

halten¹⁾. Die Alkylierung geschah mit Jodäthyl und alkoholischem Kali. Schmelzpunkt des Diäthyläthers 85°.

0.1573 g Sbst.: 0.3272 g CO₂, 0.0870 g H₂O. — 0.1785 g Sbst.: 11.1 ccm N (22°, 739 mm).

C₁₀H₁₃O₄N. Ber. C 56.87, H 6.16, N 6.63.
Gef. » 56.73, » 6.20, » 6.84.

Stuttgart, Technische Hochschule.

444. Hans Euler: Ueber die Reaction zwischen Silbernitrat und organischen Halogenverbindungen.

[Aus dem chemischen Laboratorium der Hochschule Stockholm.]

(Eingegangen am 14. Juli 1906.)

Im Folgenden werden zunächst Versuche über die Reaktionsgeschwindigkeit zwischen Monochloressigsäure und Silbernitrat mitgetheilt, welche angestellt wurden, um einen Einblick in den Mechanismus der Reaction



zu gewinnen. Zu diesem Zweck war es auch nothwendig, das That-sachenmaterial hinsichtlich der Reaction



zu ergänzen, und ferner wurden einige vergleichende Versuche über die Reaction zwischen Bromäthyl und Silbernitrat ausgeführt.

Reactionen zwischen organischen Halogenverbindungen und einerseits Silbernitrat, andererseits Alkalien sind schon mehrfach studirt worden.

Hier ist zunächst die von Schwab bearbeitete Einwirkung von Natronlauge auf Monochloressigsäure zu nennen, das Beispiel, an dem bekanntlich van't Hoff die Reactionen zweiter Ordnung behandelt hat²⁾. Die späteren Untersuchungen sind entweder angestellt worden, um constitutive Einflüsse auf die Reaktionsfähigkeit des Halogens im organischen Molekül zu ermitteln — ich erinnere an die Arbeit von J. Wislicenus³⁾, Hecht, Conrad und Brückner⁴⁾, Mejer Wildermann⁵⁾, Lengfeld (Amer. chem. Journ. 11, 40), Brussoff u. A. oder in Rücksicht auf die Frage, welche Zwischenzustände die beteiligten Körper durchlaufen; ausserordentlich anregend haben hier die Hypothesen von

¹⁾ Giorgio Erero, Gazz. chimica 15, 261.

²⁾ Etudes de Dynamiques chimiques, Amst. 1884, S. 19 ff.

³⁾ Ann. d. Chem. 212, 239 [1882].

⁴⁾ Zeitschr. f. physikal. Chem. 4, 273 [1899].

⁵⁾ Zeitschr. f. physikal. Chem. 8, 661 [1891].

Nef gewirkt, an die sich Experimentaluntersuchungen von Lobry de Bruyn und Steger¹⁾, sowie von Burke und Donnan²⁾ anschliessen.

Aus den erstgenannten Arbeiten haben sich stöchiometrische Regelmässigkeiten ergeben, dagegen haben die Bemühungen, die einzelnen Phasen der Reaction aufzuklären, bis jetzt zu keinem endgültigen Ergebnisse geführt.

Die meisten der genannten Arbeiten beziehen sich auf alkoholische Lösungen. Indessen ist über chemische Gleichgewichte in diesem Lösungsmittel immer noch wenig bekannt, und so waren die Daten zu unvollkommen, um zu sehen, inwieweit z. B. die elektrolytische Dissociationstheorie die Beschreibung obiger Reactionen vereinfachen kann.

Ich habe deswegen zunächst mit wässrigen Lösungen gearbeitet, wo allerdings die Auswahl der organischen Chlorverbindungen durch die Löslichkeit recht beschränkt ist. Die Chlor- und Brom-Essigsäure sind ein auch in dieser Hinsicht geeignetes Material. Dann zeigte sich bei der Untersuchung derselben, dass die Art und die Geschwindigkeit der Reaction nur sehr unwesentlich geändert werden, wenn anstatt Wasser 45-procentiger Aethylalkohol das Lösungsmittel bildet. Dadurch wurde es nicht nur möglich, die Einwirkung von Silbernitrat auf Monochloressigsäureäthylester mit derjenigen auf die Säure zusammen zu bringen, sondern auch die Reaction von Natronlauge und von Silbernitrat mit Aethylbromid zum Vergleich heranzuziehen.

Versuchsanordnung: Das Reaktionsgemisch wurde in 5–6 Kölbchen gleichzeitig im Thermostaten hergestellt. Nach bestimmter Zeit wurde der Inhalt einer Flasche plötzlich in Eis abgekühlt und sofort im Gooch-Tiegel vom ausgefällten Chlorsilber abfiltrirt. Letzteres wurde getrocknet und gewogen. Die folgenden Beispiele geben einen Einblick in den zeitlichen Verlauf der Reaction:

Tabelle 1.

Lösungsmittel: Wasser.

Lösungsmittel: 45-proc. Aethylalkohol.

Reaktionsgemisch hergestellt aus	Minuten	Ag Cl g	$K = \frac{1}{t} \frac{x}{(a-x)a}$	Reaktionsgemisch hergestellt aus	Minuten	Ag Cl g	$K = \frac{1}{t} \frac{x}{(a-x)a}$
20 ccm 0.5-n. Chloressigs. 20 ccm 0.5-n. Silbernitrat	80	0.0490	0.00181	20 ccm 0.5-n. Chloressigs. 20 ccm 0.5-n. Silbernitrat	65	0.0408	0.00180
	120	0.0734	0.00180		96	0.0585	0.00177
	180	0.1059	0.00177		125	0.0740	0.00174
	240	0.1370	0.00177		180	0.1072	0.00180
	300	0.1641	0.00173		300	0.1630	0.00172

¹⁾ Journ. chem. Soc. 85, 555 [1904].

²⁾ Rec. Trav. chim. des Pays-Bas 18, 41, 311.

Wie ersichtlich, sinken die K-Werthe etwas, wenn auch nicht bedeutend, mit der Zeit. Der gleiche Gang wurde bei allen Versuchen beobachtet und dürfte hauptsächlich durch einen secundären Effect bewirkt sein. Ein Theil des Rückganges der Constanten ist jedenfalls der während der Reaction gebildeten Salpetersäure zuzuschreiben, wie ein Versuch beweist, bei welchem diese Säure von vorn herein zugesetzt wurde.

Tabelle 2.

Concentration	1000 K (80°)	Concentration	1000 K (80°)
0.25-n. Chloressigsäure . .	} 1.80	0.25-n. Chloressigsäure . .	} 0.90
0.25-n. Silbernitrat . .		0.25-n. Silbernitrat . .	
		0.50-n. Salpetersäure . .	

Die Reaktionsgeschwindigkeit wird also durch 0.50-n. Salpetersäure um 100 pCt. verringert.

Dass die Reaction zwischen Monochloressigsäure und Silbernitrat jedenfalls eine bimolekulare ist, zeigt folgende Versuchsserie, in welcher die Anfangsconcentrationen variiert wurden. Die angegebenen Constanten sind Mittelwerthe.

Tabelle 3.

Concentrationen im Reaktionsgemisch		1000 K (80°)	
Chloressigsäure	Silbernitrat	Wasser	45-proc. Alkohol
0.50	0.50	1.72	—
0.25	0.50	1.79	—
0.50	0.25	1.75	—
0.25	0.25	1.80	1.80
0.125	0.25	1.82	—
0.25	0.125	—	1.77
0.20	0.20	1.80	1.80

Es sind also die nach der van't Hoff'schen Formel $K = \frac{1}{(a-b)t}$ $\ln \frac{(a-x)b}{(b-x)a}$ berechneten Constanten ein Maass für die Geschwindigkeit des Vorgangs.

Der Temperaturcoefficient der Reaction ist ziemlich gross: Es beträgt:

bei	65°	70°	80°
1000 K	0.45	0.70	1.80

Hieraus ergibt sich A der Arrhenius'schen Temperaturformel zu 11020.

Lösungsmittel. Wie bereits erwähnt und aus Tab. 3 ersichtlich, bleiben Verlauf und Geschwindigkeit der Reaction gleich, wenn man

an Stelle von Wasser 45-procentigen Alkohol als Lösungsmittel anwendet. Dies ist auffallend, da in solchem Alkohol die Dissociationsverhältnisse erheblich andere sind als in Wasser. In diesem Lösungsmittel wurde Chloressigsäureäthylester untersucht. Auf diesen Ester wirkt Silbernitrat langsamer ein als auf die freie Säure. Ein Versuch ergab bei 85° $1000 K = 1.4$, woraus sich mit Annahme des obigen für Chloressigsäure gültigen Temperaturcoefficienten $1000 K (80^{\circ})$ zu 0.9 berechnet.

Wird also einerseits die Reactionsgeschwindigkeit bedeutend vermindert, wenn die Dissociation der Monochloressigsäure zurückgedrängt oder aufgehoben wird, so steigt andererseits die Geschwindigkeitsconstante, wenn die Concentration der Chloressigsäure-Ionen vergrößert wird, wenn also Silbernitrat nicht mit der freien Säure, sondern z. B. mit ihrem Natriumsalz reagirt. Es wurde gefunden:

Tabelle 4.

Concentration	1000 K	Concentration	1000 K	Temp.
{ 0.25-n. chloressigs. Natrium 0.25-n. Silbernitrat . . . }	1.7	0.65-n. Chloressigs. 0.25-n. Silbernitrat »	0.45	65 ^o
	10			1.80

Auffallend gross ist der Temperaturcoefficient dieser Reaction; da sie nach der Gleichung: $CH_2Cl.COONa + AgNO_3 + H_2O = CH_2(OH).COONa + AgCl + HNO_3$ verläuft, wurden auch die obigen Constanten nach der bimolekularen Formel ausgerechnet.

Ersetzt man Silbernitrat durch Natriumnitrat, so geht die Bildung von Glykolsäure sehr viel langsamer vor sich; die Geschwindigkeitsconstante ist von derselben Grössenordnung wie bei der Reaction mit reinem Wasser. Für letztere beträgt sie nach Schwab $1000 K = 0.0222 (80^{\circ})$.

Schwab hat bereits Versuche über die Reaction $CH_2Cl.COONa + NaOH = CH_2(OH).COONa + NaCl$ angestellt¹⁾. Ich habe einige dieser Versuche wiederholt und kann Schwab's Resultate im wesentlichen bestätigen²⁾.

Concentration	1000 K	Temp.
0.100 chloressigs. Natrium 0.100 Natronlauge . . .	25.0	80 ^o
		65 ^o

¹⁾ van't Hoff, Etudes, S. 26 und 113.

²⁾ Bei den höheren Temperaturen sind vielleicht Schwab's K-Werthe zu gross.

Der Coefficient A der Arrhenius'schen Temperaturformel beträgt nach obigen Werthen 11300, während Arrhenius selbst aus Schwab's Zahlen 13060 berechnet hat.

Dass die Reaction mit chloressigsäurem Natrium und Natronlauge durch Natriumchlorid beschleunigt wird, hat ebenfalls Schwab bereits gefunden. Ich theile folgenden eigenen Versuch mit.

Concentration	Tab. 5	1000 K	Temp.
0.10 chloressigs. Natrium	ohne mit 0.50 NaCl	6.0	65°
0.10 Natronlauge . . .		8.5	

van't Hoff giebt an, dass ein 0.6-norm.-Kochsalz-Zusatz die Geschwindigkeit um etwa 40 pCt. erhöht.

Bromessigsäure reagirt, wie Bromverbindungen überhaupt, sowohl mit Silbernitrat als mit Natronlauge rascher, als die entsprechende Chlorverbindung.

Tabelle 6.

Concentrationen	1000 K	Concentrationen	1000 K
0.25-n. Bromessigsäure . .	42	0.10-n. bromessigs. Natrium	195
0.25-n. Silbernitrat . . .		0.10-n. Natronlauge . .	
0.25-n. Chloressigsäure . .	0.45	0.10-n. Chloressigsäure . .	6.0
0.25-n. Silbernitrat . . .		0.10-n. Natronlauge . .	

Indessen ist das Verhältniss der Reactionsgeschwindigkeiten von Brom- und Chlor-Essigsäure einerseits mit Silbernitrat, andererseits mit Natronlauge nicht dasselbe.

Noch auffallender ist ein Vergleich mit den entsprechenden Reactionen: $C_2H_5Br + AgNO_3$ und $C_2H_5Br + NaOH$ in 45-proc. Alkohol.

Concentration	1000 K	Concentration	1000 K	Temp.
0.25-n. Bromäthyl . .	} 85	0.10-n. Bromäthyl	} 6.5	35°
0.25-n. Silbernitrat . .		0.10-n. Natronlauge		

Im Gegensatz zur Glykolsäurebildung aus Bromessigsäure verläuft die Alkoholbildung aus Bromäthyl schneller durch Mitwirkung von Silbernitrat als durch Alkali.

Diese Ergebnisse sind jetzt in Hinsicht auf den Reactionsmechanismus zu discutiren.

In neuerer Zeit hat eine grössere Zahl von Forschern auf diesem Gebiet sich bemüht nachzuweisen, dass die erste Phase der Reaction

zwischen Halogenalkyl und Silbernitrat bzw. Natronlauge oder Natriumalkoholat in einer Dissociation besteht, und zwar einer elektrolytischen (Lobry de Bruyn, Steger u. A.) oder in einer nicht elektrolytischen (Nef). Ich verweise hier noch auf die sachgemässe Discussion von Burke und Donnan¹⁾.

Nach Steger verläuft die Reaction zwischen Aethyljodid und Natriumalkohol durch Vermittlung der Ionen $C_2H_5^+$ und J^- , sowie $C_2H_5O^-$ und Na^+ . Die Hypothese einer primären elektrolytischen Dissociation kann bei consequenter Durchführung der Grundannahme so definiert werden: »Die elektrolytische Dissociation des Halogenalkyls ist derjenige Vorgang der Gesamtreaction, welcher messbare Zeit erfordert und die Geschwindigkeit der Gesamtreaction bestimmt. Die Dissociation des Wassers ist ja im Verhältniss zu der des Halogenalkyls gross, und sein Dissociationsgleichgewicht wird sich stets relativ schnell herstellen. Die Synthese aus den einmal gebildeten Ionen verläuft unmessbar oder jedenfalls relativ sehr schnell.«

Gegen diese Annahme kann geltend gemacht werden:

1. Dass dann z. B. die Reaction zwischen Bromäthyl und Silbernitrat nicht bimolekular, sondern vollkommen oder nahezu monomolekular verlaufen müsste, da ja der zeiterfordernde Vorgang in der monomolekularen Reaction $C_2H_5Br \rightarrow C_2H_5^+ + Br^-$ besteht.

2. Es wäre dann wahrscheinlich, dass die Reactionsconstante Chloressigsäure-Silbernitrat (K_{Cbl-S}) sich zu derjenigen Chloracetat-Natronlauge (K_{Chl-Na}) verhält wie die Constante Bromessigsäure-Silbernitrat (K_{Br-S}) zu Bromessigsäure-Natronlauge (K_{Br-Na}). Dies ist aber nicht der Fall.

Nach Tab. 6 ist $K_{Cbl:Na} : K_{Chl:S} = 13.3$, dagegen $K_{Br:Na} : K_{Br:S} = 4.6$. Qualitativ sollte bei verschiedenen Reactionen der Halogenalkyle die Reihenfolge der Reactionsgeschwindigkeiten der verschiedenen Glieder stets die gleiche sein, zusammenfallend mit der Reihenfolge des Dissociationsgrades. Dies ist allerdings bei den Versuchen von J. Wislicenus (Einwirkung von Halogenalkyl auf Natracetessigester³⁾), von Menschutkin (Einwirkung von Halogenalkyl auf Triäthylamin⁴⁾) und von Hecht, Conrad und Brückner (Aetherbil-

¹⁾ Journ. chem. Soc. 85, 555 [1904].

²⁾ Die auffallende Annahme von Lobry de Bruyn und Steger (Rec. Trav. chim. P.-B. 18, 71) dass in einem 50-procentigen Alkohol-Wasser-Gemisch 95 pCt. des gelösten Natriums als $NaOC_2H_5$ und 5 pCt. als $NaOH$ anwesend sind, scheint mir vielen chemischen Thatsachen nicht zu entsprechen.

³⁾ Ann. d. Chem. 212, 244 [1882].

⁴⁾ Zeitschr. für phys. Chem. 5, 589 [1890].

dung¹⁾) der Fall. Ein zwingender Grund für die Annahme einer primären Dissociation ist auch diese Uebereinstimmung keineswegs.

3. Es wäre zu erwarten, dass die Reaction zwischen chloressigsaurem Natrium und Natronlauge sowohl durch das bei der Reaction entstehende als auch durch das von vorn herein zugesetzte Natriumchlorid nach dem Gesetz der Massenwirkung in ihrer ersten Phase und damit in ihrem ganzen zeitlichen Verlauf stark verzögert wird. Dies trifft aber nach van'tHoff-Schwab, sowie nach Tab. 5 nicht zu. Auch die entsprechende Reaction zwischen Bromäthyl und Natronlauge wird durch Bromnatrium nicht verlangsamt. Hecht, Conrad und Brückner haben bei ihren Versuchen ebenfalls eine positive Neutralsalzwirkung beobachtet. Nur Steger fand in verdünnter Lösung eine Verminderung der Reactionsgeschwindigkeit durch Salzzusatz.

Die von Nef angenommene Dissociation wird zwar vom Autor als eine nicht elektrolytische bezeichnet. Allein unter der Annahme von Helmholtz, dass die chemischen Valenzkräfte durch die elektrischen Ladungen der Atome bedingt werden, folgt mit Nothwendigkeit, dass bei jeder Spaltung im Molekül die freien elektrischen Valenzladungen auftreten, und die Nef'sche Grundidee der Alkyl- und Alkyliden-Dissociation lässt sich dann so formuliren: Zugleich mit der elektrolytischen Dissociation $C_2H_5J \rightarrow C_2H_5^+ + J^-$ erfolgt die Ionisation eines Wasserstoffatoms entweder am gleichen Kohlenstoffatom wie das Halogen oder an einem andern, also $C_2H_5^+ \rightarrow C_2H_4^+ + H^+$. Ich möchte also betonen, dass man mit der Annahme, die erste Reactionsphase bestehe in der Abspaltung von Jodwasserstoff, die Annahme, dass diese unter Ionisation erfolgt, nicht verneinen oder umgehen kann. Dann lassen sich aber die oben erhobenen Einwände machen²⁾. Ich erinnere ferner an die Resultate von Burke und Donnan: »The theory of alkylene and alkylidene dissociation of the alkyl iodides proposed by Nef does not appear to give a satisfactory account of the observed results«. »It does not appear possible to ascribe the reactivity of the alkylhaloids to any uniform cause (such, for example as a dissociation)«.

Schon vor etwa 50 Jahren hat Kekulé die Ansicht ausgesprochen, dass bei den in Rede stehenden Umsetzungen der erste Theil der Reaction in einer Addition der beiden reagirenden Moleküle

¹⁾ Zeitschr. für phys. Chem. 4, 273 [1889].

²⁾ Hier ist nicht der Ort die vielen interessanten und befruchtenden That-sachen, welche Nef entdeckt und zur Stütze seiner Theorie beigebracht hat, zu besprechen. Jedenfalls wird jede kommende Theorie dieselben im weitesten Maasse berücksichtigen müssen.

besteht, worauf unter Ausgleich der Atomaffinitäten ein Zerfall in mindestens zwei neue Moleküle eintritt. 1881 hat van't Hoff in seinen »Ansichten über die organische Chemie« solche Additionen angenommen¹⁾. Michael beschäftigt sich seit 1899 mit der eingehenden Darstellung und Weiterentwicklung dieser Idee und hat tatsächliche Stützen für dieselbe beigebracht.

Als Ursache des Atomaustausches wird von »Atomaffinitäten«, oder von »möglichst vollständiger Neutralisation« gesprochen. Indessen sind über die hier in Betracht kommenden Grössen noch keine so bestimmten Vorstellungen entwickelt, dass dieselben an Bekanntes angegliedert oder quantitativ behandelt werden könnten.

Geht man von der Anschauung von Helmholtz über die elektrische Ursache der Valenzkräfte aus, so ist die Grösse jeder Einheitsladung gleich (96540 Coulombs), und da die Atomaffinität sehr verschieden ist, so kann dies nur auf die Verschiedenheit des Potentials dieser Ladungen beruhen.

Die Affinität zwischen zwei Atomen (etwa Ag und Br) ist ja ausgedrückt durch die Arbeit, welche nöthig ist zur Bildung bzw. Zersetzung ihrer Verbindung AgBr und lässt sich aus der elektromotorischen Kraft des entsprechenden stromliefernden Processes berechnen (van't Hoff). Die Arbeit muss durch den mittleren Abstand der Atome im Molekül bedingt werden.

Wir betrachten jetzt die Einwirkung von Silbernitrat auf Bromäthyl.

Im gelösten Bromäthylmolekül kann ohne äussere Einflüsse das um den mittleren Abstand a schwingende Bromatom die Anziehung des Kohlenstoffatoms nur dann überwinden, wenn der mittlere Abstand weit überschritten wird; die Zahl dieser Fälle lässt sich nach Maxwell bzw. Boltzmann berechnen. Es wird also nicht in jedem Augenblick zur Bildung eines freien Ions kommen; der Körper ist also ein Nichtelektrolyt.

Befinden sich nun gleichzeitig Silber-Ionen in Lösung, so wird unter einer gewissen Anzahl von Zusammenstössen ein Mal das freie Silber-Ion in eine solche Nähe zum Bromatom kommen, dass die aufzuwendende Arbeit zur Entfernung des Bromatoms vom Kohlenstoffatom kleiner ist als die Arbeit zur Bildung des Silberbromids; während der Reactionszeit befindet sich also das Silber-Ion innerhalb der molekularen Wirkungsweise, bzw. bildet mit diesem einen Molekülcomplex. Je mehr die »Atomaffinität« des Silbers diejenige des Radicals C_2H_5 überwiegt, ein um so grösserer Procentsatz der Zusammenstösse

¹⁾ Die Arbeiten von Markownikow, welche diesen Gegenstand behandeln, sind mir leider nicht zugänglich.

wird zur Bildung von Bromsilber führen. Der jetzt mit einer freien Ladung begabte Rest, das Ion $C_2H_5^+$, wird jetzt nicht nur vermöge seiner kinetischen Energie, die ihm als freies Molekül zukommt, mit OH^- Ionen zusammentreffen, sondern besonders durch seine elektrische Anziehung auf die negativ geladenen Hydroxyl-Ionen mit relativ grosser Geschwindigkeit Alkohol bilden. Diese Geschwindigkeit muss der Concentration der Hydroxyl-Ionen proportional sein. Ein anderer Theil der Ionen $C_2H_5^+$ wird direct mit Wassermolekülen reagiren, ganz so wie nach obiger Darstellung die Silber-Ionen mit dem nicht-dissociirten Bromäthyl.

Bei der Reaction zwischen Chloressigsäure und Silbernitrat scheint mir der Einfluss der Dissociation des Chloressigsäuremoleküls bemerkenswerth.

Unter vergleichbaren Umständen ist 1000 K für

Chloressigsäures Natrium	1.7
Chloressigsäure	0.45
Chloressigsäure + Salpetersäure	0.225
Chloressigsäureäthylester	0.22

Die Zahlen sagen, dass das Chloressigsäure-Ion sein Chlor leichter abgibt als das nichtdissociirte Chloressigsäuremolekül. Dies lässt sich nach obiger Darstellung so deuten, dass dasjenige Molekül, welches bereits eine negative Ladung angenommen hat, dadurch eine grössere Tendenz zur Aufnahme einer positiven erhält. Das Ion, CH_2COO^- wird sich also leichter bilden als CH_2COOH^+ .

Mit obiger Darstellung scheinen mir alle Thatsachen in bestem Einklang zu stehen. Gewiss ist auch die Annahme berechtigt, dass z. B. Bromäthyl die beiden Ionen des Silbernitrats gleichzeitig addirt oder dass z. B. bei der Reaction mit Natron die beiden Ionen, Na^+ und OH^- gleichzeitig an CH_2COO^- herantreten. Aber diese Fälle sind nach der gebräuchlichen kinetischen Betrachtungsweise wenig wahrscheinlich und sind daher auch nicht häufig.

Bei allen zeitlich messbar verlaufenden Substitutionsreactionen der hier behandelten Art wird also, soweit eines der beteiligten Radicale überwiegend in Ionenform vorhanden ist, die Reaction hauptsächlich durch Vermittelung der Complexe vom Typus $Ag^+.BrC_2H_5$ verlaufen.