

93. Karl-Friedrich Wedemeyer und Willi Hans: Reaktionskinetik der Glucosidbildung aus Acetobromglucose unter Verwendung von Quecksilbercyanid als Katalysator.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Bonn.]
(Eingegangen am 17. Mai 1950.)

Es wird die Reaktionsgeschwindigkeit der Kondensation von Acetobromglucose mit Alkoholen bei Gegenwart von Quecksilbercyanid als Katalysator untersucht. Hierbei wird festgestellt, daß sich aus diesem zunächst $\text{Hg}(\text{Br})\cdot\text{CN}$ bildet, das eine stärkere katalytische Wirkung als $\text{Hg}(\text{CN})_2$ besitzt. Im weiteren Verlauf der Reaktion entsteht dann aus $\text{Hg}(\text{Br})\cdot\text{CN}$ HgBr_2 , das ebenfalls katalytisch wirkt. Durch das Auftreten verschiedener Katalysatoren ist zur Berechnung der Reaktionsgeschwindigkeit die Aufstellung mehrerer Gleichungen notwendig.

In einer zweiten Versuchsreihe werden bei Beginn der Reaktion $\text{Hg}(\text{CN})_2$ und HgBr_2 als Katalysatoren zugesetzt. Durch ähnliche Überlegungen, wie sie in der ersten Versuchsreihe durchgeführt wurden, ist die Berechnung der Reaktionsgeschwindigkeit auch in diesem Fall möglich.

In einer früheren Arbeit¹⁾ wurde mitgeteilt, daß zur Kondensation von Acetobromglucose mit Alkoholen zu Acetylglucosiden mit Vorteil Quecksilbercyanid als Kondensationsmittel benutzt werden kann. Der polarimetrisch verfolgte Verlauf der Reaktion deutet darauf hin, daß es sich nicht einfach um die Bindung des entstehenden Bromwasserstoffs handelt, sondern daß die Reaktion komplizierter verläuft. Der Verlauf der Kurve spricht dafür, daß eine sich erst bei der Reaktion bildende Substanz besonders beschleunigend wirkt. Es lag nahe, dabei an Quecksilberbromid zu denken, und in der schon zitierten Arbeit konnte gezeigt werden, daß durch dessen Zusatz die Geschwindigkeit der Umsetzung wesentlich erhöht wurde. Unsere Vorstellungen über den Verlauf der Reaktion waren die, daß die Quecksilbersalze mit Acetobromglucose Komplexe bilden, die dann der Alkoholyse unterliegen. Auch für die in der vorstehenden Arbeit mitgeteilten Katalysatoren der Glucosidbildung wird die gleiche Wirkungsweise angenommen.

Um diese Anschauung zu erhärten, wurde eine kinetische Analyse der Reaktion versucht, die bei Richtigkeit der geschilderten Ansicht den Gesetzen einer pseudomonomolekularen Reaktion gehorchen müßte, da die Komplexbildung durchweg sehr schnell verläuft und die Alkoholyse als die geschwindigkeitsbestimmende Reaktion anzusehen ist. Dabei ist zu berücksichtigen, daß sich während der Reaktion ein starker wirkender Katalysator bildet.

Der kinetischen Analyse wurden die Versuche mit Quecksilbercyanid zugrunde gelegt, da sie mit nahezu quantitativer Ausbeute verlaufen — 90 % an Tetraacetyl- β -methyl-d-glucosid konnten isoliert werden — und aus dem Endwert der beobachteten Drehung konnte mit guter Übereinstimmung unter Annahme 100-proz. Umsatzes die spezifische Drehung des Tetraacetyl- β -methyl-

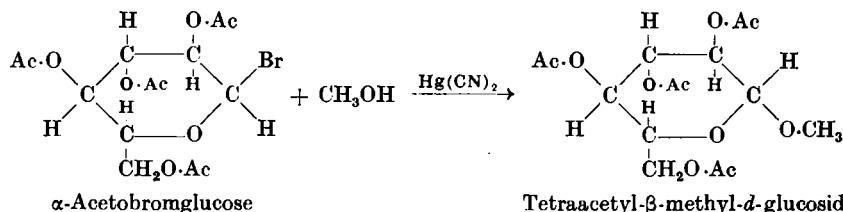
¹⁾ B. Helferich u. K.-F. Wedemeyer, A. 563, 139 [1949]; s. a. K.-F. Wedemeyer, Dissertat. Bonn, 1950.

d-glucosids errechnet werden, so daß Nebenreaktionen, die unter Umständen sogar zu mutarotierenden Verbindungen führen könnten, vernachlässigt werden konnten. Die Analyse des Reaktionsgemisches erfolgt durch Berechnung aus den in Abhängigkeit von der Zeit beobachteten Drehwerten durch Extrapolation.

I.) Versuche mit Quecksilbercyanid.

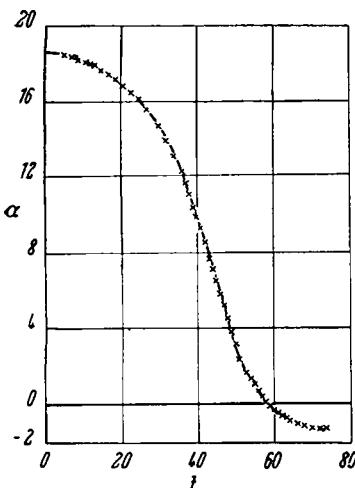
Versuchsbedingungen: 1 Mol Acetobromglucose, 100 Mol Methanol, 0.4858 Mol Quecksilbercyanid. Temp. zu Beginn des Versuches: 15.0° Temp. bei Beendigung des Versuches: 16.5°.

Der Verlauf der Reaktion



wurde polarimetrisch verfolgt und in Abbild. 1 bzw. Tafel 1 dargestellt.

Tafel 1.



Abbild. 1. Reaktionsverlauf beim Umsatz von α -Acetobromglucose mit Quecksilbercyanid und Methanol.

Ordinate: α ; Abszisse: t .

t	α	x	$a-x$	t	α	x	$a-x$
5	18.54	0.008	0.992	41	9.26	0.471	0.529
7	18.40	0.015	0.985	42	8.54	0.507	0.493
8	18.29	0.020	0.980	43	7.75	0.546	0.454
9	18.23	0.023	0.977	44	7.14	0.576	0.424
11	18.09	0.030	0.970	45	6.46	0.610	0.390
12	17.99	0.035	0.965	46	5.78	0.644	0.356
13	17.92	0.039	0.961	47	5.16	0.675	0.325
15	17.69	0.050	0.950	48	4.47	0.709	0.291
17	17.44	0.063	0.937	49	3.79	0.743	0.257
19	17.18	0.076	0.924	50	3.14	0.776	0.224
21	16.89	0.090	0.910	52	2.29	0.818	0.182
23	16.53	0.108	0.892	53	1.60	0.852	0.148
25	16.09	0.130	0.870	54	1.28	0.868	0.132
27	15.62	0.154	0.846	55	0.97	0.884	0.116
30	14.73	0.198	0.802	56	0.63	0.901	0.099
32	13.93	0.238	0.762	57	0.32	0.916	0.084
34	13.14	0.277	0.723	58	0.06	0.929	0.071
36	12.32	0.318	0.682	59	-0.19	0.942	0.058
37	11.69	0.350	0.650	60	-0.37	0.951	0.049
38	11.11	0.378	0.622	61	-0.53	0.959	0.041
39	10.38	0.415	0.585	62	-0.68	0.966	0.034
40	9.86	0.441	0.559	63	-0.84	0.974	0.026
				64	-0.92	0.978	0.022

x = umgesetzte Menge der α -Acetobromglucose,
 $(a-x)$ = noch vorhandene Menge der α -Acetobromglucose.

Unter der Annahme, daß sich aus $\text{Hg}(\text{CN})_2$ während der Reaktion zunächst $\text{Hg}(\text{Br}) \cdot \text{CN}$, das ebenfalls katalytisch wirkt, bildet, erhält man für die Reaktionsgeschwindigkeit folgende Gleichung:

$$\frac{dx}{dt} = [k_1(c - x) + k_2(b + x)](a - x). \quad (1)$$

Hierbei bedeutet:

k_1 = Reaktionsgeschwindigkeitskonstante bei katalytischer Wirkung des $\text{Hg}(\text{CN})_2$,
 k_2 = Reaktionsgeschwindigkeitskonstante bei katalytischer Wirkung des $\text{Hg}(\text{Br}) \cdot \text{CN}$,
 a = Anfangskonzentration der Acetobromoglucose,
 b = Anfangskonzentration des $\text{Hg}(\text{Br}) \cdot \text{CN}$ (in diesem Falle gleich Null),
 c = Anfangskonzentration des $\text{Hg}(\text{CN})_2$.

Berechnung von k_2 : Experimentell wurde festgestellt, daß $\text{Hg}(\text{CN})_2$ eine viel kleinere katalytische Wirkung als der Katalysator, der sich während der Reaktion bildet, besitzt.

Nimmt man nun an, daß sich bei $t = 23$ 0.108 Mol $\text{Hg}(\text{CN})_2$ zu $\text{Hg}(\text{Br}) \cdot \text{CN}$ umgesetzt haben und die Wirkung des $\text{Hg}(\text{CN})_2$ vernachlässigt werden kann, so ergibt sich nach Gleichung 1 die Reaktionsgeschwindigkeit für $t > 23$:

$$\frac{dx}{dt} = k_2 x (a - x). \quad (2)$$

Die Integration dieser Differentialgleichung ergibt:

$$\int_{0.108}^x \frac{dx}{x(a - x)} = \int_{23}^t k_2 \cdot dt \quad (3)$$

$$\text{bzw. } k_2 = \frac{2.303}{(t - 23) \cdot a} \cdot \lg \frac{0.892}{0.108} \frac{x}{(a - x)}^2. \quad (4)$$

Für k_2 erhält man nun folgende Werte (Tafel 2):

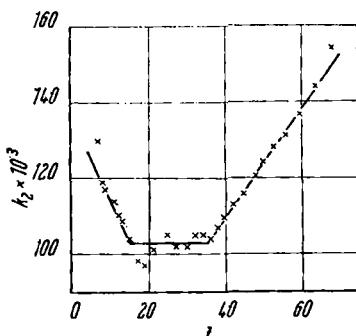
Tafel 2.

t	k_2	t	k_2	t	k_2
7	0.130	21	0.101	42	0.113
8	0.119	25	0.105	45	0.116
9	0.117	27	0.102	48	0.120
11	0.114	30	0.102	50	0.124
12	0.110	32	0.105	53	0.128
13	0.109	34	0.105	56	0.131
15	0.104	36	0.104	60	0.137
17	0.098	38	0.107	64	0.144
19	0.097	40	0.110	68	0.154

Mittelwert von $t = 15$ bis $t = 38$ 0.103 ± 0.003 .

^{a)} Für $t < 23$ erhält man d. entspr. Gleichg.: $k_2 = \frac{2.303}{(23 - t) \cdot a} \cdot \lg \frac{0.108}{0.892} \frac{(a - x)}{x}$. (4a)

Die Werte der Tafel 2 sind in der Abbild. 2 dargestellt worden.



Abbild. 2. k_2 -Werte, ber. n. Gl. 4 u. 4a.

Die Abbild. 2 zeigt, daß k_2 von $t = 15$ bis $t = 36$ einen ziemlich konstanten Wert besitzt. Hieraus folgt, daß die Reaktion für $t = 15$ bis $t = 36$ nach Gl. 4 verläuft. Die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante beträgt demnach

$$k_2 = 0.103 \pm 0.003.$$

Berechnung von k_1 : Der Anstieg von k_2 bei $t < 15$ ist nach Gl. 1 auf die Vernachlässigung des Gliedes $k_1(c-x)$ zurückzuführen. Da k_2 bekannt ist, läßt sich k_1 durch Integration der Differentialgleichung 1 berechnen.

$$\text{Mit } k_1(c-x) = k'_1 \quad (5)$$

erhält man:

$$\frac{dx}{dt} = [k'_1 + k_2 \cdot x](a-x), \quad (6)$$

und durch Integration:

$$t(k'_1 + k_2 \cdot a) = \ln \frac{a \left(\frac{k'_1}{k_2} + x \right)}{\frac{k'_1}{k_2} (a-x)}. \quad (7)$$

Nun ist jedoch, wie schon erwähnt wurde, $k_1 \ll k_2$, so daß k'_1 neben $k_2 \cdot a$ vernachlässigt werden kann. Aus Gl. 7 folgt dann

$$k'_1 = \frac{k_2 \cdot a \cdot x}{(a-x) \cdot e^{t \cdot k_2 \cdot a} - a}. \quad (8)$$

Nach Gl. 5 ist k'_1 eine lineare Funktion von x . Die nach Gl. 8 berechneten Werte für k'_1 sind in der folgenden Tafel angegeben und in Abbild. 3a als Funktion von x dargestellt worden.

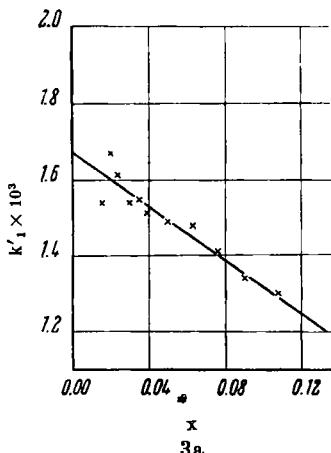
Die graphische Extrapolation auf $t=0$ ergibt $k'_1 = 1.67 \cdot 10^{-3}$. Nach Gl. 5 erhält man für k_1 : $3.44 \cdot 10^{-3}$. Hierdurch wird die experimentelle Beobachtung, daß $k_2 \gg k_1$, bestätigt. Die Streuung der k'_1 -Werte bei kleinen x -Werten ist auf die schwierige Ablesung der Drehung zu Beginn der Reaktion zurückzuführen.

In der Tafel 3 ist in Spalte 4 $k_1(c-x)$ eingetragen. Aus der Übereinstimmung der Werte in Spalte 3 und 4 ist ersichtlich, daß die katalytische Wirkung des $Hg(CN)_2$ durch $k_1(c-x)$ wiedergegeben ist.

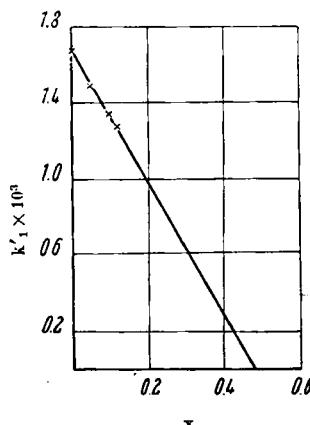
Abbild. 3b zeigt die graphische, lineare Extrapolation auf $k'_1 = k_1(c-x) = 0$, d.h. die Gerade muß die Abszisse bei $x = c$ schneiden, was durch Abbild. 3b bestätigt wird. Dies ist ein weiterer Beweis für die Richtigkeit des Ansatzes $k_1(c-x)$.

Tafel 3.

t	x	k'_1	$k_1 (c-x)$
5	0.008	$1.25 \cdot 10^{-3}$	
7	0.015	$1.51 \cdot 10^{-3}$	
8	0.020	$1.67 \cdot 10^{-3}$	
9	0.023	$1.61 \cdot 10^{-3}$	
11	0.030	$1.54 \cdot 10^{-3}$	
12	0.035	$1.55 \cdot 10^{-3}$	$1.55 \cdot 10^{-3}$
13	0.039	$1.51 \cdot 10^{-3}$	
15	0.050	$1.49 \cdot 10^{-3}$	$1.50 \cdot 10^{-3}$
17	0.063	$1.48 \cdot 10^{-3}$	
19	0.076	$1.41 \cdot 10^{-3}$	$1.41 \cdot 10^{-3}$
21	0.090	$1.34 \cdot 10^{-3}$	$1.36 \cdot 10^{-3}$
23	0.108	$1.30 \cdot 10^{-3}$	$1.30 \cdot 10^{-3}$



3a



3b

Abbild. 3. k'_1 als Funktion von x.

Für $t \geq 15$ kann die Wirkung des $Hg(CN)_2$ neben $Hg(Br) \cdot CN$ vernachlässigt werden.

Nach Abbild. 2 steigen bei $t > 36$ die Werte für k_2 an. Es ist anzunehmen, daß die Bildung eines stärker wirkenden Katalysators stattfindet. Durch Versuche mit $HgBr_2$ als Katalysator ist festgestellt worden, daß $HgBr_2$ viel stärker als $Hg(CN)_2$ wirkt. Es liegt daher nahe, anzunehmen, daß sich von $t = 36$ aus $Hg(Br) \cdot CN$ $HgBr_2$ bildet unter Abnahme der $Hg(Br) \cdot CN$ -Konzentration. Dies läßt sich durch folgende Gl. darstellen:

$$\frac{dx}{dt} = [k_2 (0.636 - x) + k_3 (x - 0.318)] (a - x). \quad (9)^3)$$

³⁾ Nach Gl. 9 würde der Ausdruck $(x - 0.318)$ für $t > 36$ einen Wert $> c$ besitzen, d.h. die Konzentration des $HgBr_2$ wäre größer als die ursprüngliche Konzentration des $Hg(CN)_2$. Dies ist darauf zurückzuführen, daß auch noch bei $t > 36$ eine Bildung von $Hg(Br) \cdot CN$ stattfindet. Demnach gilt 0.318 bzw. 0.636 genau nur für $t = 36$. Für $t > 36$ wäre eine Zunahme dieser Werte zu erwarten; dies würde einer Abnahme von $(x - 0.318)$ entsprechen.

Hierbei bedeutet k_3 die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante bei katalytischer Wirkung des $HgBr_2$. Durch Integration erhält man:

$$\int_{0.318}^x \frac{dx}{[k_2(0.636-x) + k_3(x-0.318)](a-x)} = \int_{36}^t dt \quad (10)$$

$$\text{bzw. } \frac{2.303}{u+v} \cdot \lg \frac{0.682 \cdot (u+v \cdot x)}{(u+v \cdot 0.318)(a-x)} = t - 36. \quad (11)$$

Es bedeutet: $u = k_2 \cdot 0.636 - k_3 \cdot 0.318$, $v = k_3 - k_2$, $x = \text{die seit Beginn der Reaktion umgesetzte Menge der } \alpha\text{-Acetobromglucose}$.

Aus Gl. 9 erhält man für $x = 0.318$ und $t = 36$ Gl. 2.

Berechnung von k_3 : Bei $t = 45$ beträgt $x = 0.610$ (Tafel 1), d.h. nach Gl. 9 kann der erste Summand der eckigen Klammer gegenüber dem zweiten vernachlässigt werden und man erhält:

$$\frac{dx}{dt} = k_3(x-0.318)(a-x). \quad (12)$$

Die Integration ergibt:

$$k_3 = \frac{2.303}{0.682(t-45)} \lg \frac{0.390(x-0.318)}{0.292(1-x)} \text{ für } t > 45 \quad (13a)$$

$$\text{bzw. } k_3 = \frac{2.303}{0.682(45-t)} \lg \frac{0.292(1-x)}{0.390(x-0.318)} \text{ für } t < 45. \quad (13b)$$

In Tafel 4 sind die nach Gl. 13a bzw. 13b berechneten k_3 -Werte zusammengestellt.

Tafel 4.

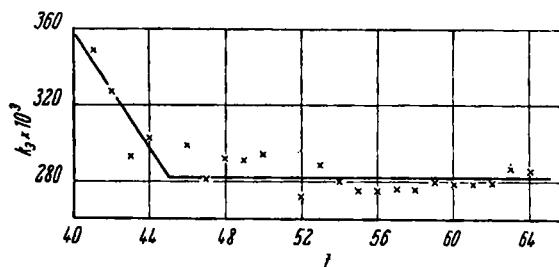
t	k_3	t	k_3
40	0.359	54	0.280
41	0.349	55	0.275
42	0.328	56	0.275
43	0.293	57	0.276
44	0.303	58	0.276
46	0.295	59	0.279
47	0.281	60	0.278
48	0.286	61	0.278
49	0.291	62	0.279
50	0.294	63	0.287
52	0.272	64	0.285
53	0.289		

Mittelwert von $t = 46$ bis $t = 64$: 0.282 ± 0.009 .

Die Abbild. 4 zeigt die graphische Darstellung von k_3 in Abhängigkeit von t .

Aus Abbild. 4 ist ersichtlich, daß die Reaktion für $t > 45$ nach Gl. 13a verläuft. Die Zunahme von k_3 für $t < 45$ ist auf die Vernachlässigung des Gliedes $k_2(0.636-x)$ in Gl. 12 zurückzuführen.

Eine Prüfung der Gleichung 9 bzw. 10 und des nach Gl. 13a berechneten k_3 -Wertes 0.282 ist durch Berechnung von t nach Gl. 11 unter Verwendung von $k_2 = 0.103$ direkt möglich.



Abbild. 4. k_3 als Funktion von t .

In Tafel 5 sind in Querspalte 2 die Werte für t (nach Gl. 11) angegeben.

Tafel 5.

$t_{\text{exp.}}$	37	38	39	40	41	42	43	44	45
$t_{\text{ber.}}$	37.3	38.4	39.7	40.5	41.5	42.6	43.8	44.7	45.7

Berücksichtigt man, daß bei der Berechnung von t nach Gl. 11 die Fehler von k_2 und k_3 eingehen, so ist die Übereinstimmung zwischen Spalte 1 und 2 als befriedigend zu bezeichnen.

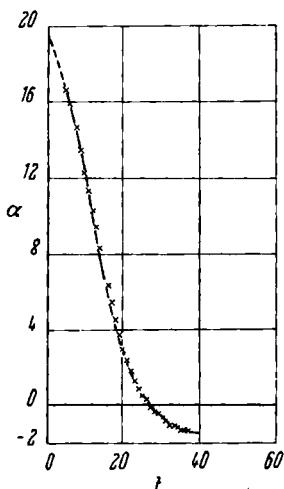
Zusammenfassend kann festgestellt werden, daß die Reaktion zwischen α -Acetobromglucose und Methanol unter Zugabe von $\text{Hg}(\text{CN})_2$ durch folgende Gleichungen berechnet werden kann:

Tafel 6.

t	Gleichung
0 bis 15	$\frac{dx}{dt} = [k_1(c-x) + k_2(b+x)] \cdot (a-x); b=0$
15 bis 36	$\frac{dx}{dt} = k_3 \cdot x \cdot (a-x)$
36 bis 45	$\frac{dx}{dt} = [k_2(0.636-x) + k_3(x-0.318)] (a-x)$
45 bis 64	$\frac{dx}{dt} = k_3 (x-0.318) (a-x)$

II.) Versuche mit Quecksilbercyanid und Quecksilberbromid.

In einer weiteren Versuchsreihe wurden zu der methanolischen Lösung der α -Acetobromglucose (1 Mol. auf 100 Mol. Methanol) zu Beginn des Versuches 0.484 Mol $\text{Hg}(\text{CN})_2$ und 0.0907 Mol HgBr_2 zugegeben. In Abbild. 5 und Tafel 7 ist der Verlauf der Reaktion dargestellt.



Abbild. 5. Graphische Darstellung des Reaktionsverlaufs.

Ein Vergleich mit Abbild. 1 bzw. Tafel 1 zeigt, daß die Reaktion jetzt wesentlich schneller verläuft.

a) Extrapolation der Konzentration-Zeit-Kurve auf $t=0$.

Während bei Versuch I die graphische Extrapolation der Konzentration-Zeit-Kurve auf $t=0$ keine Schwierigkeiten bereitet, ist in dieser Versuchsreihe eine Extrapolation ohne bestimmte Annahmen über die Reaktionsgeschwindigkeit für $t < 5$ nicht möglich. Da HgBr_2 schon zu Beginn der Reaktion vorliegt, ist anzunehmen, daß die Reaktionsgeschwindigkeit wesentlich größer ist als in Versuch I und die Konzentration-Zeit-Kurve für $t < 5$ den in Abbild. 5 gestrichelt gezeichneten Verlauf besitzt.

b) Berechnung der Reaktionsgeschwindigkeit.

Im Anschluß an Gl. 1 verläuft die Reaktion zunächst nach Gl.:

$$\frac{dx}{dt} = [k_1(c-x) + k_2(b+x) + k_3 d] \cdot (a-x), \quad (14)$$

d.h. es wird angenommen, daß sich die Konzentration des $\text{HgBr}_2(d)$ zunächst nicht ändert. Es bildet sich ebenso wie unter I zuerst $\text{Hg}(\text{Br}) \cdot \text{CN}$.

Es bedeutet: a = Anfangskonzentration der α -Acetobromglucose,

b = Anfangskonzentration des $\text{Hg}(\text{Br}) \cdot \text{CN}$, in diesem Falle gleich Null,

c = Anfangskonzentration des $\text{HgBr}_2 = 0.0907$ Mol,

k_1, k_2 und k_3 die entsprechenden Konstanten.

Da $k_1 \ll k_2$, kann das erste Glied der eckigen Klammer vernachlässigt werden. Wenn $b=0$, erhält man:

$$\frac{dx}{dt} = [k_2 \cdot x + k_3 \cdot d] \cdot (a-x). \quad (15)$$

Tafel 7.

t	$(a-x)$	t	$(a-x)$
5	0.861	22	0.147
6	0.822	23	0.126
8	0.749	24	0.101
9	0.705	25	0.087
10	0.650	26	0.074
11	0.605	27	0.059
12	0.555	28	0.046
13	0.514	29	0.038
14	0.462	30	0.031
16	0.363	31	0.021
17	0.321	32	0.013
18	0.281	33	0.009
19	0.240	34	0.008
20	0.205	35	0.003
21	0.176		

Durch Integration erhält man:

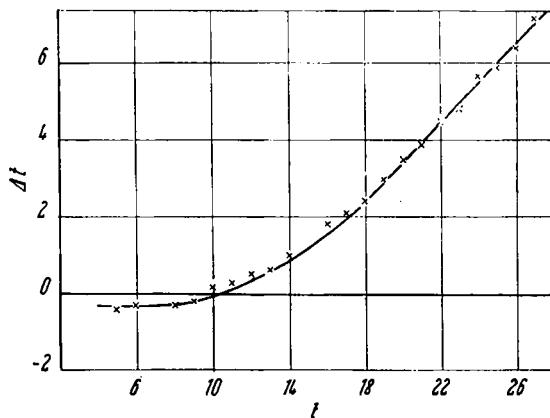
$$\int_0^x \frac{dx}{[k_2 \cdot x + k_3 d] (a - x)} = \int_0^t dt \quad (16)$$

$$\text{bzw. } t = \frac{2.303}{k_2 + k_3 \cdot d} \lg \frac{k_2 \cdot x + k_3 d}{(a - x) \cdot k_3 d} \quad (17)$$

Die unter Verwendung von $k_2 = 0.103$ und $k_3 = 0.282$ (aus Versuchsreihe I) berechneten Werte für t sind in Tafel 8 bzw. Abbild. 6 dargestellt worden. Δt gibt die Abweichung von dem beobachteten Wert wieder.

Tafel 8.

$t_{\text{exp.}}$	$t_{\text{ber.}}$	Δt	$t_{\text{exp.}}$	$t_{\text{ber.}}$	Δt
5	4.6	-0.4	18	20.4	2.4
6	5.7	-0.3	19	22.0	3.0
8	7.7	-0.3	20	23.5	3.5
9	8.8	-0.2	21	24.9	3.9
10	10.2	0.2	22	26.5	4.5
11	11.3	0.3	23	27.8	4.8
12	12.5	0.5	24	29.7	5.7
13	13.6	0.6	25	30.9	5.9
14	15.0	1.0	26	32.4	6.4
16	17.8	1.8	27	34.2	7.2
17	19.1	2.1			

Abbild. 6. Δt (Tafel 8) als Funktion von t .

Bis $t = 9$ stimmen die berechneten Werte für t befriedigend mit den beobachteten überein. Bei $t > 9$ ist eine deutliche Abweichung der berechneten Werte festzustellen. Diese Abweichung ist auf die Bildung des stärker katalytisch wirkenden $HgBr_2$ aus $Hg(Br) \cdot CN$ zurückzuführen. Entsprechend Gl. 9 ist die weitere Reaktion durch Gl.:

$$\frac{dx}{dt} = [k_2 (0.590 - x) + k_3 (x - 0.295 + 0.0907)] \cdot (a - x) \quad (18)$$

gegeben. Die Integration in den Grenzen $x = 0.295$ (entsprechend $t = 9$) und x ergibt:

$$\int_{0.295}^x \frac{dx}{[k_2(0.590-x) + k_3(x-0.204)](a-x)} = \int_9^t dt \quad (19)$$

$$\text{bzw. } t-9 = \frac{2.303}{0.182} \cdot \lg \frac{0.705 \cdot (u + v \cdot x)}{(u + v \cdot 0.295) (a-x)}, \quad (20)$$

$$\begin{aligned} \text{wenn } u &= k_2 \cdot 0.590 - k_3 \cdot 0.204 \\ v &= k_3 - k_2. \end{aligned}$$

Die nach Gl. 20 berechneten Werte für t sind in Tafel 9 angegeben.

Tafel 9.

$t_{\text{exp.}}$	10	11	12	13	14
$t_{\text{ber.}}$	10.3	11.4	12.5	13.3	14.5

Bei $t = 14$ beträgt $x = 0.538$, d. h. der erste Summand der eckigen Klammer in Gl. 18 ist für $t \geq 14$ gegenüber dem zweiten zu vernachlässigen. Man erhält dann folgende Gl.

$$\frac{dx}{dt} = k_3(x-0.204)(a-x). \quad (21)$$

Die Integration ergibt:

$$\int_{0.538}^x \frac{dx}{(x-0.204)(a-x)} = \int_{14}^t k_3 \cdot dt \quad (22)$$

$$\text{bzw. } k_3 = \frac{2.303}{(t-14) \cdot 0.796} \cdot \lg \frac{0.462(x-0.204)}{0.334(1-x)}. \quad (23)$$

Die Tafel 10 enthält die nach Gl. 23 berechneten k_3 -Werte. Der Mittelwert beträgt für $t = 17$ bis $t = 30$ 0.28 ± 0.01 . Dieser Wert stimmt mit dem nach Versuch I berechneten gut überein.

Tafel 10.

t	k_3	t	k_3
16	0.313	26	0.273
17	0.300	27	0.276
18	0.292	28	0.279
19	0.293	29	0.277
20	0.290	30	0.278
21	0.284	31	0.290
22	0.285	32	0.309
23	0.279	33	0.316
24	0.283	34	0.311
25	0.276	(35)	(0.355)

Bei Gl. 21 ist zu beachten, daß $(x-0.204)$ die Konzentration des HgBr_2 angibt, die nicht größer als $c + d$ ($= 0.575$) sein kann. Danach sind Gl. 21, 22 u.

23 nur bis $t = 19$ gültig; für $t > 19$ gelten diese Gleichungen nur näherungsweise. Der Grund hiefür liegt darin, daß der Wert 0.204 für $t > 9$ nicht genau gilt (s. Fußn. 3). Statt Gl. 18 wäre folgende Gl. anzunehmen:

$$\frac{dx}{dt} = [k_2 \cdot (2y - x) + k_3 (x - y + 0.0907)] (a - x). \quad (18a)$$

Dabei ist y eine Funktion von t . Da über y keine näheren Angaben gemacht werden können, wird der Berechnung die einfachere Gl. 18 bzw. 21 zugrunde gelegt.

c) Zusammenfassung.

Die in dieser Versuchsreihe behandelte Reaktion läßt sich durch folgende Gleichungen berechnen:

Tafel 11.

t	Gleichung
0 bis 9	$\frac{dx}{dt} = [k_2 \cdot x + k_3 \cdot d] (a - x)$
9 bis 14	$\frac{dx}{dt} = [k_2(0.590 - x) + k_3(x - 0.204)] (a - x)$
14 bis 30	$\frac{dx}{dt} = k_3 \cdot (x - 0.204) (a - x)$

94. Siegfried Petersen: Über neue Reaktionen von Sulfamiden.

[Aus dem Wissenschaftlichen Hauptlaboratorium der Farbenfabriken Bayer, Leverkusen.]

(Eingegangen am 19. Mai 1950.)

Verbindungen, welche Sulfamidgruppen tragen, reagieren in Form ihrer Alkalosalze leicht in wäßriger Lösung mit Isocyanaten, Senfölen und Diketen. Es werden dabei Sulfoharnstoffe, Sulfothioharnstoffe oder Acetoacetyl sulfamide erhalten. Diese Reaktionen werden bei den Sulfamiden organischer Sulfinsäuren, bei Sulfurylamid und einigen seiner Derivate durchgeführt.

Im Rahmen unserer Arbeiten über Isocyanate haben wir uns schon vor einiger Zeit mit der Umsetzung von Carbonamiden bzw. Sulfamiden mit Isocyanaten beschäftigt¹⁾. Sulfamide reagieren ohne weitere Zusätze im Schmelzfluß erst bei verhältnismäßig hohen Temperaturen mit Isocyanaten. Sie liefern dabei helle lösliche Harze, aus denen keine definierten Verbindungen isoliert werden können. Es wurde nun beobachtet, daß sich leicht einheitliche Produkte gewinnen lassen, wenn man in wäßrig-alkalischer Lösung arbeitet, wobei die Sulfamide als in Wasser lösliche Alkalosalze zur Reaktion kommen. Durch Verschiebung eines Wasserstoffatoms der Sulfamidgruppe werden Harnstoff-Abkömmlinge gewonnen, welche durch Sulfinsäurereste halbseitig acyliert sind. Die neuen Verbindungen liegen zunächst als Alkalosalze vor und können durch Ansäuern leicht in Freiheit gesetzt werden.

¹⁾ S. Petersen, A. 562, 214 [1949].