

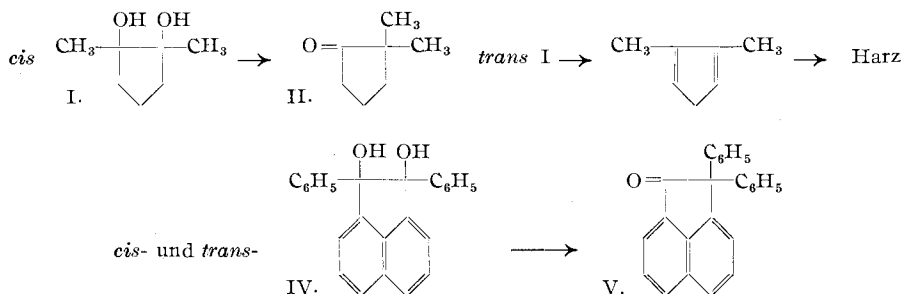
33. Rudolf Criegee und Karl-Heinrich Plate: Geschwindigkeit der Pinakolin-Umlagerung zweier *cis-trans*-isomerer Pinakone.

[Aus d. Chem. Institut d. Techn. Hochschule Karlsruhe.]

(Eingegangen am 23. Dezember 1938.)

Im Oktoberheft des Journal of the American Chemical Society¹⁾ veröffentlichen Bartlett und Bavley eine Untersuchung über die Pinakolin-Umlagerung der beiden *cis-trans*-isomeren 1,2-Dimethyl-cyclopentandiole-(1,2) (I). Während die *cis*-Verbindung unter normaler Umlagerung 2,2-Dimethyl-cyclopentan-9-on-(1) (II) ergibt, liefert das *trans*-Isomere bei der Behandlung mit Säuren nur harzige Produkte, die offenbar durch eine Polymerisation des zuerst gebildeten Dimethyl-cyclopentadiens (III) entstanden sind. Die Verfasser bestimmen auch die ungefähre Geschwindigkeit der beiden Reaktionen, und zwar bei der *cis*-Verbindung dadurch, daß sie das noch vorhandene Diol mit Bleitetraacetat titrieren.

Diese Veröffentlichung veranlaßt uns, über einige Versuche zu berichten, die wir schon vor über drei Jahren²⁾ ausgeführt haben, deren seinerzeit geplante Fortführung aber durch äußere Gründe unterblieb. Wir untersuchten damals die Geschwindigkeit der Pinakolin-Umlagerung der beiden isomeren Diphenyl-acenaphthendiole (IV) und benutzten als analytische Methode ebenfalls die Bestimmung des jeweils noch vorhandenen Pinakons mittels der Glykolsplung.



Wir wählten das genannte Pinakon-Paar aus mehreren Gründen: Einmal kann hier die Umlagerung nur in einer Richtung, nämlich zum Diphenyl-acenaphthenon (V), verlaufen, und auch eine Wasserabspaltung unter Bildung eines Diolefins (wie bei *trans*-I) ist nicht möglich. Tatsächlich erhält man aus beiden Isomeren mit über 90% Ausbeute das erwartete Pinakolin V³⁾. Zweitens war die Geschwindigkeitsmessung in unserem Fall besonders einfach, weil auch das *trans*-Diol noch recht schnell mit Bleitetraacetat reagiert⁴⁾. Schließlich ist der 5-Ring des Acenaphthens vollkommen starr gebaut, so daß der Unterschied im räumlichen Bau der beiden Pinakone besonders groß ist, und daher auch ein verhältnismäßig großer Unterschied in der Umlagerungsgeschwindigkeit zu erwarten war.

Unsere Methodik war folgende: Wir lösten das Diol in Eisessig und gaben bei der jeweiligen Reaktionstemperatur die Eisessiglösung der als Katalysator

¹⁾ Journ. Amer. chem. Soc. **60**, 2416 [1938].

²⁾ Im Chem. Inst. der Univers. Marburg.

³⁾ vergl. auch Bachmann u. Ju-Hwa-Chu, Journ. Amer. chem. Soc. **58**, 1118 [1936].

⁴⁾ Criegee, Kraft u. Rank, A. **507**, 167 [1933].

dienenden Säure zu. Wir mußten dabei solche Säuren wählen, die bei der nachfolgenden Titration mit Bleitetracetat keine in Eisessig schwerlöslichen Bleisalze lieferten; es waren dies unter den starken Säuren vor allem *p*-Toluolsulfonsäure und Trichloressigsäure. Nach bestimmten Zeiten wurden Proben herauspipettiert und mit einer Lösung von Natriumacetat in Eisessig versetzt, um die Umlagerung abzustoppen. Nun wurde ein Überschuß einer Bleitetracetatlösung bekannten Gehalts zugefügt und das nach der Oxydation des vorhandenen Diols übriggebliebene Oxydationsmittel jodometrisch zurücktitriert. Die Zeiten, die zu einer 99-proz. Oxydation der Diole notwendig sind, betragen, wie man aus den Geschwindigkeitskonstanten und den verwendeten Konzentrationen ausrechnen kann, beim *cis*-Diol Bruchteile einer Minute, beim *trans*-Diol etwa 1 Stunde.

Wir erhielten bei unseren Messungen folgende Ergebnisse:

1) Die Umlagerung verläuft anscheinend monomolekular. Bei mehreren Meßreihen erhielten wir allerdings steigende oder fallende Konstanten, doch möchten wir das auf Versuchsfehler zurückführen.

2) Die Absolutgeschwindigkeit der Umlagerung ist viel größer, als wir auf Grund der Tatsache erwartet hatten, daß man präparativ die Umlagerung durch Kochen mit ziemlich konzentrierten Säuren auszuführen pflegt. So betrug die Halbwertszeit bei der Umlagerung des *cis*-Diols bei Gegenwart von $n/_{10}$ -Sulfonsäure bei 20° nur 7 Min. (Meßreihe 2).

3) Ebenfalls entgegen unserer Erwartung ist der Unterschied in der Umlagerungsgeschwindigkeit von *cis*- und *trans*-Diol nicht besonders groß. Denn unter gleichen Bedingungen wie oben gab das *trans*-Isomere eine Halbwertszeit von 23 Min. (Meßreihe 5); es wird also etwa dreimal langsamer umgelagert als die *cis*-Form. Die Verhältnisse liegen demnach ähnlich wie bei den Versuchen von Bartlett, der fand, daß die Wasserabspaltung aus der *cis*-Form schneller von statten geht.

4) Die Geschwindigkeit der Umlagerung ist der Katalysatorkonzentration annähernd proportional, denn das Herabsetzen der letzteren auf ein Viertel erhöht beim *cis*-Diol die Halbwertszeit von 8 auf 35 Min. (Meßreihe 1 u. 2).

5) Selbstverständlich spielt die Stärke der als Katalysator verwendeten Säure eine große Rolle. Beim Übergang von *p*-Toluolsulfonsäure zur Trichloressigsäure erhöht sich die Halbwertszeit trotz 20-facher Konzentration der letzteren auf etwa das dreifache, so daß also Trichloressigsäure etwa 60-mal schlechter katalysiert als die Sulfonsäure (Meßreihen 3 u. 4). Bei entsprechend energischen Bedingungen kann auch der als Lösungsmittel dienende Eisessig die Umlagerung bewirken, denn nach 2-stdg. Kochen des *cis*-Diols in Eisessig waren bereits 97% umgelagert. Aber auch die kalten Eisessig-Lösungen zeigen schon nach einigen Tagen eine deutliche Abnahme ihres Diol-Gehaltes⁵⁾.

6) Der Temperaturkoeffizient ist ziemlich hoch; er wurde im Falle des *cis*-Diols zu 3.6 gefunden (Meßreihe 1 u. 3).

Es wäre reizvoll, nun noch die Abhängigkeit der Geschwindigkeit der Pinakolin-Umlagerung von der Konstitution des Pinakons zu verfolgen. Wir beabsichtigen aber nicht, die Untersuchung fortzusetzen, sondern wollten nur zeigen, daß man die Glykolspaltung zur Untersuchung solcher Reaktionen

⁵⁾ Man hüte sich daher davor, solche Pinakone aus Eisessig umzukristallisieren oder ihre Eisessiglösungen unter Erwärmen herzustellen.

mit Vorteil benutzen kann, bei denen α -Diole irgendwelche Umsetzungen — in unserm Beispiel Umlagerungen — erfahren⁶⁾).

Beschreibung der Versuche.

Als Lösungsmittel diene ein durch Kochen über CrO_3 gereinigter, schwach wasserhaltiger Eisessig vom Schmp. 15.6° . Die Lösungen der Diole waren $m/_{20}$ und wurden erst kurz vor Beginn des Versuches ohne jegliches Erwärmen hergestellt. Die Lösungen der als Katalysatoren dienenden *p*-Toluolsulfonsäure und Trichloressigsäure wurden aus den kristallisierten Säuren hergestellt, deren genauer Gehalt vorher titrimetrisch bestimmt wurde. Zum Abstoppen diene eine $m/_{10}$ -Lösung von wasserfreiem Natriumacetat in Eisessig. Die Bleitetraacetatlösung war $m/_{40}$, die Thiosulfatlösung $n/_{10}$. Der Thermostat zeigte die Temperatur auf $\pm 0.1^\circ$ konstant an. Folgendes Beispiel zeigt den Gang einer Messung:

Je 5 ccm einer $m/_{20}$ -Diol- und einer $m/_{5}$ -Toluolsulfonsäure-Lösung in Eisessig wurden bei 20° gemischt; die Reaktionslösung enthält also in den 10 ccm das Diol in $1/_{40}$, die Säure in $1/_{10}$ -m. Lösung. Nach bestimmten Zeiten wurde je 1 ccm herauspipettiert und mit 2 ccm $m/_{10}$ -Natriumacetat gestoppt. Das Natriumacetat ist also zur Sicherheit in doppeltem Überschuß vorhanden. Dann wurde sogleich 1 ccm der $m/_{40}$ -Bleitetraacetatlösung zugegeben und je nach dem verwendeten Diol 1 Min. oder 1 Stde. stehen gelassen. Nachdem so das vorhandene Diol oxydiert war, wurden 5 ccm einer Natriumacetathaltigen Kaliumjodidlösung zugefügt und das durch das überschüssige Bleitetraacetat freigemachte Jod mit der Thiosulfatlösung unter Verwendung einer Mikrobürette titriert. Zu Anfang der Reaktion, wo also noch alles Diol vorhanden ist, wird alles Bleitetraacetat verbraucht und daher kein Jod freigemacht; am Ende, wenn alles Diol umgelagert ist, wird kein Bleitetraacetat verbraucht, und das in Freiheit gesetzte Jod entspricht 0.500 ccm Thiosulfatlösung. Die verbrauchte Thiosulfatmenge ist also der noch vorhandenen Menge Diol umgekehrt, der Menge des umgelagerten Diols direkt proportional. In den Tafeln ist die Konstante nach der Gleichung für monomolekulare Reaktionen berechnet. Die Zeit ist in Minuten eingesetzt; a bedeutet die Anfangskonzentration in der Reaktionslösung.

1) *cis*-Diol, a: 0.0250, Toluolsulfonsäure: 0.0250, t: 20°

Min.	ccm Thiosulfat	x	k
0	0.000	—	—
6.5	0.067	0.0033	0.021
11	0.106	0.0053	0.021
22	0.197	0.00985	0.022
35	0.257	0.01285	0.021
55	0.332	0.0166	0.020
80	0.394	0.0197	0.019
114	0.445	0.02225	0.019
160	0.479	0.02395	0.020
Mittel:			0.020

⁶⁾ Die Geschwindigkeit der Pinakolin-Umlagerung wurde schon von Meerburg (Rec. Trav. chim. Pays-Bas **24**, 131 [1905]; **28**, 267 [1909]) in einzelnen Fällen untersucht. Doch war seine Methodik — Bestimmung des Pinakolins durch Spaltung mit Kalilauge — umständlicher und weniger genau.

2) *cis*-Diol, a: 0.0250, Toluolsulfonsäure: 0.100, t: 20°

Min.	ccm Thiosulfat	x	k
0	0.000	—	—
9	0.291	0.01455	0.097
15.5	0.377	0.01885	0.090
25	0.448	0.0224	0.090
Mittel:			0.093

3) *cis*-Diol, a: 0.0250, Toluolsulfonsäure: 0.0250, t: 30°

Min.	ccm Thiosulfat	x	k
0	0.000	—	—
3	0.097	0.00485	0.071
6	0.174	0.0087	0.070
10	0.261	0.0131	0.073
20	0.385	0.0193	0.073
27	0.432	0.0216	0.073
Mittel:			0.072

4) *cis*-Diol, a: 0.0250, Trichloressigsäure: 0.50, t: 30°

Min.	ccm Thiosulfat	x	k
0	0.000	—	—
25	0.244	0.0122	0.027
40	0.316	0.0158	0.025
60	0.382	0.0191	0.024
90	0.440	0.0220	0.024
Mittel:			0.025

5) *trans*-Diol, a: 0.0250, Toluolsulfonsäure: 0.100, t: 20°

Min.	ccm Thiosulfat	x	k
0	0.000	—	—
26	0.274	0.0137	0.0305
35	0.347	0.01735	0.0337
50	0.415	0.02075	0.0354
70	0.453	0.02265	0.0338
Mittel:			0.033

6) *trans*-Diol, a: 0.0250, Toluolsulfonsäure: 0.0250, t: 30°

Min.	ccm Thiosulfat	x	k
0	0.000	—	—
4	0.031	0.00155	0.016
8	0.048	0.0024	0.013
15	0.084	0.0042	0.013
23	0.127	0.00635	0.013
30	0.176	0.0088	0.015
38	0.227	0.01135	0.016
50	0.280	0.0140	0.016
72	0.357	0.01785	0.017
Mittel:			0.015