, die in der Form

$$\frac{1}{t} \log \frac{a}{a-x} = \text{Konst.}$$

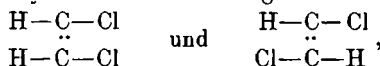
¹⁾ Frühere Mitteilungen über die Addition von Halogen an Doppelbindungen: Herz und Mylius, B. 39, 3816 [1906]; 40, 2898 [1907]; Herz und Dick, B. 41, 2645 [1908].

²⁾ Herz und Rathmann, Ch. Z. 1912, 1417; 1913, 621; Z. El. Ch. 1913, 552, 589.

zur Berechnung der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten benutzt werden kann, und in der a die Anfangskonzentration des Broms und x die in der Zeit t umgesetzte Brommenge bedeuten.

Addition von Brom an Dichlor-äthylen.

Das Dichlor-äthylen existiert in zwei geometrisch isomeren Formen:



die aus dem Handelspräparat durch wiederholte fraktionierte Destillation zu gewinnen sind¹⁾. Als Lösungsmittel bei den folgenden beiden Reihen diente Tetrachlorkohlenstoff.

Anfangskonzentration in 10 ccm: 64.25 Millimole *cis*-C₂H₂Cl₂.
1.825 " Br₂.

t (in Stdn.)	x (Millimole Br ₂)	Konst.
1.5	0.140	0.025
3.0	0.3025	0.026
6.5	0.4975	0.022

Anfangskonzentration in 10 ccm: 65.75 Millimole *trans*-C₂H₂Cl₂.
1.825 " Br₂.

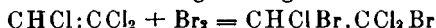
t	x	Konst.
3.0	0.140	0.012
4.5	0.235	0.012

Die Additionsgeschwindigkeit des Broms an die *cis*-Form ist also doppelt so groß als an die *trans*-Form.

Addition von Brom an Trichlor-äthylen.

Trotz aller Vorsichtsmaßregeln ist der Reaktionsverlauf stets unregelmäßig, so daß keine konstanten Werte, sondern ein steigender Gang der Reaktionsgeschwindigkeits-Konstanten zu beobachten ist. Auf die Wiedergabe unserer Versuchsprotokolle kann daher verzichtet werden.

Da das nach der Reaktionsgleichung



entstehende Dibrom-trichlor-äthan nach den Angaben der Literatur noch nicht bekannt zu sein scheint, haben wir es in der Weise dargestellt, daß wir Trichlor-äthylen mit der äquivalenten Menge Brom versetzten und etwas erwärmten, worauf die Addition von Brom unter Erwärmung von selbst weiter ging. Das erhaltene Produkt wurde durch mehrfache Destillation im Vakuum gereinigt.

Das Dibrom-trichlor-äthan ist eine ganz schwach gelbliche Flüssigkeit von sehr stechendem, zu Thränen reizendem Geruch. Siedepunkt 126° bei 85 mm Druck.

¹⁾ Chavanne, Bl. 26, 287 [1912]; Herz und Rathmann, Ch. Z. 1913, 621.

Zur Analyse wurde eine abgewogene Menge im zugeschmolzenen Rohre mit Salpetersäure und Silbernitrat zusammen erhitzt und das erhaltene Halogensilber abgegoocht. 0.1575 g Sbst. ergaben 0.4376 g Halogensilber, während die berechnete Menge 0.4403 g beträgt.

Addition von Brom an Tetrachlor-äthylen.

Bei den ersten Versuchen wurde das Brom direkt in dem Tetrachloräthylen aufgelöst, so daß beide Stoffe ohne Lösungsmittel aufeinander wirkten.

Anfangskonzentration in 10 ccm: 97 Millimole C_2Cl_4 , 1.92 Millimole Br_2 .			Anfangskonzentration in 10 ccm: 97 Millimole C_2Cl_4 , 2.11 Millimole Br_2 .		
t	x	Konst.	t	x	Konst.
4.0	1.04	0.084	2	0.56	0.067
5.0	1.15	0.079	5	1.24	0.077
6.5	1.27	0.072	6	1.36	0.074
7.5	1.40	0.075			

Der Zusatz eines Verdünnungsmittels, z. B. Tetrachlorkohlenstoff, erniedrigt die Konstante; doch treten dann mannigfache Störungen auf, so daß wir von unseren zahlreichen Versuchsprotokollen nur noch die beiden folgenden angeben wollen, die den Tabellen beim Dichloräthylen entsprechen und zeigen, daß hier die Konstanten um etwa eine Zehnerpotenz kleiner sind.

Anfangskonzentration in 10 ccm: 60.6 Millimole C_2Cl_4 , 1.867 » Br_2 .			Anfangskonzentration in 10 ccm: 60.6 Millimole C_2Cl_4 , 1.935 » Br_2 .		
t	x	Konst.	t	x	Konst.
5.5	0.0825	0.0036	18	0.202	0.0027
24	0.52	0.0059	41	0.817	0.0058

Breslau, d. 9. August 1913, Pharmazeutisch. Institut der Univ.

340. C. Harries: Über den Nachweis des Achtkohlenstoff-Rings in den normalen Kautschukarten.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Kiel.]

(Eingegangen am 23. Juli 1913.)

Bisher war die Annahme, daß in den normalen Kautschukarten der Achtkohlenstoff-Ring fertig gebildet vorhanden ist, nur auf physikalisch-chemische Methoden gestützt¹⁾, nämlich auf kryoskopische und ebullioskopische Molbestimmungen der Diozonide und auf den Vergleich der Zersetzungsgeschwindigkeit der Diozonide des Butadien-Kautschuks und des (1.5)-Cyclooctadiens von Willstätter gegen Wasser.

¹⁾ A. 395, 211 [1912].