

166. D. Vorländer und Egon Eichwald: Additions geschwindigkeit von Chlorwasserstoff an α -ungesättigte Ketone.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Halle.]

(Eingegangen am 14. März 1923.)

Die verschiedenen Arten von Addukten α -ungesättigter Ketone unterscheiden sich sehr wesentlich durch die verschiedene Geschwindigkeit ihrer Bildung. Die *A*-Addukte sind intensiv gefärbt, gegen hydroxyl-haltige Lösungsmittel unbeständig und bilden sich blitzartig schnell, auch bei tiefen Temperaturen, so daß ihre Bildung zeitlich kaum verfolgt werden kann. Die anderen *B*-Addukte sind im Gegensatz hierzu farblos, erleiden nicht so leicht Addenden-Dissoziation; ihre Bildung verläuft langsam und ist zeitlich verfolgbar. Beide Additionsvorgänge sind exotherm. Der wesentliche Unterschied der verschiedenen Addukte ist erwiesenermaßen nicht in der »Struktur« oder in »Valenzen« zu suchen, sondern im energetischen Zustand der molekularen Addition, in der Beziehung der Addenden zueinander.

Über die Geschwindigkeit der Bildung von Addukten und Komplexsalzen ist bisher nur sehr wenig bekannt geworden¹⁾. Wir haben daher an den *B*-Hydrochloriden α -ungesättigter Ketone einige Messungen durchzuführen versucht und gefunden, daß die Additionen unter geeigneten Bedingungen dem Gesetz der Massenwirkung folgen und durch Überschuß von Chlorwasserstoff beschleunigt werden. Im einzelnen ist die Additions geschwindigkeit in Eisessig-Lösung für Chlorwasserstoff bei Benzal-acetophenon 18-mal größer als bei Anisal-dibenzyl-keton und bei diesem wieder größer als bei Benzal-desoxybenzoin.

Entgegen dem Massenwirkungsgesetz kann freier Chlorwasserstoff jedoch die Addenden-Dissoziation auch erleichtern, wohl infolge der Änderung des Lösungsmittels, des Mediums durch den gelösten Chlorwasserstoff²⁾. Deshalb ließ sich der zu erwartende bimolekulare Verlauf der Addition nicht verfolgen, sondern wir haben uns darauf beschränkt, die Additions geschwindigkeit bei Gegenwart eines großen Überschusses von Chlorwasserstoff zu messen.

Ein Muster korrelativer Einflüsse der molekularen Zusammensetzung auf die Addition bildet das Verhalten von Benzal-acetophenon und Benzal-dibenzyl-keton einerseits und von Anisal-acetophenon und Anisal-dibenzyl-keton andererseits. Beim Acetophenon wird die Bildung eines *B*-Hydrochlorids durch Eintritt des Benzal-Restes begünstigt, durch den Anisal-Rest erschwert; beim Dibenzyl-keton dagegen liefert die Anisalverbindung ein recht beständiges *B*-Hydrochlorid, während die Benzalverbindung unter den gleichen Bedingungen keinen *B*-Chlorwasserstoff bindet. Im umgekehrten Verhältnis überwiegt die Neigung zu *A*-Addukten bei der Anisalverbindung des Acetophenons. Man erkennt deutlich, wie die Bildung der verschiedenen Arten von Addukten zusammenhängt: bei größerer Neigung in Richtung *B* wird *A* geschwächt und umgekehrt.

Beschreibung der Versuche.

Benzal-acetophenon und Chlorwasserstoff.

Nach Claisen³⁾ wurden Benzal-acetophenon und *B*-Hydrochlorid desselben dargestellt. Als Lösungsmittel für beide kam ausschließlich Eis-

¹⁾ Konowalow, Ph. Ch. 1, 63 [1887], 2, 6, 380 [1888], 11, 352 [1893].

²⁾ B. 36, 3528 [1903], 37, 3367 [1904]. ³⁾ B. 20, 657 [1887].

essig in Frage. Um die Reaktion des Ketons mit Chlorwasserstoff zeitweise zu unterbrechen, haben wir abgemessene Teile der homogenen Eisessig-Lösung in Wasser gegossen. Hierdurch kommt ein Gemisch von Keton und Hydrochlorid zur Abscheidung, die weitere Addition des Chlorwasserstoffs wird verhindert und auch die Addenden-Dissoziation des Hydrochlorids kommt zum Stillstand; denn dieses wird selbst durch 2-tägiges Schütteln mit Wasser und Essigsäure von Zimmertemperatur nicht zersetzt. Um die Reaktion analytisch zu verfolgen, haben wir entweder 1. in dem mit kaltem Wasser entstehenden Niederschlag, dem Gemisch von Keton und Hydrochlorid, nach völligem Auswaschen mit kaltem Wasser das Chlor titrimetrisch bestimmt (Auflösen des Niederschlages in heißem Alkohol, 2-3-maliges Eindampfen der Lösung mit reinem Ätznatron im Porzellanebecher, Aufnehmen des Rückstandes in Wasser, Filtrieren von chlorfreiem Harz, Titrieren in salpetersaurer Lösung mit $n/10$ -Silbernitrat- und Rhodan-Lösung), oder 2. den ungebundenen Chlorwasserstoff im Filtrat vom Keton-Hydrochlorid titriert.

Beim Titrieren des Chlorwasserstoffs bei Gegenwart von viel verd. Essigsäure wirkt etwas störend, daß die endgültige Rhodaneisen-Färbung rascher als sonst üblich verschwindet.

Die Vorversuche ergaben, daß bei Anwendung molekularer Mengen bei 0—20° weder Addition noch Addenden-Dissoziation schnell genug fortschreiten, um die Reaktion analytisch gut verfolgen zu können.

0.4100 g Hydrochlorid in 40 ccm Eisessig ergaben nach 4 Tagen bei 20° nur 0.40 ccm $n/10$ -Lösung freien HCl. 2.0384 g Benzal-acetophenon wurden mit 0.3520 g HCl in 200 ccm Eisessig gelöst; 50 ccm der Lösung ergaben nach 24 Stdn. 1.34 ccm $n/10$ -HCl im Niederschlag bzw. 1.18 ccm $n/10$ gebundenen Chlorwasserstoff aus der Titration der wäßrigen Lösung.

In der Wärme, bei 65°, überwiegt die Addenden-Dissoziation; doch wird die Geschwindigkeit derselben durch den frei werdenden Chlorwasserstoff in eigenartiger Weise beeinflußt, indem der abgespaltene Chlorwasserstoff innerhalb eines bestimmten Konzentrationsbereichs die Addenden-Dissoziation beschleunigt.

In einer wäßrigen Lösung von 4.075 g Benzal-acetophenon-Hydrochlorid in 250 ccm Eisessig sind bei 65° nach 8 Stdn. etwa 91% dissoziiert und 9% unverändertes Hydrochlorid vorhanden. Annähernd derselbe Gleichgewichtszustand wurde erreicht durch Erwärmen von Benzal-acetophenon mit 1 Mol. freiem Chlorwasserstoff in Eisessig: bei 65° nach 8 Stdn. 93% dissoziiert und 7% addiert; nach 3 Tagen 89% dissoziiert und 11% addiert.

Zu den folgenden Versuchen wurde eine bei 16° gesättigte Lösung von trocknem Chlorwasserstoff in Eisessig angewendet und der Verlauf der Addition nach der 1. Methode analytisch verfolgt. Der Gehalt der Mischung an Chlorwasserstoff ist hinreichend groß, um die Berechnung nach der Formel für monomolekulare umkehrbare Reaktionen zu begründen; auf 1 Mol. Benzal-acetophenon kamen etwa 21 Mol. Chlorwasserstoff.

3.4667 g Benzal-acetophenon (Mol. = 208) gelöst in 250 ccm Chlorwasserstoff-Eisessig; je 25 ccm Lösung abgenommen, in Wasser gegossen und analysiert, Temp. 16°. a ist der Endwert der Reaktion (9.32—4.56), x die zur Zeit t umgesetzte Menge (von a aus gerechnet), z. B. (5.83—4.56) K + K₁ ist die Summe der Additions- und Dissoziationskonstanten.

| Zeit t | $\text{"/}_{10}\text{-AgNO}_3\text{-Lösung}$ ccm | $\text{"/}_{10}\text{-Rhodan-Lösung}$ ccm | gebundener HCl $\text{"/}_{10}\text{-Lösung}$ ccm | $\frac{1}{t} \log \frac{a}{a-x} = K + K_1$ |
|--------------|---|--|---|--|
| 0 Min. | 20 | 15.44 | 4.56 | — |
| 5 " | 20 | 14.17 | 5.83 | 0.027 |
| 15 " | 20 | 12.68 | 7.32 | 0.025 |
| 25 " | 20 | 11.87 | 8.13 | 0.024 |
| 35 " | 20 | 11.25 | 8.75 | 0.026 |
| 9 Tage | 20 | 10.68 | 9.32 | — |
| (Max. 16.67) | | | | — |

Das Gleichgewicht wird bei der Addition unter diesen Bedingungen erreicht, wenn 56% des Benzal-acetophenons in Hydrochlorid verwandelt sind. Annähernd denselben Gleichgewichtszustand erreicht man durch Auflösen und 9-tägiges Stehen von Benzal-acetophenon-Hydrochlorid in mit Chlorwasserstoff gesättigtem Eisessig unter gleichen Konzentrationsverhältnissen bei 16°: gefunden 57% unverändertes Hydrochlorid. Berücksichtigt man, daß beim Stehen der Lösung von Hydrochlorid in Eisessig ohne Chlorwasserstoff nur einige wenige Prozente dissoziert werden, so folgt hieraus der dem Massenwirkungsgesetz nicht entsprechende große Einfluß des Chlorwasserstoffs auf den Gleichgewichtszustand.

Benzal-acetophenon und Bromwasserstoff.

Die Verhältnisse ergaben sich bei Addition und Dissoziation qualitativ ähnlich wie bei dem Hydrochlorid. Doch ließen sich Messungen nicht durchführen, weil das *B*-Hydrobromid sich aus der Eisessig-Lösung von Bromwasserstoff krystallinisch ausschied.

Benzal-dibenzyl-keton⁴⁾ und Chlorwasserstoff.

Das Keton nahm während 3-tägigen Stehens in mit Chlorwasserstoff gesättigter Eisessig-Lösung weder bei Zimmertemperatur noch bei -18° Chlorwasserstoff auf.

Anisal-dibenzyl-keton und Chlorwasserstoff.

Bei der Kondensation von Dibenzyl-keton mit Anisaldehyd und Chlorwasserstoff erhält man nach Hertzka⁵⁾ das gegen kaltes Wasser vollkommen beständige, weiße *B*-Hydrochlorid. Wir haben dieses durch 3-stündiges Kochen mit der 4-fachen Menge trocknen *N*-Diäthyl-anilins in Anisal-dibenzyl-keton verwandelt; aus Alkohol weiße Krystalle, Schmp. 98°.

Der Versuch, das in Eisessig gelöste Keton mit 1 oder 2 Mol. Chlorwasserstoff in das Hydrochlorid zu verwandeln, ergab während 7 Stdn. bei Zimmertemperatur keinen nennenswerten Fortschritt der Reaktion. Wir haben daher wie bei dem Benzal-acetophenon mit einem großen Überschuß von Chlorwasserstoff, auf 1 Mol. Keton 28 Mol. HCl, gearbeitet.

3.8290 g Anisal-dibenzyl-keton, gelöst in 175 ccm mit Chlorwasserstoff gesättigtem Eisessig; Temp. 16°; die Lösung wurden zur Analyse je 20 ccm entnommen.

Gegen Ende der Reaktion färbte sich die anfangs farblose Lösung zuerst gelb, dann grün: Das mit Wasser ausgefällte Gemisch, das zuerst in dichten Flocken ausfiel, wurde immer öriger und haftete an der Kolbenwandung, daß es nicht auf das Filter gespritzt werden konnte. Es scheinen also schließlich andere Reaktionen neben der normalen Addition herzulaufen.

Von unseren Versuchen über die Additions geschwindigkeit von Chlorwasserstoff an ungesättigte Kohlenwasserstoffe erwähnen wir das Verhalten des Pinens, welches sich bei Gegenwart von 1.3 und 2 Mol. HCl in Ben-

⁴⁾ Goldschmidt und Spitzauer, M. 24, 725 [1904].

⁵⁾ M. 26, 228 [1905].

zol-Lösung messend verfolgen ließ. Die nach der Gleichung für bimolekulare Reaktionen berechneten Konstanten nahmen indessen mit der Zeit ab. Es ergab sich, daß das Pinen mehr als 1 Mol. HCl unter den angewandten Bedingungen aufnimmt.

| Zeit t Min. | $\text{"/}_{10}\text{-AgNO}_3\text{-Lösung}$ ccm | $\text{"/}_{10}\text{-Rhodan-Lösung}$ ccm | angelagert HCl $\text{"/}_{10}\text{-Lösung}$ ccm | K + K ₁ |
|----------------|---|--|---|--------------------|
| 0 | 19.80 | 19.02 | 0.78 | — |
| 35 | » | 18.48 | 1.32 | 0.00142 |
| 65 | » | 18.10 | 1.70 | 0.00138 |
| 125 | • | 17.37 | 2.43 | 0.00140 |
| 305 | » | 16.30 | 3.50 | 0.00112 |
| ∞ | » | 14.04 | 5.76 | — |
| | | | (Max. 13.34) | |

Anisal-dibenzyl-keton und Alkohol.

Bei Versuchen zur Darstellung der *B*-Addukte α -ungesättigter Ketone durch doppelte Umsetzung der *B*-Hydrochloride mit Silbersalzen wurde entweder Chlorwasserstoff abgespalten oder — falls Alkohol als Lösungsmittel zugegen war — das Addukt mit Alkohol gebildet. So erhielten wir aus absolut-alkoholischer Lösung von Benzal-acetophenon-Hydrochlorid mit Silbernitrat bei Zimmertemperatur ein öliges, in der Kältemischung nicht erstarrendes, stickstoff-freies Gemisch, welches nach sorgfältigstem Auswaschen und Trocknen etwa 60% OC₂H₅ enthielt. Ähnlich verläuft die Umsetzung des Hydrochlorids in alkoholischer Lösung mit Silberoxyd.

Besonders auffallend ist die Verbindung des Anisal-dibenzyl-ketons mit Alkohol von Hertzka. Bei 5-tägigem Stehen des *B*-Hydrochlorids mit Silbernitrat in absolut-alkoholischer Lösung bzw. Aufschlämmung bei Zimmertemperatur läßt sich die Äthoxyverbindung leicht krystallinisch abscheiden; Schmp. nach dem Umkristallisieren aus Alkohol 92–93°. Die entsprechend dargestellte Methoxyverbindung schmilzt bei 122°. Diese alkoholischen Addukte geben mit konz. Schwefelsäure eine purpurrote Lösung, deren Färbung an der feuchten Luft allmählich in Blau umschlägt, während sie im verschlossenen Rohr unverändert bleibt. Man könnte nun annehmen, daß durch die konz. Schwefelsäure Alkohol abgespalten und dann die Additions-Farbe des ungesättigten Ketons hervortreten müßte. Hier zeigt sich aber, daß das Anisal-benzyl-keton und auch sein *B*-Hydrochlorid — letzteres unter Entwicklung von HCl-Gas — mit konz. Schwefelsäure keine Purpurfärbung, sondern nur eine gelb-orange Färbung geben, die an der Luft nach einiger Zeit in Grün übergeht. Man muß also annehmen, daß die Äthoxyverbindung, CH₃O.C₆H₄.CH(O₂C₂H₅).CH(C₆H₅).CO.CH₂.C₆H₅, selbst eine Addukten-Färbung gibt (vergl. oben Phenyl-anisyl-propiophenon).