

wurde das Dibromid II vom Schmp. 162° erhalten; der Mischschmp. mit dem aus Cholestenon erhaltenen Dibromid II gab keine Depression; Ausbeute 1.1 g.

Keto-monobromid V.

Zu einer Lösung von 2.2 g IV in 70 ccm Äther wurde zuerst eine Lösung von 4 g Kaliumacetat in 75 ccm 85-proz. Essigsäure gegeben und darauf bei 3° unter Rühren eine Lösung von 0.8 g Brom (1 Mol.) in 25 ccm Eisessig innerhalb von 10 Min. zugetropft. Das Brom wurde sofort aufgenommen. Dann wurde der Äther im Vak. bei 35° abgedampft bis sich die Lösung trübte. Beim Stehenlassen schieden sich bald reichliche Mengen schöner Nadeln ab; Absaugen und Waschen mit Alkohol. Ausbeute 1.4 g, aus der Mutterlauge durch Verdünnen mit Wasser weitere 0.3—0.4 g.

Durch Umkrystallisieren aus Alkohol erhält man den Stoff in prächtigen Nadeln, die, fein zerrieben, bei 132° schmelzen.

4.860 mg Sbst.: 12.430 mg CO₂, 4.02 mg H₂O. — 14.400 mg Sbst.: 5.90 mg AgBr.
C₂₇H₄₃OBr. Ber. C 69.93, H 9.35, Br 17.26.
Gef. „ 69.80, „ 9.26, „ 17.43.

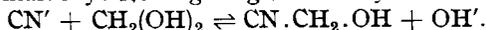
Dibromid II aus Monobromid V.

Zu einer Lösung von 2.3 g V in 40 ccm Äther wurde bei 2° unter Rühren eine Lösung von 0.8 g Brom (1 Mol.) in 10 ccm Eisessig zugetropft. Da das Brom nicht sofort aufgenommen wurde, wurden einige Tropfen Bromwasserstoff-Eisessig hinzugegeben, wonach rasch Entfärbung eintrat⁸⁾. Die Bromlösung wurde in etwa 5 Min. zugetropft. Dann wurde die Lösung im Vak. bei 35° eingengt bis Krystallisation eintrat; Absaugen und Waschen mit Alkohol; Ausbeute 1.4—1.6 g. Das Dibromid wurde, wie üblich, aus Chloroform-Alkohol umkrystallisiert; es schmolz bei 162° und gab mit dem aus Cholestenon erhaltenen Dibromid II keine Schmelzpunktsdepression.

392. J. Löbering und K. P. Jung: Die Kinetik der Reaktionen polymerer Aldehyde, II. Mitteil.: Die Reaktion von Paraformaldehyd mit Cyanid.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Innsbruck.]
(Eingegangen am 17. August 1936.)

Wäßrige Formaldehyd-Lösung reagiert mit Cyanid nach der Gleichung:



Diese Reaktion ist von verschiedenen Forschern zwecks analytischer Bestimmungen studiert worden¹⁾. Im Verfolg der in der I. Mitteil.²⁾ angekündigten Untersuchungsreihe liegt es, festzustellen, wie polymerer Formaldehyd mit Cyanid reagiert.

⁸⁾ Ein Zusatz der Mineralsäure war nicht immer notwendig.

¹⁾ G. Romijn, Ztschr. anal. Chem. **36**, 18 [1897]; K. Polstorff u. H. Meyer, B. **45**, 1905 [1912]; Ztschr. anal. Chem. **51**, 601 [1912]; H. Franzen, Journ. prakt. Chem. **86**, 133 [1912]; L. Kohn, Monatsh. Chem. **20**, 903 [1899]; R. Lang, Ztschr. anal. Chem. **67**, 9 [1925]; E. Schulek, B. **58**, 732 [1925]; F. Lippich, Ztschr. anal. Chem. **76**, 241 [1929]; W. Cocker, A. Lapworth u. A. Walton, Journ. chem. Soc. London **1930**, 448; R. Lang u. I. Messinger, B. **63**, 1429 [1930]; A. Mutschin, Ztschr. anal. Chem. **99**, 335 [1934].

²⁾ B. **69**, 1844 [1936].

Zwei Möglichkeiten kommen dafür in Betracht: Erstens könnte das Cyanid direkt den polymeren Aldehyd angreifen und sich an seinem Abbau beteiligen, zweitens könnte die Bildung des Nitrils nur mit dem jeweils in Lösung gehenden Formaldehyd stattfinden. Es müßte dann die Reaktionsgeschwindigkeit von der Lösungsgeschwindigkeit bestimmt werden, besonders wenn die L.-G. kleiner als die Bildungsgeschwindigkeit des Nitrils aus monomeren Formaldehyd und Cyanid ist. Die zweite Möglichkeit der Reaktionsweise kann bewiesen werden.

Dazu wurden gewogene Mengen Paraformaldehyd einmal mit Pufferlösung allein und andere Male unter Zusatz verschiedener Mengen Kaliumcyanid im Thermostaten bei 30° geschüttelt. In bestimmten Zeiten wurde die Menge gelösten bzw. zur Bildung von Oxy-acetonitril verbrauchten Formaldehyds festgestellt. Nach eingehenden Untersuchungen, in denen es besonders darauf ankam, eine einwandfreie Bestimmung des jeweils unverbrauchten Cyanids auszuarbeiten und eine Anordnung zu treffen, daß die H⁺-Ionen-Konzentration in den Ansätzen mit verschiedenem Cyanidgehalt verläßlich dieselbe,

wie in den Lösungsversuchen war, konnten vergleichbare Ergebnisse erzielt werden.

Es zeigte sich, daß die Werte aus den Lösungsversuchen, die in der gleichen Weise wie in der I. Mitteil. durch Romijnsche Formaldehyd-Bestimmung erhalten wurden, mit den Werten aus den verschiedenen Ansätzen mit wechselnden Mengen Cyanid in einer Kurve zusammenfielen (Fig. 1). Daraus ist zu sehen, daß das Cyanid keinen Einfluß auf die Reaktionsgeschwindigkeit ausübt.

Nach einer kurzen „Anregungsperiode“ verläuft die

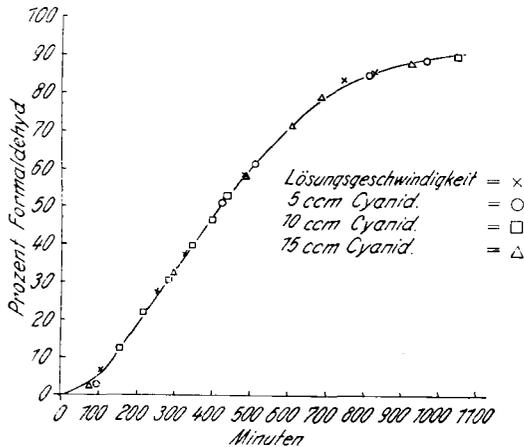


Fig. 1.

Reaktion nach der I. Ordnung, was man aus den Konstanten schließen kann (Tab. 1).

Tabelle 1.

| Lösungs- geschwindigkeit | 5 ccm | 10 ccm | 15 ccm Cyanid |
|-----------------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|
| $k = 2.36 \times 10^{-3}$ | 2.42×10^{-3} | 2.32×10^{-3} | 2.69×10^{-3} |

Hier sei nochmals die Einschränkung gemacht, daß diese Konstanten nur relative Werte darstellen, die von den angewandten Versuchsbedingungen abhängen³⁾, und daß für a die Anfangsmenge und nicht die Konzentration angesetzt wurde unter der Annahme der Gleichwertigkeit aller C—O—C-Bindungen, einer Annahme, deren Berechtigung in einer späteren Arbeit an Hand geeigneten Versuchsmaterials untersucht werden soll.

³⁾ B. 69, 1845 [1936].

Beschreibung der Versuche.

A) Cyanid-Titration.

In bestimmten Zeiten mußte der vom gelösten Formaldehyd nicht verbrauchte Cyanid-Anteil zurückbestimmt werden. Die Methode lief also praktisch auf eine Formaldehydbestimmung nach Polstorff, Schulek bzw. Lippich hinaus⁴⁾. Diese Autoren bestimmten das Cyanid entweder nach Volhard oder jodometrisch. Wir haben mit Silbernitrat-Lösung potentiometrisch titriert. Die Arbeitsweise war folgende: Zu einer Lösung, die Formaldehyd enthielt, wurde ein mindestens 3-facher Überschuß⁵⁾ an Cyanid gegeben und auf ein bestimmtes Volumen aufgefüllt. Daraus wurde in eine angesäuerte Silbernitrat-Lösung eine bestimmte Menge pipettiert und danach der Überschuß an Silbernitrat mit KCN potentiometrisch zurücktitriert. Die Feststellung des Endpunktes erfolgte unter Gegenschaltung des Umschlagpotentials. $E_U = 0.206$ Volt gegen $n/1$ -Kalomel-Elektrode⁶⁾.

Vorversuche ergaben, daß man bei der Cyanid-Titration nur dann übereinstimmende Werte bekommt, wenn man möglichst gleiche Bedingungen einhält. Wechselnde Mengen Mineralsäuren verschieben die Resultate. Da aber in saurer Lösung gearbeitet werden mußte, wurden Versuche mit Essigsäure angestellt. Bei Einhaltung eines gleichen Volumens (200 ccm im Titrierbecher) konnten übereinstimmende Werte erhalten werden. Dabei wurde gleichzeitig festgestellt, daß die Gegenwart von viel *sek.* Natriumphosphat nicht störend wirkt (Tab. 2).

Tabelle 2 (Die Zahlen geben ccm an).

| AgNO ₃ | Säure (2-n.) | Phosphat (1-n.) | KCN |
|-------------------|--------------------------------------|-----------------|-------|
| 5 | H ₂ SO ₄ 2 | — | 7.45 |
| 5 | „ 5 | — | 7.48 |
| 5 | „ 15 | — | 7.83 |
| 5 | CH ₃ .CO ₂ H 2 | — | 7.57 |
| 5 | „ 5 | — | 7.575 |
| 5 | „ 10 | — | 7.565 |
| 5 | „ 10 | 10 | 7.565 |
| 5 | „ 10 | 20 | 7.57 |

Das Gleichgewicht bei der Bildung des Nitrils stellt sich in alkalischem Gebiet schnell, in saurem langsam ein. Zur Kontrolle wurde in Gegenwart von Phosphatpuffer zu einer gemessenen Menge Formaldehyd ein Überschuß an Cyanid gegeben, davon nach einigen Minuten in eine angesäuerte Silbernitrat-Lösung pipettiert und der Überschuß an Silbernitrat mit KCN rücktitriert (Tab. 3).

Tabelle 3 (Die Zahlen geben ccm an).

| CH ₂ O | KCN | AgNO ₃ | KCN rücktitriert | KCN berechnet |
|-------------------|-----|-------------------|------------------|---------------|
| 5 | 20 | 20 | 3.995 | 4.013 |
| 5 | 20 | 20 | 4.001 | 4.013 |
| 10 | 20 | 20 | 6.225 | 6.221 |
| 10 | 20 | 20 | 6.236 | 6.221 |

⁴⁾ s. a. a. O.

⁵⁾ A. Mutschin, s. a. a. O.

⁶⁾ E. Müller u. Lauterbach, Ztschr. anorgan. allgem. Chem. **121**, 178 [1922].

Die Cyanid-Lösung selbst hielt in verschlossenen Gefäßen bei einem $p_H = 8$ (Phosphatpuffer) bei 30° im Thermostaten 60 Stdn. ihren Titer annähernd konstant. Während unserer Versuche, die längstens 20 Stdn. liefen, wurde immer wieder durch Blindversuche die KCN-Lösung geprüft.

B) Ansätze mit Paraformaldehyd.

Es mußten Bedingungen geschaffen werden, unter denen die Geschwindigkeiten der beiden möglichen Teilreaktionen sehr verschieden sind. Bei einem $p_H = 8$ verläuft die Nitril-Bildung sehr rasch während sich der hier verwendete Paraformaldehyd erst nach 24 Stdn. völlig löst. Verläuft die Reaktion mit Cyanid nach der ersten Ordnung und mit gleicher Geschwindigkeit wie der Lösungsvorgang, dann wird ihr Verlauf nur durch diesen und damit durch die Depolymerisation bedingt⁷⁾.

An einer Steigerung der Geschwindigkeit und einer damit möglicherweise verbundenen Änderung der Reaktionsordnung wäre der Einfluß oder ein unmittelbares Reagieren des Cyanids mit dem polymeren Aldehyd festzustellen. Das dies nicht der Fall ist, zeigen die Ergebnisse.

Um Geschwindigkeitsänderungen durch Verschiebung der H^+ -Ionenkonzentration auszuschließen, verwendeten wir als Puffer ein Gemisch von n_1 -*prim.* und *sek.* Phosphat-Lösung. Außerdem mußte die Cyanid-Lösung selbst durch Zusatz von festem *prim.* Phosphat auf dieselbe H^+ -Ionenkonzentration gebracht werden. Der p_H -Wert wurde mit einer Antimon-Elektrode (Wasserstoff-Elektroden versagen bei Gegenwart von KCN) für beide Lösungen zu 8.1 bestimmt.

Die Versuche wurden nach den Angaben der I. Mitteil.⁸⁾ angesetzt, jedoch mit folgenden Änderungen: In die Meßkolben ist, um die Einwaage zu erleichtern und die Genauigkeit zu erhöhen, ein Wägeröhrchen eingeschliffen. Es konnte deshalb diesmal durch eine kleinere Einwaage (0.01 g auf 50 ccm Flüssigkeitsvolumen) und die dadurch bedingte gleichmäßigere Aufschlammung der mögliche Fehler durch unregelmäßige Umdrehungsgeschwindigkeit verkleinert werden. In den verschiedenen Versuchsreihen wurden angesetzt:

- | | | | | | | |
|----|--------|-----------------|-----------|--------|---------|--------|
| 1) | 0.01 g | Paraformaldehyd | in 50 ccm | Puffer | | |
| 2) | 0.01 g | „ | in 45 „ | „ | + 5 ccm | Cyanid |
| 3) | 0.01 g | „ | in 40 „ | „ | +10 „ | „ |
| 4) | 0.01 g | „ | in 35 „ | „ | +15 „ | „ |

Paraformaldehyd Schmp. 163—165°; $CH_2O = 99.1—99.4\%$.

In Ansatz 1 wurde der gelöste Formaldehyd in einem abgesaugten Anteil nach Romijn bestimmt. Bei den Cyanid-Ansätzen konnten ohne Absaugen 25 ccm aus dem Meßkolben herauspipettiert, zur Silbernitrat-Lösung unter kräftigem Rühren gegeben und damit das Ende der Reaktion herbeigeführt werden.

In den Tabellen sind die Ergebnisse einer Versuchsreihe zusammengestellt.

⁷⁾ B. 69, 1845 [1936].

⁸⁾ s. a. a. O.

Tabelle 4. Lösungsgeschwindigkeit.

| Dauer | g CH ₂ O | % gelöst. CH ₂ O |
|----------|---------------------|-----------------------------|
| 107 Min. | 0.000697 g | 6.97 % |
| 252 „ | 0.00275 „ | 27.5 „ |
| 325 „ | 0.00375 „ | 37.5 „ |
| 482 „ | 0.00587 „ | 58.7 „ |
| 745 „ | 0.00832 „ | 83.2 „ |
| 826 „ | 0.00852 „ | 85.2 „ |
| 1800 „ | 0.00983 „ | 100.0 „ |

Tabelle 5. Reaktion mit 5 ccm Cyanid.

| Dauer | g CH ₂ O | % gelöst. CH ₂ O |
|---------|---------------------|-----------------------------|
| 95 Min. | 0.000297 g | 2.97 % |
| 427 „ | 0.00506 „ | 50.6 „ |
| 512 „ | 0.00612 „ | 61.2 „ |
| 810 „ | 0.00846 „ | 84.6 „ |
| 966 „ | 0.00882 „ | 88.2 „ |

Tabelle 6. Reaktion mit 10 ccm Cyanid.

| Dauer | g CH ₂ O | % gelöst. CH ₂ O |
|----------|---------------------|-----------------------------|
| 156 Min. | 0.00122 g | 12.2 % |
| 215 „ | 0.00219 „ | 21.9 „ |
| 286 „ | 0.00305 „ | 30.5 „ |
| 346 „ | 0.00395 „ | 39.5 „ |
| 398 „ | 0.00465 „ | 46.5 „ |
| 439 „ | 0.00530 „ | 53.0 „ |
| 1049 „ | 0.00895 „ | 89.5 „ |

Tabelle 7. Reaktion mit 15 ccm Cyanid.

| Dauer | g CH ₂ O | % gelöst. CH ₂ O |
|---------|---------------------|-----------------------------|
| 78 Min. | 0.00024 g | 2.4 % |
| 297 „ | 0.00325 „ | 32.5 „ |
| 489 „ | 0.00581 „ | 58.1 „ |
| 603 „ | 0.00711 „ | 71.1 „ |
| 686 „ | 0.00788 „ | 78.8 „ |
| 922 „ | 0.00876 „ | 87.6 „ |

Die Geschwindigkeitskonstanten wurden aus den Werten der 4 Tab. getrennt ausgerechnet. Die hier angegebenen Konstanten sind aus den Messungen I—II, II—III usw. erhalten. Auch hier kann derselbe Gang, wie bei den Lösungsgeschwindigkeitskonstanten beobachtet werden. Die Untersuchungen, diesen Gang, der bei bestimmten Bedingungen noch stärker in Erscheinung tritt, zu erklären, werden fortgesetzt.

Tabelle 8.

| k ₁ | k ₂ | k ₃ | k ₄ |
|---|--------------------------|--------------------------|--------------------------|
| aus Tab. 4 | aus Tab. 5 | aus Tab. 6 | aus Tab. 7 |
| 1.717 × 10 ⁻³ | 2.018 × 10 ⁻³ | 1.984 × 10 ⁻³ | 1.683 × 10 ⁻³ |
| 2.033 | 2.842 | 1.644 | 2.484 |
| 2.639 | 3.101 | 2.311 | 3.258 |
| 3.419 | 1.706 | 2.365 | 3.732 |
| 1.995 | | 3.159 | 2.272 |
| | | 2.457 | |
| k _m = 2.360 × 10 ⁻³ | 2.417 × 10 ⁻³ | 2.316 × 10 ⁻³ | 2.686 × 10 ⁻³ |