

afficirt werden. Es ist sehr wahrscheinlich, dass die Anlagerung von Chlorwasserstoff nicht an das Sauerstoffatom, sondern an das Schwefelatom des Sulfoxydes stattfindet.

Die Veröffentlichung dieser Untersuchung in so unfertigem Zustande möge ihre Entschuldigung finden in dem Umstande, dass der Verfasser in Folge einer Aenderung seiner Lebensverhältnisse nicht in der Lage ist, die begonnene Arbeit weiterzuführen und zum Abschluss zu bringen. Diese Weiterführung der Untersuchung ist jedoch von befreundeter Seite in Aussicht gestellt.

611. W. Herz und Bruno Mylius:

Die Geschwindigkeit der Addition von Brom an Zimmtsäure.

(Eingegangen am 6. November 1906.)

Wir beabsichtigen, die Geschwindigkeit der Addition von Halogenen an Doppelbindungen zu studiren und dabei den Einfluss verschiedener Lösungsmittel und Katalysatoren zu berücksichtigen. Wir gedenken, als Abschluss dieser Versuche die bekannte Fettbestimmungsmethode durch Jodaddition vom physiko-chemischen Standpunkte zu untersuchen.

Als erstes Beispiel haben wir die Addition von Brom an Zimmtsäure gewählt. Nach Fittig und Binder¹⁾ bildet sich durch Zusatz von Brom zu einer Lösung von Zimmtsäure in Schwefelkohlenstoff eine Dibromhydrozimmtsäure: $C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot COOH + Br_2 = C_6H_5 \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot COOH$. Derselbe Vorgang spielt sich auch in Chloroform-Lösung ab, in der wir die ersten reactionskinetischen Versuche anstellten.

Das zu diesen Versuchen benutzte Chloroform stellten wir aus Kahlbaum'schem reinstem Präparat her, indem dieses mehrere Tage über geschmolzenem Chlorcalcium getrocknet und dann destillirt wurde. Die Zimmtsäure (von Kahlbaum bezogen) wurde mehrere Male aus absolutem Alkohol umkrystallisirt und besass den Schmp. 133°. Das Brom wurde von Kahlbaum als reines Brom bezogen und zur Reinigung ausfrieren gelassen²⁾.

Die Versuchsanordnung war derart, dass Zimmtsäurelösungen von bestimmtem Gehalt in Chloroform in einem grossen ausgezogenen Reagensglase mit titrirten Lösungen von Brom in Chloroform versetzt wurden, worauf die Reagensgläser zugeschmolzen und in den auf 25°

¹⁾ Ann. d. Chem. 195, 140.

²⁾ Siehe L. Bruner, Zeitschr. für physikal. Chem. 41, 514.

eingestellten Thermostaten gehängt wurden. Nach bestimmten Zeiten wurden die Reagensgläser unter einer Jodkaliumlösung durch Zerschlagen geöffnet, und die dem restirenden Brom entsprechenden Jodmengen mit Natriumthiosulfatlösung und Stärke zurücktitriert. Verluste sind bei dieser Anordnung so gut wie ausgeschlossen.

Der Endpunkt der Titration ist gut zu bestimmen, doch tritt bald nachher wieder eine Bläuung auf, die darauf zurückzuführen ist, dass die vorhandene Dibromhydrozimmtsäure rückwärts in Zimmtsäure und Brom zerfällt, das aus überschüssigem Jodkalium Jod frei macht. Diese Gegenreaction¹⁾ kommt aber praktisch für uns nicht in Betracht, da wir durch besondere Versuche feststellten, dass in einer Lösung von Dibromhydrozimmtsäure in Chloroform auch nach vielen Tagen Brom nicht nachweisbar ist, dass es also nur in Spuren zugegen sein kann. Bei Anwesenheit von Jodkalium aber genügt, wie uns weitere Versuche lehrten, diese Spur, um eine minimale Menge Jod in Freiheit zu setzen, und da hierdurch das Gleichgewicht gestört ist, wird eine neue Spur Brom abgespalten, die wieder auf Jodkalium wirkt u. s. w., bis schliesslich die Bläuung immer mehr und mehr sichtbar wird.

Wir können nach der obigen Bildungsgleichung erwarten, dass die Gleichung einer bimolekularen Reaction gilt:

$$\frac{1}{t(A-B)} \log \text{nat} \frac{B(A-x)}{A(B-x)} = \text{Const.}$$

Bei unseren Versuchen haben wir nicht die natürlichen, sondern die Brigg'schen Logarithmen benutzt.

Von unseren Versuchen seien die folgenden tabellarisch mitgeteilt:

Tabelle 1.

A = 2.0303 Millimol $C_6H_5.CH:CH.COOH$
in 20 ccm
B = 1.004 Millimol Br_2 in 20 ccm

t (in Stdn.)	x (Millimol verbrauchte Substanz)	Const.
1	0.0911	$2.1 \cdot 10^{-2}$
2	0.0982	$1.1 \cdot 10^{-2}$
6	0.2135	$0.9 \cdot 10^{-2}$
11	0.3157	$0.8 \cdot 10^{-2}$
21	0.5141	$0.85 \cdot 10^{-2}$
30	0.6396	$0.9 \cdot 10^{-2}$

Tabelle 2.

A = 2.0235 Millimol $C_6H_5.CH:CH.COOH$
in 20 ccm
B = 1.0265 Millimol Br_2 in 20 ccm
0.1 ccm Bromoform

t	x	Const.
$\frac{1}{2}$	0.0585	$2.5 \cdot 10^{-2}$
1	0.0742	$1.6 \cdot 10^{-2}$
3	0.1316	$1.0 \cdot 10^{-2}$
16.5	0.4337	$0.8 \cdot 10^{-2}$
23	0.5708	$0.9 \cdot 10^{-2}$

¹⁾ Gleichgewichte bei Bromaddition hat Bauer (Journ. für prakt. Chem. [2] 72, 201) vor kurzem ausführlich beschrieben.

Mit Ausnahme des ersten Versuches ist bei Tabelle 1 die Constantz befriedigend. Bei allen unseren Versuchen in Chloroform haben wir anfangs dieselbe Störung beobachtet.

Wir versuchten dann, dieselbe Reaction bei Gegenwart von Fremdstoffen zu verfolgen. Zuerst setzten wir Bromoform zu (Tabelle 2), das zur Reinigung getrocknet und über Silberoxyd destillirt worden war.

Wir finden anfangs wieder einen zu hohen Werth, die anderen Zahlen stimmten aber mit der ersten Constanten überein: Bromoform ist mitbin ohne Einfluss auf die Reactionsgeschwindigkeit.

Weitere Versuche stellten wir mit Jod als Katalysator an; bei den diesen Versuchen entsprechenden Titrationsen muss die für das zugesetzte Jod verbrauchte Thioisulfatmenge natürlich in Abzug gebracht werden. Durch besondere Versuche hatten wir uns zuerst davon überzeugt, dass Jod allein unter sonst gleichen Bedingungen auf Zimmtsäure garnicht oder nur so langsam wirkt, dass eine Reaction nicht beobachtet werden konnte. Das Jod war reines Kahlbaum-sches Präparat, das noch zwei Mal sublimirt worden war.

Tabelle 3.

A 2.0235 Millimol $C_6H_5.CH:CH.COOH$
in 20 ccm

B = 0.9764 Millimol Br_2 in 20 ccm
0.0102 g Jod

t	x	Const.
1	0.3885	$11.9 \cdot 10^{-2}$
$1\frac{1}{6}$	0.4151	$11.5 \cdot 10^{-2}$
$1\frac{1}{2}$	0.4666	$10.7 \cdot 10^{-2}$
$1\frac{5}{6}$	0.5108	$10.2 \cdot 10^{-2}$
$2\frac{1}{3}$	0.5698	$9.7 \cdot 10^{-2}$
$2\frac{5}{6}$	0.6140	$9.2 \cdot 10^{-2}$
$3\frac{1}{3}$	0.6533	$8.9 \cdot 10^{-2}$

Tabelle 4.

A 2.0237 Millimol $C_6H_5.CH:CH.COOH$
in 20 ccm

B = 1.007 Millimol Br_2 in 20 ccm
0.0207 g Jod

t	x	Const.
$\frac{1}{6}$	0.2573	$40.7 \cdot 10^{-2}$
$\frac{1}{3}$	0.3736	$33.3 \cdot 10^{-2}$
$\frac{1}{2}$	0.4516	$29.3 \cdot 10^{-2}$
$\frac{5}{6}$	0.5649	$25.4 \cdot 10^{-2}$
$1\frac{1}{6}$	0.6410	$23.1 \cdot 10^{-2}$
$1\frac{2}{3}$	0.7260	$21.3 \cdot 10^{-2}$
$2\frac{1}{3}$	0.7900	$19.0 \cdot 10^{-2}$

Das Jod bat zweifellos katalytisch eingewirkt (Tabelle 3), denn die Constanten sind etwa zehn Mal so gross, wie bei den analogen Versuchen ohne Jodzusatz. Die Const.-Werthe zeigen einen Gang, der wahrscheinlich darauf zurückzuführen ist, dass auch Jod bei Gegenwart von Brom in mehr oder minder starkem Maasse von der Zimmtsäure gebunden wird; daher sind die bei den Titrationsen gemachten Abzüge für das zugesetzte Jod ungenau. Noch deutlicher tritt dieses Verhalten hervor, wenn man grössere Jodmengen als Katalysatoren zusetzt (Tabelle 4).

Der Gang der Const.-Werthe ist hier wesentlich stärker als in Tabelle 3. Die letzten Versuche dieser beiden Tabellen zeigen, dass die Beschleunigung der zugesetzten Jodmenge etwa proportional ist.

Analog wie das Jod in diesen Fällen wirken auch die Verunreinigungen, die im käuflichen Brom zugegen sind. Bei Versuchen, die nicht mit ausgefrorenem, sondern käuflichem Brom »Kahlbaum« angestellt wurden, ergaben sich die in Tabelle 5 enthaltenen Zahlen.

Tabelle 5.

A = 2.03 Millimol $C_6H_5.CH:CH.COOH$
in 20 ccm

B = 1.04 Millimol Br_2 »Kahlbaum«
in 20 ccm

t	x	Const.
$\frac{1}{6}$	0.0201	$2.5 \cdot 10^{-2}$
1	0.1558	$3.4 \cdot 10^{-2}$
2	0.2769	$3.6 \cdot 10^{-2}$
3	0.2966	$2.6 \cdot 10^{-2}$
4	0.3474	$2.4 \cdot 10^{-2}$
5	0.5176	$3.5 \cdot 10^{-2}$

Tabelle 6.

A = 2.42 Millimol $C_6H_5.CH:CH.COOH$
in 20 ccm

B = 1.047 Millimol Br_2 (technisches)
in 20 ccm

t	x	Const.
$\frac{1}{6}$	0.656	$126 \cdot 10^{-2}$
$\frac{1}{3}$	0.771	$66 \cdot 10^{-2}$
$\frac{1}{2}$	0.825	$72 \cdot 10^{-2}$
$\frac{2}{3}$	0.869	$62.5 \cdot 10^{-2}$
$\frac{5}{6}$	0.900	$56.5 \cdot 10^{-2}$
1	0.933	$54.5 \cdot 10^{-2}$
$1\frac{1}{6}$	0.951	$51 \cdot 10^{-2}$
$1\frac{1}{3}$	0.971	$50 \cdot 10^{-2}$

Die Const. Werthe bei diesem unreineren Brom schwanken viel stärker als bei den mit reinem Brom angestellten Versuchen, was auf Nebenreactionen deutet, und sind 3—4 Mal so gross.

Bei Versuchen mit technischem Brom sind die Const.-Werthe noch viel (etwa 20 Mal) grösser und zeigen grosse Schwankungen, die aber in den letzten Versuchen der Tabelle 6 deutlich auf eine Constanz hinweisen.

Ausser diesen Versuchen, bei denen immer etwa die doppelte Menge Zimmtsäure auf 1 Millimol Br_2 kam, haben wir noch Versuche angestellt, bei denen auf die gleiche Brommenge nur die Hälfte Zimmtsäure zugesetzt war (Tabelle 7).

Tabelle 7.

A = 1.0604 Millimol Br_2 (ausgefrorenes)
in 20 ccm

B = 0.5397 Millimol $C_6H_5.CH:CH.COOH$
in 20 ccm

t	x	Const.
2	0.0928	$4.1 \cdot 10^{-2}$
4	0.1027	$2.3 \cdot 10^{-2}$
9	0.1641	$1.8 \cdot 10^{-2}$
20.5	0.2942	$1.9 \cdot 10^{-2}$
34	0.3777	$1.9 \cdot 10^{-2}$
46.5	0.4195	$1.8 \cdot 10^{-2}$

Tabelle 8.

A = 0.9417 Millimol Br_2 »Kahlbaum«
in 20 ccm

B = 0.5415 Millimol $C_6H_5.CH:CH.COOH$
in 20 ccm

t	x	Const.
1	0.1224	$12.7 \cdot 10^{-2}$
2	0.1437	$7.8 \cdot 10^{-2}$
3	0.2166	$9.0 \cdot 10^{-2}$
6	0.2914	$7.3 \cdot 10^{-2}$
7	0.3319	$8.0 \cdot 10^{-2}$
8	0.3653	$8.6 \cdot 10^{-2}$

Auch bei diesen Concentrationen ist zuerst die Bromaddition beschleunigt; die späteren Werthe zeigen eine sehr gute Constanz für die Gleichung der bimolekularen Reaction.

Unreineres Brom (Brom »Kahlbaum«) wird schneller addirt (Tabelle 8). Die Const.-Werthe sind 4–5 Mal so gross wie bei den Versuchen mit ausgefrorenem Brom; das Verhältniss ist nicht ganz, aber annähernd das gleiche wie bei den früheren Versuchen.

Alle bisher beschriebenen Versuche sind in Chloroform-Lösung ausgeführt worden. Wir lassen jetzt einen Versuch (Tabelle 9) folgen, bei dem das Lösungsmittel Tetrachlorkohlenstoff ist, und dessen Concentration den letzten Tabellen entspricht. Der Tetrachlorkohlenstoff wurde rein von Kahlbaum bezogen, über Chlorcalcium getrocknet und destillirt. Angewendet wurde reines ausgefrorenes Brom.

Tabelle 9.

A = 0.9415 Millimol Br₂ in 20 ccm
 B 0.5401 Millimol C₆H₅.CH:CH.COOH
 in 20 ccm

t	x	Const.
3	0.1049	3.5 · 10 ⁻²
8	0.3037	5.9 · 10 ⁻²
18	0.4124	5.2 · 10 ⁻²

Die Const.-Werthe in Tetrachlorkohlenstoff sind etwa drei Mal so gross wie in Chloroform, doch treten bei diesem Lösungsmittel häufig Störungen auf, sodass die Chloroform-Versuche eine viel grössere Genauigkeit besitzen.

In Schwefelkohlenstoff-Lösung geht die Addition von Brom an Zimmtsäure rasch vor sich. Quantitative Messungen, die wir mehrfach versuchten, misslangen aber stets, da immer Unregelmässigkeiten auftraten, die vielleicht auf eine katalytische Wirkung der in verschiedenem Maasse beim Zuschmelzen der Gefässe sich abscheidenden Schwefelmengen zurückzuführen sind.

Breslau, den 5. November 1906. Chem. Institut d. Universität.