

23. Karl Lauer und Ryohei Oda: Der Einfluss des Lösungsmittels auf den Ablauf chemischer Reaktionen, III. Mitteil.: Die Reaktionskinetik der Bromierung des Anthracens in verschiedenen Lösungsmitteln.

[Aus d. Institut für techn. Chemie d. Kaiserl. Japan. Universität in Kyoto.]

(Eingegangen am 26. Oktober 1935.)

Den in der ersten Mitteilung dieser Reihe beschriebenen Verschiebungen des Absorptions-Spektrums des Anthracens in verschiedenen Lösungsmitteln¹⁾ hatten ähnliche Verschiedenheiten im Verlauf der Photo-reaktion Anthracen → Dianthracen in diesen Lösungsmitteln entsprochen²⁾. Im weiteren Verlauf dieser Arbeiten haben wir versucht, auch Substitutions-Reaktionen reaktionskinetisch zu verfolgen. Die Sulfurierung des Anthracens in organischen Lösungsmitteln ist ebenso wie die Nitrierung wegen der Unlöslichkeit der Schwefelsäure und der Salpetersäure in den meisten Lösungsmitteln nicht verwendbar. Dort aber, wo Löslichkeit vorliegt, wie beim Äthylalkohol und der Essigsäure, verläuft die Reaktion unmeßbar langsam.

Wir haben daher die Bromierung des Anthracens zur quantitativen Untersuchung einer Substitution am Anthracen herangezogen. Die Lösungen des Anthracens wurden mit äquimolekularen Mengen der Brom-Lösungen im Thermostaten unter Umschütteln versetzt; nach Ablauf der geforderten Zeit wurde die Reaktion dadurch unterbrochen, daß die Reaktionsmasse in Jodkalium-Lösung ausgegossen und die Jod-Abscheidung durch kräftiges Umschütteln beendet wurde. Das abgeschiedene Jod wurde titriert. Die erhaltenen Werte sind genügend übereinstimmend. Für die Messungen wurden auf ein Mol Anthracen 2 Mol Brom einwirken gelassen, wobei sich nach den Angaben des Schrifttums³⁾, die sich allerdings auf Schwefelkohlenstoff als Lösungsmittel beziehen, das 9-Brom-anthracen bilden soll, das über die Zwischenstufe des 9.10-Anthracen-dibromids entsteht. Wir erhielten bei unserer Arbeitsweise mit Hilfe der Gleichung für bimolekulare Reaktionen gut übereinstimmende Reaktionsgeschwindigkeits-Konstanten. Verwendet man auf ein Mol Anthracen jedoch 4 Mol Brom, dann werden keine Konstanten erhalten. In diesem Falle verlaufen demnach mehrere Reaktionen nebeneinander, wozu noch kommt, daß Bromwasserstoff deutliche katalytische Wirkungen zeigt.

Leider mußte wegen ihrer Reaktionsfähigkeit auf die Verwendung ungesättigter Kohlenwasserstoffe, besonders des Cyclohexens, als Lösungsmittel verzichtet werden. Immerhin sind die Ergebnisse unserer Versuche sehr bemerkenswert.

In Tabelle 1 sind die ermittelten Reaktionsgeschwindigkeits-Konstanten zusammengefaßt. Man erkennt, daß die Reaktion in Hexan und in Cyclohexan relativ langsam und in beiden Lösungsmitteln angenähert gleich schnell verläuft. In Benzol und Alkohol verläuft die Bromierung des Anthracens bei 10° gleich schnell, bei 15° ist ein beträchtlicher Unterschied zu beobachten, da die Reaktion in Alkohol fast doppelt so rasch verläuft wie in Benzol. Besonders bemerkenswert werden die Verhältnisse, wenn

¹⁾ B. 69, 130 [1936].

²⁾ II. Mitteil.: B. 69, 137 [1936].

³⁾ E. Barnett u. A. Cook, Journ. chem. Soc. London 125, 1084 [1924].

man die erhaltenen Werte graphisch darstellt, was im Schaubild 1 geschehen ist. Hierbei wird als Ordinate der $\log k$, als Abszisse $1/T$ verwendet. Die so erhaltenen Geraden für Hexan (I), Cyclohexan (II) und Benzol (III)

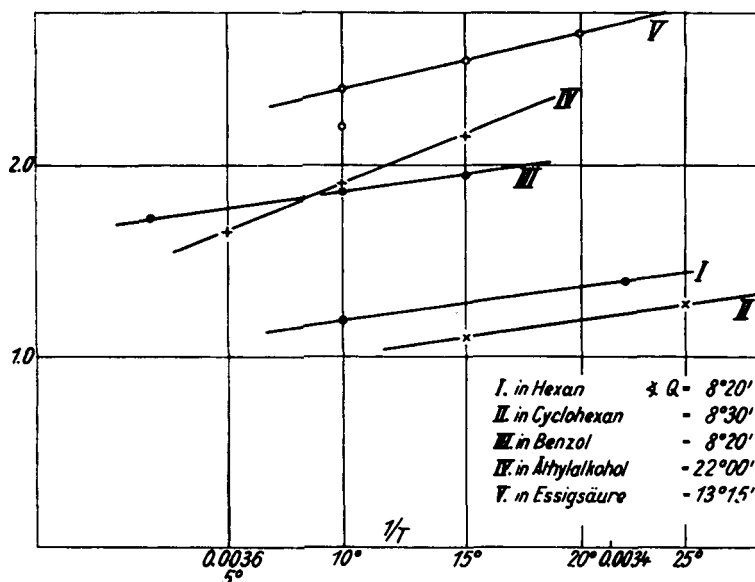


Fig. 1. Bromierung von Anthracen.

verlaufen weitgehend parallel zueinander, wobei außerdem die Kurven I und II sehr nahe beieinander liegen. Die Gerade für Essigsäure (V) und noch mehr für Äthylalkohol (IV) zeigen hingegen gegen die vorgenannten Geraden eine deutliche Neigung. Unter Berücksichtigung der in einer früheren Arbeit entwickelten Gedankengänge⁴⁾ kann man aus den Neigungswinkeln dieser Geraden die Aktivierungswärmen und Aktionskonstanten der Reaktionen mit größerer Genauigkeit berechnen, als aus den Reaktionsgeschwindigkeits-Konstanten bzw. ihren Temperatur-Koeffizienten selbst. Aus dem Schaubild 1 ist bereits zu entnehmen, daß die den Geraden I, II und III entsprechenden Reaktionen mit der gleichen Aktivierungswärme verlaufen, während die Reaktionsgeschwindigkeit bestimmt wird durch die Aktionskonstante. Hingegen sagen die Geraden IV und V bereits qualitativ aus, daß diese beiden Reaktionen mit anderen Kennwerten verlaufen werden.

In Tabelle 2 sind die aus den Neigungswinkeln der Geraden berechneten Aktivierungswärmen und Aktionskonstanten zusammengestellt. Die Bromierung des Anthracens in Hexan, Cyclohexan und Benzol, also in dipolfreien Lösungsmitteln, verläuft übereinstimmend mit einer Aktivierungsenergie von etwa 6800 cal. Die relativ größere Geschwindigkeit der Bromierung in Benzol ist bedingt durch die etwa 2.0—2.5-mal größere Aktionskonstante.

⁴⁾ Journ. prakt. Chem. [2] 142, 258 [1935]. Hier sei auf einen in dieser Arbeit vorliegenden, bedauerlichen Druckfehler hingewiesen. Die auf S. 269 befindliche, unterste Gleichung muß natürlich lauten: $q = \text{tang. } Q \cdot 5000 \cdot R / 0.4343$.

Der besseren Übersichtlichkeit wegen sind in der Tabelle 1 die aus der berechneten Aktivierungswärmen und Aktionskonstanten berechneten Reaktionsgeschwindigkeits-Konstanten für einige Temperaturen mit aufgenommen, die durch ein vorgesetztes *b.* kenntlich sind.

Die Bromierung in Essigsäure und Äthylalkohol verläuft nach den gefundenen Werten für Aktivierungswärme und Aktionskonstante in ganz anderer Weise als die Bromierung in den dipol-freien Lösungsmitteln. Die Aktivierungswärmen von 10850 bzw. 18600 cal. liegen bedeutend höher als die vorgenannten. Dagegen ist die durch die Aktionskonstante ausgedrückte Zahl der erfolgreichen Zusammenstöße wesentlich gestiegen, woraus sich die größere Reaktionsgeschwindigkeit ergibt.

Diese Ergebnisse unserer Versuche lassen nun weitgehende Schlüsse auf den eigentlichen Reaktions-Verlauf zu. Wenn man berücksichtigt, daß in dipol-freien Lösungsmitteln die Substitutions-Reaktion Bromierung mit gleicher Aktivierungswärme verläuft, hingegen die Aktionskonstante verschieden ist, dann kann daraus geschlossen werden, daß in den Lösungsmitteln, die Doppelbindungen enthalten, der organische Reaktions-Partner, hier also das Anthracen, in weit größerer Anzahl von aktivierten Molekülen vorhanden ist, als in den Lösungsmitteln ohne Doppelbindungen. Dieselben Überlegungen dürften auch für die Licht-Reaktion Anthracen \rightarrow Dianthracen gelten, in denen übereinstimmende Aktivierungs-Energie und verschiedene Aktionskonstanten für den verschieden raschen Ablauf der Reaktion verantwortlich sein werden. Es besteht daneben natürlich noch die zweite Möglichkeit, daß sich die größere Aktionskonstante ergibt, weil durch Änderung der energetischen Zustände an den reaktionsfähigen Stellen des Moleküls sich die „empfindlichen Bezirke“ des Moleküls verändern. Welcher von diesen beiden Möglichkeiten der Vorzug zu geben ist, können wir vorläufig noch nicht entscheiden. Wir neigen mehr der zweiten Annahme zu, vor allem, weil uns die Ergebnisse der Versuche in Dipol-Lösungsmitteln dafür zu sprechen scheinen.

Wenden wir uns der Betrachtung der Aktivierungswärmen und Aktionskonstanten der Bromierung in Dipol-Lösungsmitteln zu, dann fällt vor allem auf, das sich beide Werte ändern. In beiden Lösungsmitteln ist die Reaktionsgeschwindigkeit größer als in den dipol-freien Lösungsmitteln. Die Aktivierungswärmen nehmen beträchtlich zu, in Essigsäure auf das 1.6-fache, in Alkohol sogar auf das 2.7-fache. Dies bedeutet, daß für das Zustandekommen der Reaktion eine weit höhere Energie von den Reaktions-Partnern beibracht werden muß. Wenn man diese Tatsache auf das uns vorliegende System anzuwenden versucht, dann kommt man zum Schluß, daß das Lösungsmittel direkt an der Reaktion beteiligt sein muß. Nimmt man die in Hexan ermittelte Aktivierungs-Energie als Normalwert an, so wie man das in Hexan gefundene Spektrum als Normalpektrum zu bezeichnen pflegt, so bedeutet dies, daß in einem Lösungsmittel mit nur sehr geringer, daher zu vernachlässigender Einwirkung auf die gelösten Reaktions-Partner, der Energie-Zustand der zur Reaktion gelangenden Stoffe durch 6800 cal. über dem Energie-Zustand der Ausgangsstoffe gekennzeichnet ist. Unter der Annahme nun, daß dieser Wert von 6800 cal. den tatsächlichen Betrag der Energie-Differenz für die Reaktion bei Abwesenheit störender Einflüsse darstellt, ist er auch gleichzeitig der theoretische Wert der Reaktion, der eigentlich bei ein und derselben Reaktion auch in verschie-

denen Lösungsmitteln gefunden werden müßte, da er ein Kennzeichen der Reaktion und unabhängig vom Medium sein muß. Wenn wir trotz alledem gewaltige Unterschiede in dem Aktivierungswärmen ein und derselben Reaktion finden, sobald wir das Lösungsmittel wechseln, dann führt dies zum zwingenden Schluß, daß sich hier nicht durch eine einfache induzierende Wirkung der Energie-Zustand der Reaktions-Partner verändert, gleichgültig ob diese induzierende Wirkung mit einer Hydratation verbunden ist oder nicht, weil ja sonst die Reaktion durch ihre theoretische Aktivierungswärme gekennzeichnet bleiben müßte, und lediglich die Aktionskonstante sich verändern sollte, wie wir dies in den dipol-freien Lösungsmitteln gesehen haben.

Die gefundene, nennenswerte Änderung der Aktivierungswärme läßt sich nur dann ohne weiteres verstehen, wenn man annimmt, daß auch das Lösungsmittel selbst direkt in die Reaktion eingreift. Allerdings soll nicht unterlassen werden, darauf hinzuweisen, daß die Verhältnisse, die bei Substitutions-Reaktionen zu erwarten sind, sehr verwickelt und noch vollkommen unklar sind. Wir wissen über den eigentlichen Reaktionsverlauf bei der Substitution eigentlich noch nichts, und die Möglichkeiten sind zahlreich, besonders wenn man es unternimmt, ermittelte Größen auf die Reaktion anzuwenden. Wir glauben, uns der Meinung anschließen zu sollen, welche vor der Substitution eine Anlagerung mit folgender Abspaltung annimmt. Vor allem die gesteigerte Aktivierungswärme bei der Bromierung scheint uns dafür zu sprechen, daß sich vor der eigentlichen Substitution ein Komplex beider Reaktions-Partner und von Lösungsmittel-Molekülen bildet, und daß sowohl die Bildung als auch der nachherige Zerfall dieses Komplexes in das Substitutionsprodukt und die übrigen Reaktionsprodukte einen weit höheren Energie-Hügel notwendig macht.

In diesem Zusammenhange sei auch darauf hingewiesen, daß parallel mit dem Ansteigen der Aktivierungswärmen der Bromierung ein Ansteigen der Lösungswärmen von Brom in den verschiedenen Lösungsmitteln zu beobachten ist, wobei die Lösungswärme, nach nur qualitativ ausgeführten Bestimmungen, in Hexan und Cyclohexan, ebenso wie in Benzol, nur gering, die in Eisessig wesentlich und die in Äthylalkohol sehr beträchtlich ist. Da die Lösungswärme als ein Maß für die Hydratation angesehen werden darf, ist demnach anzunehmen, daß außer Änderungen im Dipol-Zustand des Brom-Moleküls, auch der Energie-Zustand des Gesamt-systems ein verschiedener sein wird, wobei das System, bei dessen Bildung die größte Wärmemenge frei wurde, zu seiner Zerstörung den größten Energie-Betrag benötigen wird. In Übereinstimmung damit steht, daß in den dipol-freien Lösungsmitteln die niedrigste, in Essigsäure eine mittlere und in Äthylalkohol die höchste Aktivierungs-Energie gefunden wird. Hierbei dürfte es sich im wesentlichen um eine Änderung der Energie-Zustände in den Systemen Lösungsmittel-Brom handeln, gegen die die Änderungen in den Systemen Anthracen-Lösungsmittel zu vernachlässigen sind. Daß trotzdem in diesen Fällen eine sehr hohe Aktivierungs-Energie erscheint, zwingt zum Schluß, daß auch die Lösungsmittel, und zwar dipol-haltige Lösungsmittel, direkt an der Reaktion beteiligt sind.

Trotz der erhöhten Aktivierungs-Energie verläuft die Bromierung, wie bereits erwähnt, in den dipol-haltigen Lösungsmitteln rascher als in den dipol-freien Lösungsmitteln. Als Ursache ist die große Aktionskonstante, die ein Maß für die erfolgreichen Zusammenstöße ist, anzusehen. Auch hier tritt uns wieder die Frage entgegen, ob für die Erhöhung der Anzahl erfolg-

reicher Zusammenstöße eine Vermehrung der reaktionsfähigen Moleküle verantwortlich ist, oder die Vergrößerung der empfindlichen Bezirke. Wir unternehmen derzeit den Versuch, durch genaue Bestimmung reaktionskinetischer Daten eindeutig definierter Systeme diese Frage einer Entscheidung näher zu bringen, weil wir glauben, daß dies nicht nur an sich wissenswert ist, sondern daß auf diesem Wege ein Einblick in den genauen Reaktionsverlauf zu ermöglichen ist.

Kurz zusammengefaßt, ergibt sich aus unseren Versuchen, daß in dipol-freien Lösungsmitteln die Geschwindigkeit der Bromierung bestimmt ist durch Verschiedenheiten in den Aktionskonstanten. In dipol-haltigen Lösungsmitteln ist die Reaktionsgeschwindigkeit wieder bestimmt durch die Aktionskonstante, wobei jedoch gleichzeitig starker Anstieg der Aktivierungswärmen zu beobachten ist.

Als Aufgaben ergeben sich aus unseren Arbeiten die Entscheidung der Fragen, ob für die Änderungen der Aktionskonstanten eine erhöhte Anzahl reaktionsfähiger Moleküle oder eine Vergrößerung der empfindlichen Bezirke verantwortlich ist, und zweitens, ob die Änderungen der Aktivierungs-Energie mit Lösungs- und Hydratations-Wärmen in Beziehung zu bringen sind.

Beschreibung der Versuche.

Die Versuche wurden in gegen Licht geschützten Glasflaschen ausgeführt, indem die Lösungen des Anthracens im Thermostaten auf die Reaktions-Temperatur eingestellt wurden und hierauf ebenso eingestellte Brom-Lösungen, die knapp vor dem Versuch durch Titration analysiert wurden, zugesetzt wurden. Die Analyse erfolgte durch Titration der mit Jodkalium-Lösung geschüttelten, pipettierten Proben mittels Thiosulfat-Lösung. Die Konstanten wurden aus Mittelwerten berechnet und zeigen genügend übereinstimmende Werte. Von einer Wiedergabe aller Messungs-Ergebnisse wurde aus Gründen der Raum-Ersparnis abgesehen. Zur Herstellung der Brom-Lösungen muß man zur Vermeidung von Reaktionen zwischen Lösungsmitteln und Brom bei niedriger Temperatur und unter Ausschluß von Licht arbeiten. Man erhält dann Lösungen, die sich innerhalb der Versuchs-Dauer nicht in ihrer Zusammensetzung ändern, wenn sie frisch bereitete verwendet werden. Das Anthracen wurde durch vielfaches Umkrystallisieren gereinigt, das Lösungsmittel durch Destillation der getrockneten Verbindung.

Tabelle 1: Reaktionsgeschwindigkeits-Konstanten.

Lösungsmittel	5°	10°	15°	20°	22°	25°
n-Hexan		15.1	b. 18.3		24.2	b. 27.4
Cyclohexan		b. 10.7	13.0			18.9
Benzol		73.4	89.8			b. 136.5
Äthylalkohol	45.1	79.2	144.0			
Essigsäure		251.0	355.0	493.0		

Tabelle 2: Aus Schaubild 1 berechnete Aktivierungswärmen in cal. und Aktionskonstanten (Q ist der Winkel).

Lösungsmittel	Q	q	
n-Hexan	8° 20'	6750	2.3×10^6
Cyclohexan	8° 30'	6890	2.7×10^6
Benzol	8° 20'	6750	5.8×10^6
Essigsäure	13° 15'	10850	2.8×10^{10}
Äthylalkohol	22° 00'	18600	5.7×10^{10}