

179. Karl Lauer und Ryohei Oda: Der Einfluß des Lösungsmittels auf den Ablauf chemischer Reaktionen, VI. Mittel.: Über die Bromierung aromatischer Verbindungen.

[Aus d. Institut für techn. Chemie d. Kaiserl. Japan. Universität in Kyoto.]
(Eingegangen am 16. März 1936.)

Die aufschluß-reichen Ergebnisse der Versuche, über die in den ersten fünf Mitteilungen berichtet wurde¹⁾, veranlaßten uns, auch die Bromierung des Naphthalins reaktionskinetisch zu verfolgen.

Während die Bromierung des Benzols und des Anthracens zu Reaktionsgeschwindigkeits-Konstanten führte, erhielten wir beim Naphthalin in jedem Falle mit der Zeit stark abfallende Konstanten. Von vornherein schien uns der bei fortlaufender Reaktion in zunehmender Menge entstehende Bromwasserstoff für diese Erscheinung verantwortlich. Merkwürdig blieb jedoch, daß die unter gleichen Bedingungen ausgeführten Bromierungen des Benzols und des Anthracens niemals eine ähnliche Abnahme der Reaktionsgeschwindigkeit gezeigt hatten.

Die Formel des Naphthalins ist seit Jahrzehnten Gegenstand der Bearbeitung gewesen, da sich aus der Kekulé'schen Schreibweise zwei Möglichkeiten ergeben, nämlich die symmetrische Formel I und die unsymmetrische Formel II. Hier kann nur auf das Schrifttum verwiesen werden²⁾, aus dem



zu entnehmen ist, daß bis heute diese Frage noch nicht entschieden ist, ob zwar eigentlich schon erkannt sein sollte, daß man Feinheiten im Molekülbau nicht durch die Strichformeln auszudrücken vermag.

Immerhin mußten wir damit rechnen, daß das Naphthalin in zwei Formen vorkommt, von denen die eine ein ungesättigtes System darstellt, an dem sehr rasch Addition erfolgt, so daß anfänglich eine sehr große Reaktionsgeschwindigkeit beobachtet wird³⁾. Die Umlagerungsgeschwindigkeit der zweiten, rein aromatischen Form, die Formel I entsprechen würde, könnte kleiner sein, als die Additions geschwindigkeit, so daß die mit fortschreitender Reaktion abnehmende Geschwindigkeit dadurch erklärt wäre. Der Unterschied in der Reaktionsgeschwindigkeit von Benzol, Naphthalin und Anthracen wäre dann in verschiedenen Mengen dieser ungesättigten Formen bzw. in den Unterschieden in der Lage des Gleichgewichtes und der Schnelligkeit seiner Einstellung zu suchen.

Wir haben zuerst diese Frage auf Grund folgender Überlegungen zu klären gesucht: Aus Versuchen an ungesättigten Verbindungen, wie Ölsäuremethylester und Cyclohexen, stellten wir fest, daß die Brom-Anlagerung sehr schnell verläuft, jedoch kurz vor dem Ende der Reaktion sehr langsam wird (Schaubild 1). Setzt man zu diesen Lösungen dann etwas neue Lösung der ungesättigten Verbindung zu, so verschwindet das Brom augenblicklich.

¹⁾ B. **69**, 130, 137, 141, 146, 851 [1936].

²⁾ B. **44**, 3430 [1911], **54**, 2168 [1921], **64**, 2059 [1931]; A. **343**, 337 [1905], **415**, 139 [1919], **422**, 206 [1921], **430**, 230 [1923], **454**, 121 [1925] usw.

³⁾ B. **63**, 2967 [1930], **64**, 981, 1676, 2194 [1931], **66**, 202 [1933].

Grundsätzlich anders verhält sich das Naphthalin. Der allgemeine Reaktionsverlauf ist dem bei ungesättigten Verbindungen beobachteten sehr ähnlich. Setzt man jedoch neue Naphthalin-Lösung, in der wieder reaktionsfähige Form im Verhältnis der Gleichgewichtslage anwesend sein müßte, zur Reaktionslösung, dann beobachtet man keinen Sprung der Geschwindigkeit, sondern die Reaktion verläuft im alten Gange weiter.

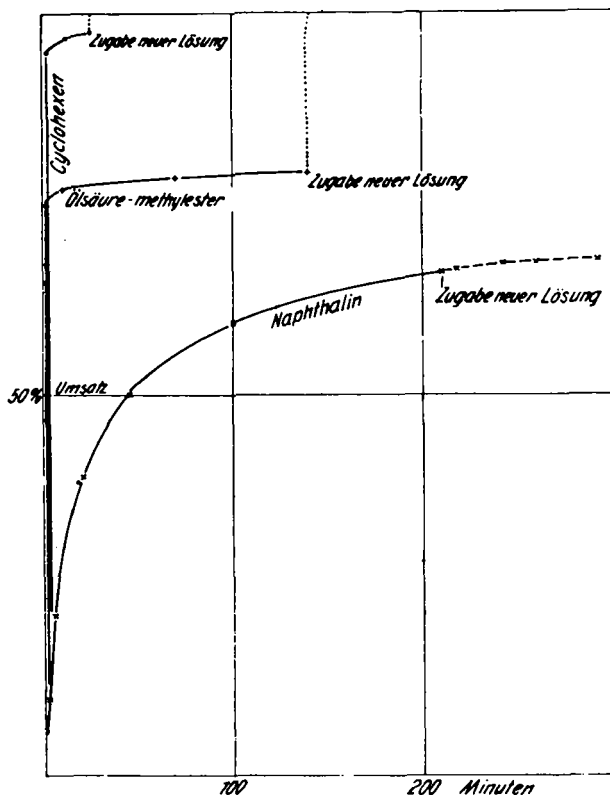


Schaubild 1. Essigsäure Lösungen

Nachdem festgestellt war, daß das Naphthalin-Molekül nicht für die Abnahme der Reaktionsgeschwindigkeit verantwortlich ist, haben wir den Einfluß von Bromwasserstoff untersucht, in der Hoffnung, daß sich zahlenmäßige Beziehungen ergeben würden, die es uns ermöglichten, die gefundenen Werte auf die unbeeinflusste Reaktion Naphthalin-Brom zurückzurechnen. Diese Erwartung erfüllte sich nicht, da die Verhältnisse in Lösungen von Brom in bromwasserstoff-haltigen Lösungsmitteln sehr verwickelt sind. Es bilden sich je nach den Mengen-Verhältnissen und der Gesamt-konzentration verschiedene Mengen von Polybromiden HBr , $(\text{Br}_2)_x^4$, so daß sich die Verhältnisse im Verlaufe der Bromierung dauernd ändern (Schaubild 2).

⁴⁾ Zusammenfassung in: Gmelins Handbuch d. anorgan. Chem., 8. Aufl., System Nr. 7, S. 280 ff.

Die Polybromide selbst, die in Lösungsmitteln in die Ionen H und Br₃ usw. dissoziieren, wirken nicht bromierend. Ebenso wie Bromwasserstoff wirken auch Bromide hemmend auf den Reaktionsverlauf (Schaubild 3). Daher hatte auch der Zusatz von Natriumacetat keine Wirkung. Im selben

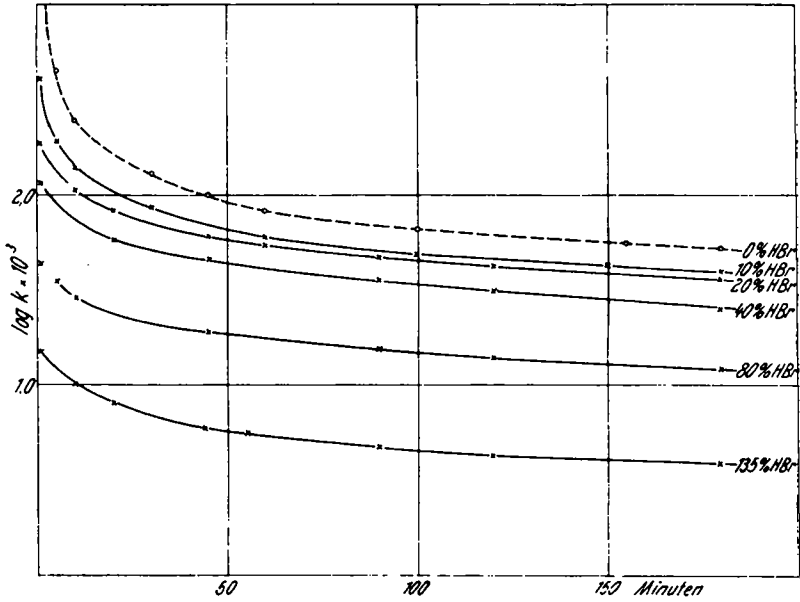


Schaubild 2. Einfluß des Bromwasserstoffs in Essigsäure. 0.056-n. Lösungen.

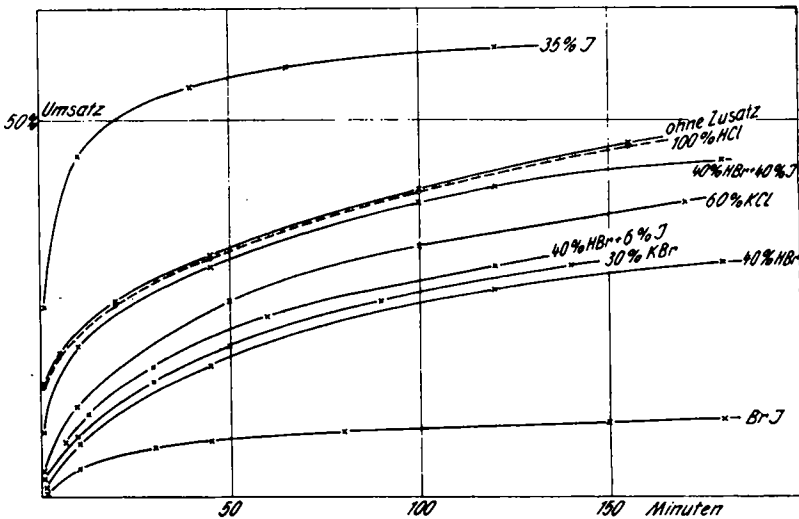


Schaubild 3. Bromierung des Naphthalins in Eisessig. c = 0.104.

Sinne wie Bromide wirken auch Alkalichloride, nur ist ihre hemmende Wirkung schwächer, in Übereinstimmung mit der geringeren Neigung zur Ausbildung des Ions ClBr_2 . Chlorwasserstoff ist unwirksam, die Reaktion verläuft ohne und mit ihm gleich.

Jod wirkt stark beschleunigend auf die Bromierung. Es handelt sich hierbei nicht um eine katalytische Beschleunigung, sondern um das Abfangen des entstehenden Bromwasserstoffes durch Bildung von $\text{HBr}\cdot\text{J}_2$, so daß das vorhandene Brom für die Reaktion mit Naphthalin zur Verfügung steht. Verwendet man bei Gegenwart von Bromwasserstoff die auf diesen berechnete Menge Jod, dann verläuft die Reaktion wie ohne Zusatz.

Daß das Jod selbst nicht in die Reaktion eingreift, erkennt man auch daran, daß Versuche mit Brom-Jod am langsamsten von allen Versuchen verlaufen, so daß die Beschleunigung der Bromierung durch Jod nicht durch Aktivierung des Broms erfolgen kann.

Ist schon durch die bisher behandelten Erscheinungen eine Auswertung der Versuchs-Ergebnisse unmöglich gemacht, so kommt noch hinzu, daß die Geschwindigkeit der Bromierung auch stark konzentrations-abhängig ist (Schaubild 4). Diese Abhängigkeit hängt hier sicherlich zusammen mit der

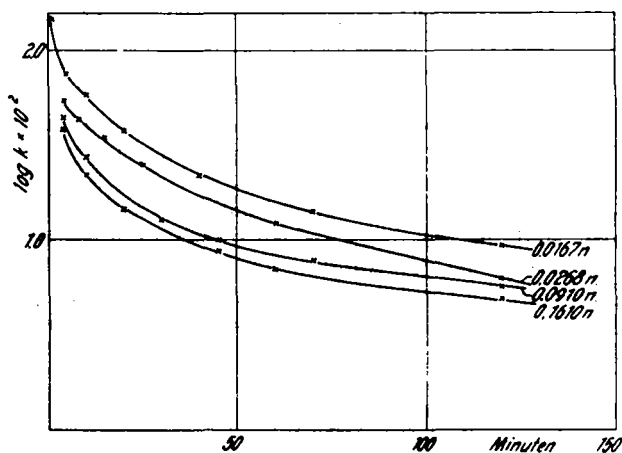


Schaubild 4. Naphthalin in Essigsig.
Konzentrations-Abhängigkeit des Broms.

Bildung verschiedener Polybromide in wechselndem Mengen-Verhältnis mit wechselnder Konzentration. Ebenso wird auch beim Naphthalin die Ausbildung gerichteter Molekül-Schwärme zu erwarten sein, die sich in einer Konzentrations-Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit zu erkennen geben muß. Es ist nicht möglich, aus den Versuchs-Ergebnissen die beiden Wirkungen nebeneinander zu bestimmen.

Alle bisher behandelten Versuche wurden in essigsaurer Lösung ausgeführt. Arbeitet man in Hexan als Lösungsmittel, so beobachtet

man die gleichen Erscheinungen (Schaubild 5). Die Reaktion verläuft in Hexan viel langsamer, die Abnahme der Reaktionsgeschwindigkeit mit der Zeit ist deutlich bemerkbar. Es liegen demnach auch in nicht-ionisierenden Lösungsmitteln Polybromide vor.

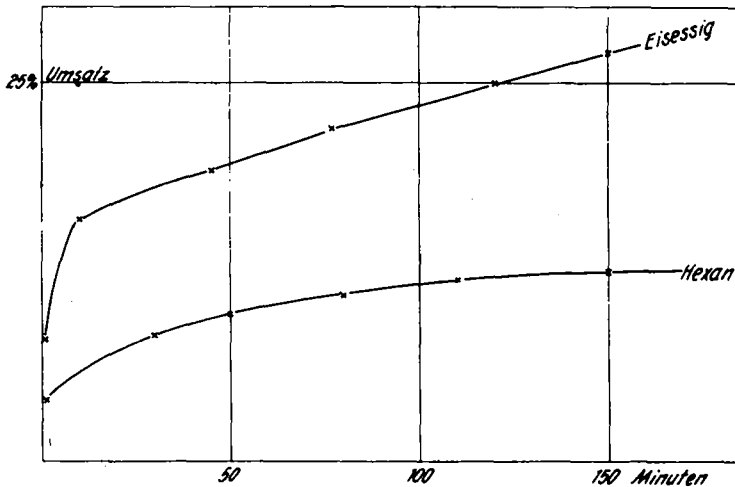


Schaubild 5. Naphthalin-Bromierung. $c = 0.056-n$.

Merkwürdig war, daß bei den Messungen an Benzol und Anthracen diese Erscheinungen nicht auffallend in Erscheinung traten¹⁾. Die Ursache vermuten wir in der außerordentlichen Langsamkeit der Benzol-Bromierung, wobei die Abnahme der Reaktionsgeschwindigkeit erst sehr spät in Erscheinung tritt und in der sehr großen Reaktionsgeschwindigkeit der Anthracen-Bromierung, bei der Addition des Broms an die 9.10-Stellungen rascher erfolgt als die Anlagerung an den Bromwasserstoff.

Daß durch Bromwasserstoff und Bromide beide Reaktionen gehemmt werden, zeigt Tafel 1.

Tafel 1: Geschwindigkeitskonstanten der Bromierung in Eisessig. Benzol 0.056-n. bei 18° und Anthracen 0.00625-n. bei 15° und 22°.

| | | | |
|----------------------------------|-------|---------------|-------|
| Benzol ($K \times 10^6$) | 0.62 | | |
| Benzol | 0.31 | mit 100 % KBr | |
| Benzol | 0.67 | mit 50 % J | |
| Anthracen | 15° | | 22° |
| Anthracen | 355.0 | | |
| Anthracen mit 100 % HBr | 204.0 | | 318.5 |

Ebenso wird durch Jod die Wirkung des Bromwasserstoffs aufgehoben. Man erkennt demnach, daß es nur einem Zufall zu verdanken ist, daß die Bromierung des Benzols und Anthracens reaktionskinetisch zu verfolgen ist. Aus den Geschwindigkeitskonstanten der Anthracen-Bromierung in Gegenwart von Bromwasserstoff errechnen sich Aktivierungswärme und Aktionskonstante dieser Reaktion zu 10800 cal. bzw. 2.9×10^{10} , welche Werte mit den seinerzeit ermittelten gut übereinstimmen.

Wir haben im Anschluß an die genaue Untersuchung der Naphthalin-Bromierung auch die Bromierung einer Reihe anderer aromatischer Verbindungen reaktionskinetisch verfolgt. Zuerst sollen die Messungen zusammenfassend behandelt werden, die den gleichen Verlauf zeigen, wie er am Naphthalin beobachtet wurde. In Tafel 2 sind die aus unseren Messungen sich ergebenden Reaktionsgeschwindigkeits-Konstanten bei einer Reaktionsdauer von 10 und 60 Min. zusammengestellt.

Tafel 2: Reaktionsgeschwindigkeits-Konstanten, berechnet nach der Gleichung für bimolekulare Reaktionen. $K \times 10^4$.

| | Lösungs- mittel | Konzentrat. Mol/l | 10 Min. | 60 Min. |
|---------------------------------|--------------------|----------------------|--------------|--------------|
| Benzol | Hexan | 0.056 | 0.519 | 0.519 |
| Benzol | Hexan | 0.116 | 0.240 | 0.240 |
| Benzol | Eisessig | 0.056 | 0.062 | 0.062 |
| Benzol | Eisessig | 0.180 | 0.035 | 0.035 |
| Naphthalin | Hexan | 0.056 | 2 550.00 | 280.000 |
| Naphthalin | Hexan | 0.091 | 2 010.00 | 228.000 |
| Naphthalin | Eisessig | 0.056 | 3 380.00 | 795.00 |
| Naphthalin | Eisessig | 0.161 | 2 270.00 | 705.00 |
| Phenanthren | Hexan | 0.0910 | 196.00 | 50.00 |
| Phenanthren | Hexan | 0.0496 | 505.00 | 120.00 |
| Phenanthren | Eisessig | 0.1079 | 6 060.00 | 3 420.00 |
| <i>lin.</i> Benzanthracen | Hexan | 0.00073 | 124 000.00 | 7 600.00 |
| 9-Brom-anthracen | Hexan | 0.0065 | 2 700.00 | 1 800.00 |
| 9-Brom-anthracen | Hexan | 0.0188 | 1 240.00 | 820.00 |
| Anthracen | Hexan | 0.0061 | 183 000.00 | 183 000.00 |
| Anthracen | Eisessig | 0.0061 | 3 550 000.00 | 3 550 000.00 |
| Dihydro-anthracen | Hexan | 0.0847 | 123.00 | 61.00 |
| <i>o</i> -Xylol | Eisessig | 0.0555 | 1 680.00 | 427.00 |
| <i>o</i> -Xylol | Eisessig | 0.1097 | 1 190.00 | 255.00 |
| Diphenyl | Eisessig | 0.0451 | 362.00 | 75.00 |
| Diphenyl | Eisessig | 0.0772 | 247.00 | 50.00 |

Zu Vergleichs-Zwecken wurden auch die Konstanten der Bromierung des Benzols und des Anthracens in die Tafel aufgenommen. Man erkennt deutlich, daß diese beiden Kohlenwasserstoffe am Anfang bzw. am Ende der Reihe stehen, wenn man die Verbindungen nach der Größe ihrer Reaktionsfähigkeit ordnet.

Wie günstig die Verhältnisse für die Untersuchung beim Benzol liegen, erkennt man aus Tafel 3, in der die langsam reagierenden Halogen-benzole zusammengestellt sind.

Tafel 3: Reaktionsgeschwindigkeits-Konstanten der Bromierung in Eisessig.
 $K \times 10^3 \cdot C = 0.056 \cdot n$.

| | 4000 Min. | 10000 Min. |
|--------------------|-----------|------------|
| Chlor-benzol | 1.160 | 0.450 |
| Brom-benzol | 0.710 | 0.340 |
| Jod-benzol | 0.630 | 0.290 |
| Benzol | 0.062 | 0.062 |

In allen bisher behandelten Fällen nimmt die Reaktionsgeschwindigkeit mit steigender Konzentration ab. Bei den Halogen-benzolen wurden keine entsprechenden Versuche gemacht.

Im Gegensatz hierzu zeigt sich beim Toluol und beim Tetrahydro-naphthalin eine Zunahme der Reaktionsgeschwindigkeit mit steigender Konzentration, wie Tafel 4 erkennen läßt. G. Briegleb⁵⁾ hat für das Toluol gezeigt, daß die Schwarm-Bildung an den Methylgruppen erfolgt, die Phenylreste also frei abstehen. Es scheint nun so, daß durch die gegenseitige Beeinflussung der Felder an den Methylgruppen — dies ist ja die Ursache für die Schwarm-Bildung — die Reaktionsfähigkeit des Phenylrestes gesteigert wird, so daß mit steigender Konzentration, d. i. steigender Assoziation, die Bromierungs-Geschwindigkeit ansteigt. Ähnliche Vorstellungen müßten für das Tetrahydro-naphthalin gelten, in dem der tetrahydrierte Ringteil wie die Methylgruppe für die Assoziation verantwortlich ist, wodurch die Reaktionsfähigkeit des Benzolringes erhöht wird.

Im Gegensatz hierzu zeigt das *o*-Xylol mit steigender Konzentration abnehmende Bromierungs-Geschwindigkeit. Dies dürfte seine Ursache in einer anderen Form der Molekül-Schwärme haben, in der wieder die Phenylreste abgeschirmt sind. Wir werden in einer späteren Arbeit dieser Frage nachgehen.

Tafel 4: Reaktionsgeschwindigkeits-Konstanten der Bromierung bei 18°.
 $K \times 10^4$ in Eisessig.

| | Mol/l | 10 Min. | 60 Min. |
|-----------------------|--------|---------|---------|
| <i>o</i> -Xylol | 0.0555 | 1680 | 427 |
| <i>o</i> -Xylol | 0.1097 | 1190 | 255 |
| Toluol | 0.0574 | 64 | 49 |
| Toluol | 0.1389 | 102 | 60 |
| Toluol | 0.3200 | 209 | 96 |
| Tetralin | 0.0610 | 130 | 49 |
| Tetralin | 0.1021 | 680 | 240 |

Auch bei diesen Versuchen finden wir die in der V. Mitteilung behandelten Erscheinungen bestätigt. Die Bromierung aromatischer Verbindungen wird durch die Bildung von Polybromiden aus Brom und entstehender Bromwasserstoffsäure stark gehemmt.

Daneben ist eine deutliche Konzentrations-Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit zu beobachten, die ihre Ursache nicht im besonderen Zustand des Broms haben kann, sondern durch den Zustand der aromatischen Reaktions-Teilnehmer bedingt sein muß.

Messungen an Phenol, Naphtholen und Dimethyl-anilin zeigen eine unmeßbar große Reaktionsgeschwindigkeit. Wegen der angewendeten Arbeitsgänge sei auf die III. Mitteilung⁶⁾ verwiesen.

⁵⁾ Ztschr. physikal. Chem. (B) **16**, 270 [1932].⁶⁾ B. **69**, 145 [1936].

Die Bromierung des Thiophens, 9-Methyl-anthracens und Benzophenons führte zu Konstanten, die in Tafel 5 zusammengefaßt sind.

Tafel 5.

| | Konzentrat. Mol/l | Lösungs- mittel | K. | | |
|-----------------------|----------------------|--------------------|-------------|----------------|---------------------|
| Thiophen | 0.0296 | Eisessig | 2.32 (15°) | 7.27 (25°) | |
| 9-Methyl-anthracen . | 0.0062 | Hexan | 406.20 (5°) | 297.00 (—1.5°) | |
| 9-Methyl-anthracen . | 0.0189 | Hexan | 313.00 (5°) | 214.00 (—2.0°) | |
| Benzophenon | 0.0600 | Eisessig | 4.86 (30°) | 3.02 (18°) | K × 10 ⁸ |
| Benzophenon | 0.1150 | Eisessig | 3.20 (30°) | 1.96 (18°) | K × 10 ⁸ |

Aus diesen Konstanten berechnen sich die in Tafel 6 wiedergegebenen Aktivierungswärmen q in cal. und Aktionskonstanten α .

Tafel 6.

| | Lösungs- mittel | Mol/l | q | α |
|------------------------------|--------------------|---------|-------|----------------------|
| Benzol | Hexan | 0.056 | 20150 | 5.3×10^{10} |
| Anthracen | Hexan | 0.00615 | 6750 | 2.3×10^8 |
| 9-Methyl-anthracen | Hexan | 0.01885 | 8120 | 1.0×10^8 |
| 9-Methyl-anthracen | Hexan | 0.0062 | 7050 | 1.3×10^8 |
| Benzol | Eisessig | 0.056 | 29150 | 3.7×10^{10} |
| Anthracen | Eisessig | 0.0062 | 10850 | 2.8×10^{10} |
| Thiophen | Eisessig | 0.0296 | 9800 | 9.8×10^8 |
| Benzophenon | Eisessig | 0.0600 | 7000 | 5.2 |
| Benzophenon | Eisessig | 0.1150 | 7600 | 9.1 |

Wir beobachten also auch hier die Konzentrations-Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit. Besonders bemerkenswert sind die Ergebnisse beim Thiophen. Während wir bei einer Konzentration von 0.0296 Mol/l eine Konstante erhielten, nahmen die Werte der Konstanten bei 0.0642 Mol/l mit der Zeit stark ab. Es hängt also ganz von der eigentlichen Reaktionsgeschwindigkeit ab, ob man eine Konstante erhält oder nicht. Damit steht in Übereinstimmung, daß die gefundenen Geschwindigkeitskonstanten für Benzophenon in der Nähe der Werte für Benzol liegen, die für 9-Methyl-anthracen in der Nähe der Anthracen-Werte.

Eine weitere Auswertung der gefundenen Tatsachen soll hier nicht vorgenommen werden, da die durch die Wirkung des Bromwasserstoffs unsicher gemachten Werte zur Vorsicht mahnen. Als feststehend kann gelten: I) die Konzentrations-Abhängigkeit der Geschwindigkeit der Bromierung, die hervorgerufen wird durch die Bildung von Polybromiden und durch die Ausbildung von Assoziaten der aromatischen Moleküle, II) der Nachweis, daß die aromatischen Kohlenwasserstoffe nicht in zwei Formen vorliegen, von denen die eine diradikalischer Natur sein soll. Dagegen spricht außer dem Verlauf der Bromierung bei Zugabe neuer Lösung auch die Tatsache, daß das *lin.* Benzanthracen durchaus nicht reaktionsfähiger ist, als das Anthracen, sondern ihm Gegenteil die Geschwindigkeit der Bromierung um etwa 30% niedriger liegt.