

FRIEDRICH ASINGER, GERHARD GEISELER und GERHARD MÜLLER¹⁾

Über die Abhängigkeit der Reaktionsfähigkeit funktioneller Gruppen
in Paraffinkohlenwasserstoffen von ihrer Stellung in der Molekel, XIII²⁾

Hydrolysegeschwindigkeiten der n-Octylacetate, -benzoate und -sulfate

Aus dem Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule Dresden
und der Organischen Abteilung der Leuna-Werke

(Eingegangen am 9. Juni 1960)

Herrn Prof. Dr. W. Treibs zum 70. Geburtstag gewidmet

Bei der alkalischen Hydrolyse der stellungsisomeren n-Octylacetate reagieren die 1-, 2-, 3- und 4-Verbindungen im Verhältnis 30:4:1.4:1. Bei den entsprechenden n-Octylbenzoaten wurde folgendes Verhältnis gefunden: 3.9:3.1:1:1. Die sekundären Octylsulfate werden in saurem Medium praktisch gleich schnell hydrolysiert, während das primäre Isomere nur halb so schnell reagiert.

In verschiedenen Arbeiten haben wir bisher dargetan, daß die Reaktionsfähigkeit funktioneller Gruppen in höhermolekularen Paraffinkohlenwasserstoffen von deren Stellung abhängig ist. Dies gilt insbesondere für die Hydrolyse der Sulfochloride³⁾ sowie der Carbonsäurechloride⁴⁾, für die Oxydation von Nitroparaffinen zu den entsprechenden Carbonylverbindungen⁵⁾, für die Umsetzungen der Carbonylgruppe mit Carbonylreagenzien⁶⁾ und für die Aminolyse von Alkylhalogeniden⁷⁾.

In allen bisher untersuchten Fällen reagiert, allerdings graduell oft sehr unterschiedlich, die primär gebundene funktionelle Gruppe am raschesten. Stets waren die sekundären Verbindungen mit Stellung der funktionellen Gruppe am C-Atom 2 am reaktionsfreudigsten.

Ein Teil dieser Erkenntnisse trug wesentlich zur Klärung des Substitutionsproblems an höhermolekularen Paraffinkohlenwasserstoffen bei⁸⁾.

Schließlich konnte die Kenntnis des unterschiedlichen Reaktionsverhaltens funktioneller Gruppen je nach Stellung in der Molekel zur präparativen Trennung bzw. analytischen Bestimmung bei der Sulfochlorierung, Nitrierung, Halogenierung usw. anfallender Isomerenmische ausgenutzt werden⁹⁾.

1) Diplomarb. Techn. Hochschule Dresden 1959.

2) XII. Mitteil.: F. ASINGER, G. GEISELER und K. SCHMIEDEL, Chem. Ber. **92**, 3085 [1959].

3) Vgl. F. ASINGER, G. GEISELER und H. ECKOLDT, Chem. Ber. **89**, 1233 [1956].

4) G. GEISELER und F. ASINGER, Chem. Ber. **89**, 2773 [1956].

5) F. ASINGER, G. GEISELER und M. HOPPE, Chem. Ber. **90**, 114 [1957].

6) F. ASINGER, G. GEISELER und P. LAUE, Chem. Ber. **90**, 485 [1957].

7) G. GEISELER und F. ASINGER, Chem. Ber. **90**, 1786 [1957].

8) Vgl. z. B. I. c.2.5,6); ferner G. GEISELER und F. ASINGER, Chem. Ber. **90**, 1790 [1957]; F. ASINGER, G. GEISELER und W. D. WIRTH, ebenda **90**, 1987 [1957]; F. ASINGER, G. GEISELER und H. J. SCHULTZE, ebenda **92**, 347 [1959]; G. GEISELER, F. ASINGER und H. WIEN, ebenda **92**, 958 [1959].

9) Vgl. I. c.2.3,7); ferner G. GEISELER und F. ASINGER, Chem. Ber. **90**, 1790 [1957].

MESSUNG DER HYDROLYSENGESCHWINDIGKEITEN

Die Hydrolyse der Octylacetate wurde in 60-proz. Dioxan mit äquimolaren Mengen Kalilauge bei fünf verschiedenen Temperaturen vorgenommen. Sie folgt streng dem Zeitgesetz der 2. Ordnung (s. Abbild. 1).

Aus der Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten wurden die *ARRHENIUS*-Parameter *E* und $\log_{10} A$ graphisch ermittelt (s. Abbild. 2, Tab. 1). Die Konstanten für 25° und die zugehörigen Halbwertszeiten wurden ebenfalls aufgenommen.

Die aus Tab. 1 ersichtliche successive Abnahme der Hydrolysegeschwindigkeit von der Octyl-(1)- bis zur Octyl-(4)-Verbindung wird durch Änderungen der Aktivierungsenergie und der Frequenzzahl verursacht. Da letztere auffallend niedrig liegen, muß geschlossen werden, daß der Lösungsmiteleinfluß eine wesentliche Rolle spielt.

Die Hydrolyse der n-Octylbenzoate mit Kalilauge erfolgte in 97-proz. Äthanol, da 60-proz. Dioxan nicht genügend löste. Sie wurde bei vier verschiedenen Temperaturen gemessen (Tab. 2).

Tab. 1. Alkalische Hydrolyse der stellungsisomeren n-Octylacetate

-acetat	$k_{25} \cdot 10^4$ (l mol ⁻¹ sec ⁻¹)	Halbwertszeit (min)	<i>E</i> (kcal/Mol)	$\log_{10} A$
Octyl-(1)-	128	13.2	11.6	6.54
Octyl-(2)-	17.7	94.3	11.7	5.97
Octyl-(3)-	5.92	280	11.9	5.64
Octyl-(4)-	4.30	388	12.8	6.23

Tab. 2. Alkalische Hydrolyse der stellungsisomeren n-Octylbenzoate

-benzoat	$k_{50} \cdot 10^4$ (l mol ⁻¹ sec ⁻¹)	Halbwertszeit (min)	<i>E</i> (kcal/Mol)	$\log_{10} A$
Octyl-(1)-	249	60.6	20.7	11.41
Octyl-(2)-	201	82.6	20.3	11.00
Octyl-(3)-	69.0	242	20.3	10.59
Octyl-(4)-	64.3	259	20.3	10.54

Auffälligerweise besteht zwischen dem Octyl-(1)-benzoat und dem Octyl-(2)-benzoat kein sehr wesentlicher Unterschied in der Hydrolysegeschwindigkeit, eine Tatsache, die bei den zahlreichen von uns bisher untersuchten Fällen noch nicht beobachtet wurde.

Deutlicher unterscheiden sich dagegen die Hydrolysegeschwindigkeiten dieser beiden Benzoate von denjenigen des Octyl-(3)- bzw. -(4)-benzoats, die untereinander wieder etwa gleich schnell reagieren. Aktivierungsenergien und Frequenzwerte liegen bei den Octylbenzoaten bedeutend höher als bei den Acetaten. Während die ersteren bei allen Isomeren konstant bleiben, nimmt die Frequenzzahl feststellbar ab.

Die Hydrolyse der n-Octylsulfate wurde im sauren Milieu vorgenommen, da die Sulfate im alkalischen Medium sehr beständig sind und zur Umsetzung höhere Temperaturen erfordern, bei denen besonders bei den sek. Isomeren Olefinbildung eintreten kann.

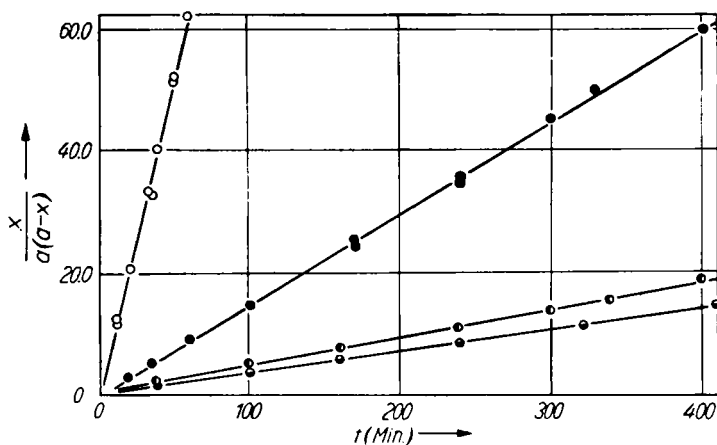


Abbildung 1. Alkalische Hydrolyse der stellungsisomeren n-Octylacetate bei 30°:

○ —○ Octyl-(1)-, ● —● Octyl-(2)-, ◐ —◐ Octyl-(3)-, ◑ —◑ Octyl-(4)-acetat

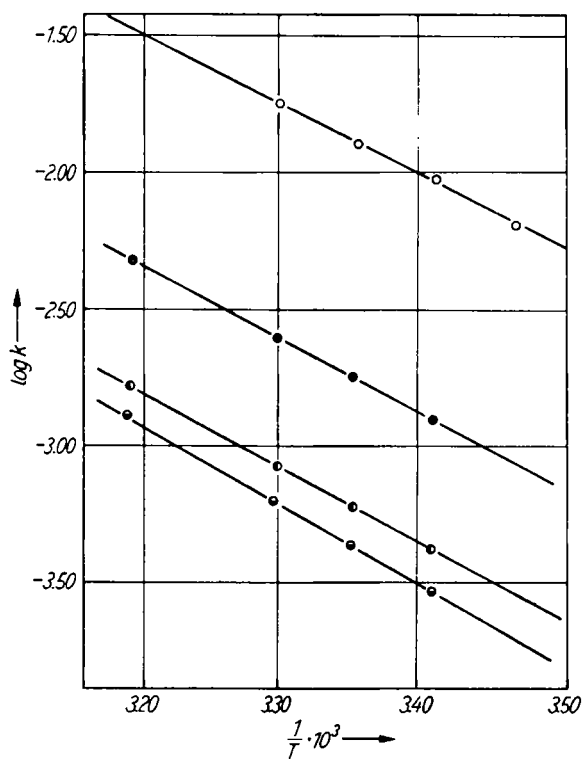


Abbildung 2. Temperaturabhängigkeit der Hydrolysegeschwindigkeitskonstanten der vier isomeren Octylacetate:

○ —○ Octyl-(1)-, ● —● Octyl-(2)-, ◐ —◐ Octyl-(3)-, ◑ —◑ Octyl-(4)-acetat

Als Lösungsmittel diente 60-proz. Dioxan, dem jeweils soviel Schwefelsäure zugesetzt war, daß aus dem Natriumsalz die betreffende Octylschwefelsäure gerade freigemacht wurde. Infolge des hohen Wasserüberschusses verlief die Reaktion nach der 1. Ordnung. Die bereits bei 60° meßbare Reaktion wurde durch Messung der freigesetzten Schwefelsäure verfolgt. Die Messungen erstrecken sich auf vier verschiedene Temperaturen. Gemäß Tab. 3 werden die sekundären Alkylsulfate praktisch mit gleicher Geschwindigkeit hydrolysiert. Das prim. Octylsulfat dagegen reagiert nur etwa halb so schnell. Hier liegt im Rahmen unserer bisherigen Versuche erstmals der Fall vor, daß ein primäres Substitutionsprodukt langsamer reagiert als ein sekundäres. Allerdings findet im vorliegenden Fall keine Ablösung der funktionellen Gruppe vom C-Atom der Ketten sondern vom Sauerstoff statt, weshalb hier etwas andere Verhältnisse herrschen. Die *ARRHENIUS*-Parameter sind wider Erwarten hoch.

Tab. 3. Saure Hydrolyse der stellungsisomeren *n*-Octylsulfate

-sulfat	$k_{60} \cdot 10^5$ (sec ⁻¹)	Halbwertszeit (min)	<i>E</i> (kcal/Mol)	log ₁₀ <i>A</i>
Octyl-(1)-	0.66	1750	34.1	17.24
Octyl-(2)-	1.41	820	32.4	16.52
Octyl-(3)-	1.38	837	34.6	17.88
Octyl-(4)-	1.72	672	33.9	17.13

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

n-Octanole

Octanol-(1) und -(2) waren Handelspräparate und wurden durch Rektifikation gereinigt, Octanol-(3) erhielten wir durch Umsetzung von Propionaldehyd mit *n*-Amylmagnesiumbromid¹⁰⁾. Tabelle 4 gibt die physikalischen Eigenschaften der von uns verwendeten *n*-Octanole und die Schmelzpunkte ihrer 3,5-Dinitrobenzoate wieder.

Tab. 4. Physikalische Eigenschaften der stellungsisomeren *n*-Octanole

	Octanol-(1)	Octanol-(2)	Octanol-(3)	Octanol-(4)
Sdp. 760°C	195–196	177–178	175–178	174–176
n_D^{20}	1.4320	1.4280	1.4280	1.4277
Schmp. °C	–16	–30	–32	–39
Schmp. des 3,5-Dinitrobenzoates °C	59.5	32.5	70	53

n-Octylacetate

Die *n*-Octylacetate wurden nach der Methode von A. SPASSOW¹¹⁾ durch Umsetzung der Alkohole mit Acetylchlorid in Gegenwart von Magnesiumpulver hergestellt und durch Rektifikation i. Vak. gereinigt.

104 g Octanol (0.8 Mol), gelöst in 125 ccm Äther, wurden mit 25 g (1 Mol) Magnesiumpulver versetzt und dazu unter Rühren 90 g (1.15 Mol) Acetylchlorid, gelöst in 120 ccm Äther, innerhalb von 2 Stdn. langsam zugegeben. Hierauf wurde noch 2 Stdn. auf dem Wasserbad unter Rückfluß gekocht, sodann auf Eis gegossen, mit 10-proz. Schwefelsäure angesäuert, die

¹⁰⁾ Vgl. G. L. DOROUGH und Mitarbb., J. Amer. chem. Soc. **63**, 3100 [1941]; Y. R. NAVES, Helv. chim. Acta **26**, 2000 [1943]; F. ASINGER, G. GEISELER und P. LAUE, Chem. Ber. **90**, 493 [1957]; N. L. DRAKE und C. B. COOKE, Org. SYNTHESIS, Coll. Vol. 2, S. 406, New York 1950.

¹¹⁾ Ber. deutsch. chem. Ges. **75**, 779 [1942].

äther. Schicht mehrmals mit Wasser gewaschen und mit Na_2SO_4 getrocknet. Der Ester wurde i. Vak. rektifiziert (vgl. Tab. 5).

Tab. 5. Physikalische Eigenschaften der stellungsisomeren n-Octylacetate

-acetat	Sdp. °C/Torr	n_D^{20}	VZ (ber. 325.7)
Octyl-(1)-	92—93/15	1.4220	325.2
Octyl-(2)-	82/14	1.4170	325.3
Octyl-(3)-	77/14	1.4169	325.1
Octyl-(4)-	82—83/18	1.4170	325.3
n-Octylacetate: $\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}_2$ (172.2)			
	Ber. C 69.75 H 11.69		
Octyl-(1)-acetat	Gef. C 69.72 H 11.61		
Octyl-(2)-acetat	Gef. C 69.96 H 11.84		
Octyl-(3)-acetat	Gef. C 69.92 H 11.72		
Octyl-(4)-acetat	Gef. C 69.72 H 11.66		

Die Octylacetate sind wohlriechende Flüssigkeiten, deren Geruch sich mit der Stellung der Acetatgruppe ändert.

n-Octylbenzoate

Die n-Octylbenzoate wurden durch Erhitzen der n-Octanole mit Benzoylchlorid auf 200° hergestellt¹²⁾ und durch Rektifikation i. Vak. gereinigt.

40 g Octanol wurden mit 45 g Benzoylchlorid vermischt und 2—3 Stdn. auf 200° erhitzt. Hierauf wurde mit dem doppelten Vol. Äther verdünnt, mehrmals mit 8-proz. Natronlauge und hernach mit Wasser gewaschen, mit Na_2SO_4 getrocknet und i. Vak. rektifiziert (vgl. Tab. 6).

Tab. 6. Physikalische Eigenschaften der stellungsisomeren n-Octylbenzoate

-benzoat	Sdp. ₁₄ °C	n_D^{20}	VZ. (ber. 239.7)
Octyl-(1)-	177	1.4925	239.8
Octyl-(2)-	165	1.4888	240.2
Octyl-(3)-	161	1.4893	240.2
Octyl-(4)-	158	1.4896	240.4
n-Octylbenzoate: $\text{C}_{15}\text{H}_{22}\text{O}_2$ (234.2)			
	Ber. C 76.94 H 9.47		
Octyl-(1)-benzoat	Gef. C 76.82 H 9.58		
Octyl-(2)-benzoat	Gef. C 76.90 H 9.78		
Octyl-(3)-benzoat	Gef. C 76.93 H 9.72		
Octyl-(4)-benzoat	Gef. C 77.16 H 9.57		

Die Octylbenzoate sind farblose, geruchlose Flüssigkeiten.

n-Octylsulfate

52 g Octanol-(1) wurden bei —40° unter Rühren in eine Lösung von 52 g Chlorsulfonsäure in 280 ccm Äther eingetragen. Nach 1 Stde. wurde das Reaktionsgemisch in die berechnete Menge eiskalte 15-proz. Natronlauge eingerührt, der Äther abgetrennt und die wäßrige Schicht bei 45° i. Vak. eingedampft und getrocknet. Der Rückstand wurde mit 200 ccm Dimethylformamid auf 40° erwärmt, von den anorganischen Salzen filtriert und das Filtrat bei Raumtemperatur mit 600 ccm Äther versetzt. Der farblose, schuppige Niederschlag wurde mit Äther gewaschen. Ausb. 67 g (72% d. Th.). Schmp. 192—195° (Zers.).

¹²⁾ Vgl. W. PERKIN, J. chem. Soc. [London] **69**, 1175 [1896].

Octyl-(2)-sulfat wurde auf die gleiche Weise erhalten. Ausb. 70.5% d. Th. Schmp. 148°. Bei weiterem Erhitzen erstarrte die Schmelze bei etwa 160° und schmolz dann bei 186–187° endgültig. Die Herstellung von *Octyl-(3)-sulfat* war analog. Die Reinigung von anorganischen Salzen geschah durch Verrühren mit absol. Äthanol bei 0° und Filtration.

Nach Abdestillieren des Alkohols i. Vak. wurde der Rückstand zur Entfernung von Octanol bei –50° mit absol. Äther gewaschen. Ausb. 53% d. Th. eines äußerst hygroskopischen Pulvers vom Schmp. 122°. Die Schmelze erstarrte bei weiterem Erhitzen und schmolz schließlich bei 184° (unter langsamer Zers.).

Octyl-(4)-sulfat, entsprechend hergestellt wie die anderen Sulfate, wurde von den anorganischen Salzen durch Extraktion mit Aceton in einer Soxhlet-Apparatur getrennt und nach dem Abdestillieren des Acetons in Form eines äußerst hygroskopischen, feinschuppigen Pulvers erhalten. Nach Waschen mit eiskaltem Äther war es analysenrein. Ausb. 73% d. Th. Schmp. 118°. Auch hier erstarrte die Schmelze beim weiteren Erhitzen wieder, endgültiger Schmp. 184° (bei langsamer Zers.).

n-Octylsulfate: $C_8H_{17}O_4SNa$ (232.2)	Ber. C 41.40 H 7.37 S 13.78 Na 9.90
Octyl-(1)-sulfat	Gef. C 41.33 H 7.35 S 13.82 Na 9.88
Octyl-(2)-sulfat	Gef. C 41.37 H 7.36 S 13.74 Na 9.92
Octyl-(3)-sulfat	Gef. C 40.42 H 7.37 S 13.32 Na 9.94
Octyl-(4)-sulfat	Gef. C 41.00 H 7.31 S 13.77 Na 10.00

Messungen der Reaktionsgeschwindigkeiten

Als Lösungsmittel dienten bei der Hydrolyse der Acetate und Sulfate 60-proz. Dioxan, im Fall der Benzoate 97-proz. Äthanol.

Tab. 7. RG -Konstanten ($10^5 \cdot k_2/\text{sec}$) der Hydrolyse der stellungsisomeren n-Octylacetate, -benzoate und -sulfate bei verschiedenen Temperaturen

Temp. °C	Octyl-(1)-	Octyl-(2)-	Octyl-(3)-	Octyl-(4)-
-acetat				
15	662	—	—	—
20	968	127	41.5	28.9
25	1280	177	59	43
30	1806	246	81.5	61
40	—	485	163	126.7
-benzoat				
45	165	114	48.3	40
50	249	201	69.0	64.3
55	430	309	118	106
60	707	452	201	170
-sulfat				
60	0.66	1.4	1.38	1.72
65	1.34	2.8	2.65	3.04
70	2.88	5.98	6.12	6.4
75	5.9	12.1	13.7	14.7

Acetate: In einen als Reaktionsgefäß dienenden Meßkolben von 100 ccm wurden 0.01 Mol (1.72 g) Octylacetat eingewogen, mit 60 ccm Dioxan versetzt, hierzu 20 ccm 0.5 *n* KOH sowie 16 ccm Wasser gegeben und mit Dioxan bis zur Marke aufgefüllt. Nach etwa 10 Min. Verweilzeit des Gefäßes im Thermostaten wurde die erste Probe von 10 ccm ($t = 0$) entnommen. Die Titration erfolgte mit Phenolphthalein als Indikator.

Benzoate: In einen 50-ccm-Erlenmeyer-Kolben wurden 0.01 Mol (2.34 g) Octylbenzoat eingewogen, mit 40 ccm absol. Äthanol versetzt und auf Reaktionstemperatur gebracht. Gleichzeitig erwärmte man in einem 100-ccm-Meßkolben, der als Reaktionsgefäß diente, 50 ccm 0.2 *n* äthanol. KOH (95% Äthanol) auf Reaktionstemperatur. Hierauf wurde die Benzoatlösung in den Meßkolben übergeführt und mit absol. Äthanol bis zur Marke aufgefüllt. Nach etwa 10 Min. wurde die erste Probe entnommen ($t = 0$). Die Titration geschah wieder mit Phenolphthalein als Indikator.

Octylsulfate: In einen 100-ccm-Meßkolben, der als Reaktionsgefäß diente, wurden 20 ccm 0.5 *n* H₂SO₄ und 60 ccm Dioxan gegeben und die Mischung auf Reaktionstemperatur gebracht. Gleichzeitig wurde dest. Wasser auf die gleiche Temperatur gebracht. In einen kleinen Erlenmeyer-Kolben wurden 2.322 g (0.01 Mol) Natrium-octylsulfat eingewogen, in 8 ccm Wasser gelöst und ebenfalls im Thermostaten vortemperiert. Die vorerwärmten Lösungen wurden nun zusammengegossen, der Erlenmeyer-Kolben 2–3 mal mit vortemperiertem dest. Wasser ausgespült und der Meßkolben aufgefüllt. Je 10 ccm der Probe ließ man nach geeigneten Zeitabständen in 20–25 ccm kaltes Wasser einlaufen und titrierte mit Phenolphthalein als Indikator. Tabelle 7 enthält sämtliche *RG*-Konstanten der Hydrolyse der einzelnen Octanderivate bei verschiedenen Temperaturen.

GÜNTHER DREFAHL und DIETER MARTIN

Aminoalkohole, XII¹⁾

Darstellung und Stereochemie von Aminoalkoholen, abgeleitet vom 1.2.3.4.9.10.11.12-Octahydro-phenanthren

Aus dem Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität Jena

(Eingegangen am 14. Juni 1960)

Herrn Professor Dr. W. Treibs zum 70. Geburtstag gewidmet

Die Darstellung der 9.10-Aminoalkohole des *cis*- und *trans*-1.2.3.4.9.10.11.12-Octahydro-phenanthrens durch stereoselektive Reaktion wird beschrieben. Mit Hilfe der Acylwanderung und der Komplexbildung mit Kobalt(II)-chlorid erfolgt die konfigulative Zuordnung. Durch IR-Spektren und Dipolmomentbestimmung werden Rückschlüsse auf die Konstellation der funktionellen Gruppen und des zugrundeliegenden Ringsystems gezogen.

Der sterische Bau des Tetralinsystems ist neuerdings eingehend untersucht worden. Durch die mit dem aromatischen Kern koplanare Anordnung der Kohlenstoffatome 1 und 4 ergeben sich Veränderungen der geometrischen Anordnung von Substituenten in diesen Stellungen gegenüber dem Cyclohexan. Derartige Substituenten werden als „quasi“-axial (*a'*) bzw. -äquatorial (*e'*) bezeichnet. *trans*-1.2-Disubstituierte Tetralinderivate zeigen in der *ee'*-Konstellation auf Grund des verzerrten Ringes eine Ver-

¹⁾ XI. Mitteil.: G. DREFAHL und H. ZIMMERMANN, Chem. Ber. **93**, 1809 [1960].