

N-Phenyl- α -pyrrolidon.

Zur Darstellung dieser Verbindung wurden 0.88 g Butyrolacton und 0.96 g Anilin im Destillationsröhrchen 12 Stdn. auf 215° erhitzt. Sodann wurde das Reaktionsprodukt bei 1 mm überdestilliert und das in Äther aufgenommene Destillat zur Entfernung des nicht umgesetzten Anilins mit 2-proz. HCl mehrfach ausgeschüttelt. Nach dem Vertreiben des Äthers wurde bei 1 mm destilliert, wobei das gewonnene *N*-Phenyl- α -pyrrolidon bei 130—140° überging. Das Rohprodukt schmolz bei 65—67° und nach dem Umlösen aus Wasser bei 68—69°. Ausbeute 0.962 g, d. s. 55% der berechneten. Diese Verbindung wurde bereits von R. Anschütz und Ch. Beavis⁵⁾ durch Reduktion von 1-Phenyl-3.4.5.5-tetrachlor- Δ^3 -pyrrolon-(2) erhalten.

3.553 mg Sbst.: 9.745 mg CO₂, 2.145 mg H₂O.

C₁₀H₁₁ON. Ber. C 74.49, H 6.88. Gef. C 74.80, H 6.75.

N-[*p*-Tolyl]- α -pyrrolidon.

0.86 g Butyrolacton und 0.93 g *p*-Toluidin wurden im Siederöhrchen 12 Stdn. auf 210—220° erhitzt. Hierauf wurde das Reaktionsprodukt im Ölvakuum fraktioniert. Nach einem geringen Vorlauf bis 100° ging die Hauptmenge bei 1 mm und 125—135° Luftbad über. Das Destillat erstarrte krystallinisch, schmolz bei 78—80° und lieferte nach dem Umlösen aus Äther-Petroläther bei 81—82° schmelzende Krystalle. Die Ausbeute war 67.5% der berechneten. Auch diese Verbindung wurde auf anderem Wege von R. Anschütz und A. Guenther⁶⁾ dargestellt.

4.740 mg Sbst.: 13.160 mg CO₂, 3.235 mg H₂O.

C₁₁H₁₃ON. Ber. C 75.38, H 7.48. Gef. C 75.72, H 7.63.

485. Karl Lauer und Haruo Shingu: Der Einfluß des Lösungsmittels auf den Ablauf chemischer Reaktionen, X. Mittel.: Die Kinetik der Umsetzung von Allylbromid mit Natriumphenolat in dissoziierenden Lösungsmitteln.

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

(Eingegangen am 31. Oktober 1936.)

Zu den bemerkenswertesten Umsetzungen, bei denen das Lösungsmittel einen entscheidenden Einfluß auf den Ablauf ausübt, gehört die Allylierung der Phenole. Von L. Claisen und Mitarbeitern aufgefunden und eingehend untersucht, schließt sich diese Umsetzung einmal infolge ihrer Konzentrations-Abhängigkeit eng an die Reihe der Alkylierungen der Phenolate und Alkoholate an und besitzt infolge ihres allgemeinen Verlaufes unsere Anteilnahme in reaktionskinetischer Hinsicht. Darüber hinaus tritt bei der Allylierung in nicht-dissoziierenden Lösungsmitteln neben der *O*-Allylierung auch eine *C*-Allylierung auf, die diese Umsetzung in Beziehung bringt zur sogenannten Metall-Substitution bzw. der Keto-Enol-Tautomerie¹⁾.

⁵⁾ A. 295, 39 [1896]. Die Einwirkung von Anilin auf γ -Valerolacton haben B. Emmerl u. E. Meyer (B. 54, 210 [1921]) beschrieben. ⁶⁾ A. 295, 54 [1896].

¹⁾ B. 45, 3157 [1912]; A. 401, 31 [1913]; 418, 69 [1919]; 442, 210 [1925]; Journ. prakt. Chem. [2] 105, 66 [1922].

Für beide Erscheinungen sind eine Reihe von theoretischen Vorstellungen entwickelt worden, die aber noch keineswegs zu einem befriedigenden und allgemein anerkannten Ergebnis geführt haben. In dieser Arbeit soll zuerst über die Kinetik der *O*-Allylierung berichtet werden.

Läßt man Allylbromid in Alkohol- oder Aceton-Lösung auf Natriumphenolat einwirken, so erhält man in glatter Umsetzung den Phenol-allyl-äther mit einer Ausbeute von 98—99% d. Th. Als Nebenprodukt treten 1—2% *O*-Allyl-phenol auf²⁾. Wir haben uns davon überzeugt, daß diese Angaben des Schrifttums zutreffend sind.

Zum näheren Verständnis dieser Umsetzung nimmt man an, daß sie zwischen dem Halogenalkyl und dem Phenolat-Ion erfolgt. Diese Annahme ist wohl wahrscheinlich, aber durchaus unbewiesen. Wir haben daher zuerst die Lösung dieser Frage unternommen.

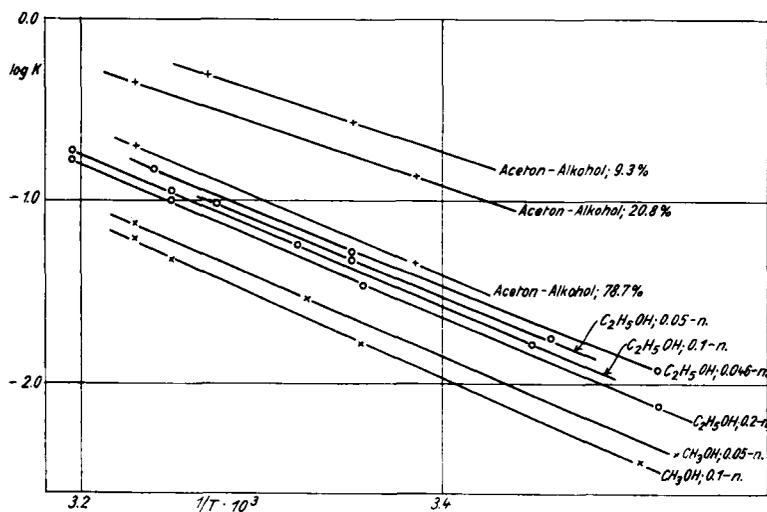
In Tafel 1 sind die Reaktionsgeschwindigkeits-Konstanten für die Umsetzung in absol. Äthylalkohol zusammengestellt, in Abbild. 1 die logK-Werte gegen $1/T$ graphisch aufgetragen. Die Versuche wurden in einem großen, mit Rührwerk und elektrischer Heizung versehenen Thermostaten ausgeführt, der es erlaubte, die Temperatur beliebig mit einer Genauigkeit von 0.1° konstant zu halten. Die Versuche wurden in Reagensgläsern mit eingeschliffenem Stopfen ausgeführt, die Lösungen vor dem Zusammenbringen auf die gewünschte Temperatur eingestellt. Die Analyse der Reaktionsprodukte erfolgte durch Eingießen in Wasser, das titrierte Mengen Salzsäure enthielt, wodurch die Reaktion sofort unterbrochen wurde, und Zurücktitrieren der unverbrauchten Salzsäure mittels n_{160} -Natronlauge mit Phenolphthalein. Man ermittelt bei dieser Arbeitsweise mit sehr großer Genauigkeit die Menge des nicht umgesetzten Phenolates, wie wir uns durch Versuche überzeugten.

Tafel 1. Reaktionsgeschwindigkeits-Konstanten $K \times 10^3$ der Allylierung in absol. äthylalkohol. Lösung.

T°	Konz. (Mol/l)				
	0.2	0.1	0.066	0.05	0.0467
313	165.1	187.0	—	—	—
309	—	—	—	—	146.8
308	101.5	112.5	—	—	—
305.5	—	—	—	96.3	—
303.1	—	—	73.65	—	—
301.7	—	59.0	—	—	—
299	—	—	—	—	52.2
298.5	—	—	—	48.35	—
298	34.8	—	—	—	—
290.4	—	—	19.33	—	—
289.8	—	16.44	—	—	—
289	—	—	—	18.7	—
284.6	7.41	—	—	—	11.55
283.8	6.6	—	—	—	—

²⁾ I. Claisen, A. **442**, 225 [1925].

Man erkennt vorerst die Konzentrations-Abhängigkeit der Umsetzung, die streng bimolekular verläuft. Die Genauigkeit der Messungen ist verhältnismäßig sehr gut. Die Gültigkeit der Arrheniusschen Beziehung ergibt sich aus der schönen Linearität der Kurven in Abbild. 1.



Abbild. 1.

Die Konzentrations-Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit wurde allgemein als eine Bestätigung dafür angesehen, daß diese und ähnliche Umsetzungen zwischen Alkylhalogeniden und Phenolat- bzw. Alkoholat-Ion erfolgen³⁾. Hiermit stehen drei Fragen offen, nämlich: Verläuft die Umsetzung in dissozzierenden Lösungsmitteln zwischen Alkylhalogenid und 1) Ion, oder 2) nicht ionisiertem Molekül, oder 3) mit beiden nebeneinander. Zur Beantwortung dieser Fragen ist schließlich von S. F. Acree und Mitarbeitern die sogenannte „Dual Theory“ entwickelt worden, wonach Ion und Molekül nebeneinander reagieren sollen⁴⁾.

Bei näherer Betrachtung aber fordert diese Theorie zur Kritik heraus. So wurde in einer Reihe von Arbeiten, bei denen dieser Einfluß der Verdünnung auf die Reaktionsgeschwindigkeit beobachtet wurde, festgestellt, daß die betreffenden Reaktionen nicht so ablaufen, wie es die dissozzierende Wirkung des Lösungsmittels erwarten ließ. Man hat diese Unstimmigkeiten jedoch stets nicht weiter beachtet. Wir haben nun, wie aus den folgenden Tafeln 2 und 3 hervorgeht, festgestellt, daß die Allylierung des Phenolates zwar in allen verwendeten, dissozzierenden Lösungsmitteln mit steigender Verdünnung auch steigende Reaktionsgeschwindigkeit zeigt, daß aber die Reaktion in Aceton, dem Lösungsmittel mit der kleinsten DEK, der kleinsten dissozzierenden Wirkung und dem kleinsten Assoziations-Faktor am raschesten verläuft (Tafel 4).

³⁾ Hecht, Conrad u. Brückner, Ztschr. physikal. Chem. **3**, 450 [1889]; **5**, 289 [1890]; A. Hantzsch, B. **39**, 2473 [1906] usw.

⁴⁾ Amer. chem. Journ. **48**, 352 [1912]; **49**, 116 [1913]; Journ. Amer. chem. Soc. **37**, 2473 [1915].

Tafel 2. Reaktionsgeschwindigkeits-Konstanten $K \times 10^3$ der Allylierung in absol. Methylalkohol.

T°	Konz. Mol/l	
	0.10	0.05
310.1	61.70	73.70
308	46.50	—
301	—	28.90
298	16.44	—
285.3	3.66	—
283.4	—	3.94

Wenn sich aus der Zunahme der Reaktionsgeschwindigkeit mit steigender Verdünnung ergibt, daß die Umsetzung mit dem Phenolat-Ion leichter und rascher verläuft als mit dem nicht-ionisierten Molekül, dann sollte die Allylierung in der Reihe der Lösungsmittel: Methylalkohol, Äthylalkohol, Aceton, immer langsamer werden.

Tafel 3. Reaktionsgeschwindigkeits-Konstanten der Allylierung in Gemischen von absol. Äthylalkohol und absol. Aceton. Konz. 0.1 Mol/l. Die Zusammensetzung des Lösungsmittel-Gemisches ist in Mol-% angegeben. $K \times 10^3$.

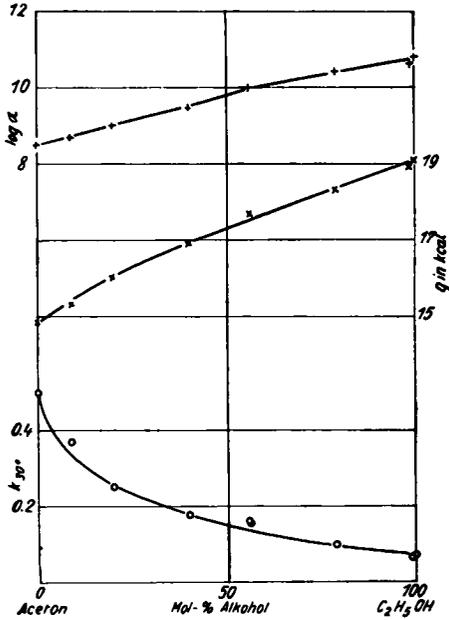
T°	Mol-% Alkohol im Gemisch					
	99.4	78.7	55.8	40.8	20.8	9.3
309.6	—	198.8	—	—	442.4	—
306.2	—	—	—	—	—	486.0
303	69.4	—	115.9	167.6	—	—
299	—	—	—	—	—	265.0
296.2	—	—	—	—	136.0	—
295.8	—	49.6	—	—	—	—
293.1	—	—	—	63.7	—	—
286.2	—	—	28.4	—	—	—
285.2	9.7	—	—	—	—	—
275.3	—	—	8.3	—	—	—

Tafel 4. Reaktionsgeschwindigkeits-Konstanten der Allylierung $K \times 10^3$, DEK und Assoziations-Faktor des Lösungsmittels.

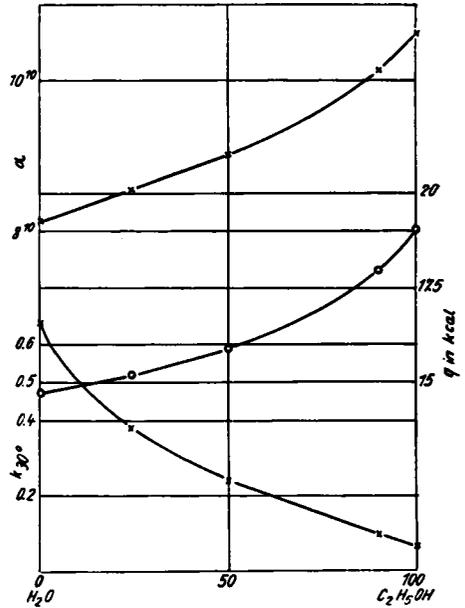
	Methyl- alkohol	Äthyl- alkohol	Aceton	Wasser
$K \times 10^3$ (0.1-n. 30°)	28.2	76.6	500	660
DEK (20°)	32	26	22	82
A.-F.	3.4	2.7	1.3	3.8

Wie man aus den Abbild. 1 und 2 erkennt, verlaufen die Umsetzungen auch in Methylalkohol und in Aceton-Äthylalkohol streng bimolekular und gehorchen der Arrheniusschen Gleichung. Abbild. 2 zeigt weiter, daß die Reaktionsgeschwindigkeit in dem Gemisch von Äthylalkohol mit Aceton sich gleichmäßig verändert, ohne daß ein Minimum oder Maximum auftritt.

Schließlich haben wir noch den Einfluß von Wasser im Lösungsmittel untersucht, die Ergebnisse sind in der Tafel 5 wiedergegeben, Abbild. 3 zeigt die Verhältnisse graphisch.



Abbild. 2.



Abbild. 3.

Tafel 5. Reaktionsgeschwindigkeits-Konstanten der Allylierung in Gemischen von Äthylalkohol und Wasser. Zusammensetzung des Lösungsmittel-Gemisches in Mol-%. $K \times 10^3$. Konz. 0.1-n.

T°	Mol-% Wasser im Gemisch		
	76.0	50.0	9.7
313	897.0	—	—
303	377.0	232.1	96.0
295	—	—	42.3
283.2	57.4	36.8	—

Man erkennt aus Voranstehendem, daß auch Wasser die Reaktionsgeschwindigkeit deutlich erhöht. Bemerkenswert ist nun der in der folgenden Tafel 6 zusammengefaßte Zusammenhang zwischen Lösungsmittel, Reaktionsgeschwindigkeit, Aktivierungsenergie und Aktionskonstante.

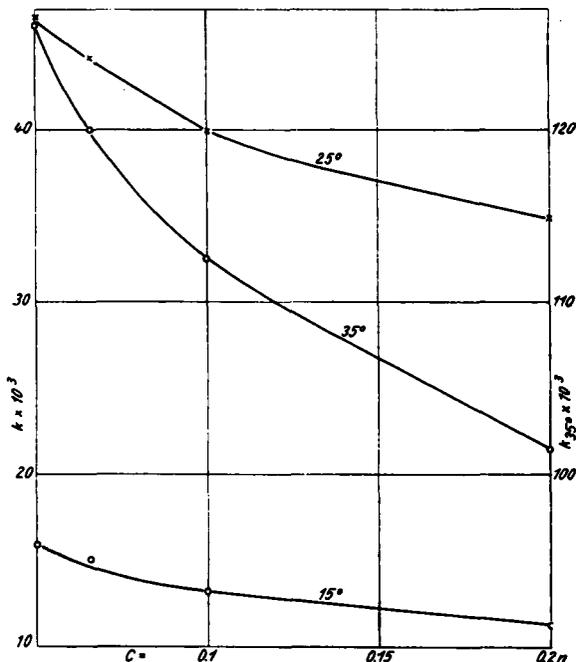
Tafel 6. Reaktionskinetische Daten für die Allylierung von Natriumphenolat in verschiedenen Lösungsmitteln in 0.1-n. Lösung. $K \times 10^3$ bei 30°.

Lösungsmittel	K	q in Kcal	α (Sek.)
Methylalkohol	28.2	19.74	8.2×10^{10}
Äthylalkohol	67.6	19.06	6.4×10^{10}
Aceton (extrapoliert)	500.0	14.85	3.2×10^8
Wasser (extrapoliert)	660.0	14.80	1.3×10^8

Auch in Wasser-Alkohol-Gemischen scheint die Umsetzung ohne deutliches Minimum oder Maximum zu verlaufen. Extrapoliert man aus den für die Mischungen ermittelten Werten, diejenigen für reines Aceton bzw. Wasser,

so ergeben sich die in Tafel 6 wiedergegebenen Werte, denen natürlich eine gewisse Unsicherheit anhaftet. Leider kann man infolge der geringen Löslichkeit der Reaktionsteilnehmer diese Werte nicht durch den Versuch überprüfen. Immerhin aber dürfte die Extrapolation erlaubt sein, da der Kurvenverlauf in beiden Fällen durchaus klar und eindeutig ist.

Bis hierher wurde also festgestellt, daß die Reaktionsgeschwindigkeit der Allylierung der dissoziierenden Wirkung des Lösungsmittels nicht parallel geht.



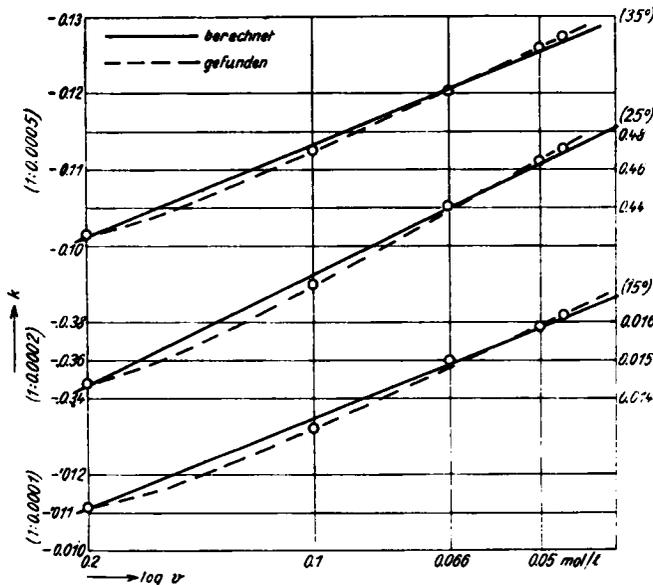
Abbild. 4. Allylierung in C_2H_5OH .

Betrachtet man nun den Einfluß der Verdünnung auf die Reaktionsgeschwindigkeit unter verschiedenen Bedingungen, dann ergeben sich sehr bemerkenswerte Tatsachen. In Abbild. 4 sind die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten für die Umsetzung in absol. Äthylalkohol bei verschiedenen Temperaturen und Konzentrationen wiedergegeben. Man erkennt deutlich die verhältnismäßige Vergrößerung der Reaktionsgeschwindigkeit und deren Temperatur-Abhängigkeit. Je höher die Reaktionstemperatur wird, desto kleiner wird die verhältnismäßige Änderung der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten mit der Verdünnung. Aus Tafel 7 erkennt man, daß die Steigerung der Reaktionsgeschwindigkeit mit der Verdünnung in der Hauptsache bedingt wird durch eine Herabsetzung der Aktivierungsenergie. Dies gilt nicht nur für Lösungen in Äthyl-, sondern auch in Methylalkohol und Lösungsmittel-Gemischen.

Tafel 7. Abhängigkeit der Aktivierungsenergie q in Kcal und der Aktionskonstanten α von der Verdünnung (Verdünnung 1/Mol):

Lösungsmittel	Verdünnung	q	α (Sek.)
C_2H_5OH	5	19.37	9.4×10^{10}
C_2H_5OH	10	19.06	6.4×10^{10}
C_2H_5OH	15.15	18.52	2.9×10^{10}
C_2H_5OH	20	18.20	1.7×10^{10}
C_2H_5OH	21.42	18.18	1.7×10^{10}
CH_3OH	10	19.74	8.2×10^{10}
CH_3OH	20	18.88	2.5×10^{10}
C_2H_5OH , 96-proz.	12.5	17.87	1.2×10^{10}
C_2H_5OH , 96-proz.	25	17.66	1.2×10^{10}

In Abbild. 5 wurden einige der von uns ermittelten Daten zur Überprüfung der alten, von Hecht, Conrad und Brückner aufgestellten empirischen Gleichung für die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten von der Verdünnung benützt⁵⁾. Die Gleichung lautet: $Kv_2/Kv_1 = a \times \log v_2/v_1$, worin a eine jeder Umsetzung eigene Konstante und v das Volumen, in dem 1 Mol gelöst ist, bedeutet. Man erkennt aus der Abbild. die annähernde Übereinstimmung, doch verlaufen die experimentell ermittelten Kurven nicht vollkommen gerade.



Abbild. 5.

Nach der „Dual Theory“ reagieren neutrales Phenolat-Molekül und Phenolat-Ion unabhängig nebeneinander. Demnach ist die beobachtete Reaktionsgeschwindigkeits-Konstante K_t :

$$K_t = [K_i \times \alpha + (1 - \alpha) \times K_m] \times [1 + f(c_{s,1/2})].$$

⁵⁾ Ztschr. physikal. Chem. 5, 259 [1890].

In dieser Gleichung bedeuten K_i und K_m in unserem Falle die Reaktionsgeschwindigkeits-Konstanten der Allylierung des Ions bzw. des Moleküls, α ist der Dissoziationsgrad A_v/A_∞ . Das zweite Glied der rechten Seite der Gleichung ist eine Korrektur für die Wirkung des während der Reaktion entstehenden Natriumbromids, die, wie wir uns überzeugt haben, in unserem Falle geringer als die Meßgenauigkeit ist, weshalb dieser Faktor bei unseren Berechnungen vernachlässigt wird.

Acree und seine Mitarbeiter haben mit Hilfe dieser Formel eine Anzahl von Umsetzungen durchgerechnet und glauben, der alten Hecht-Brückner'schen Formel damit eine theoretische Grundlage gegeben zu haben. Bei näherer Betrachtung aber zeigt sich, daß dies durchaus nicht der Fall ist.

Wir haben mit Hilfe der Formel einen Teil unserer Versuche durchgerechnet. In Tafel 8 sind die so ermittelten K_i - und K_m -Werte für drei Temperaturen zusammengestellt, die dabei benützten α -Werte entstammen Messungen von H. C. Robertson und S. F. Acree⁶⁾.

Tafel 8. K_i und K_m der Allylierung in absol. Äthylalkohol, berechnet aus den Daten der Abb. 6, die sich der Linearität am besten anpassen. V ist die Verdünnung in 1/Mol.

V	35°		25°		15°	
	K_i	K_m	K_i	K_m	K_i	K_m
5 und 15.15	0.0597	0.213	0.0146	0.0846	0.0032	0.0299
15.15 und 21.42	0.0613	0.210	0.0155	0.0835	0.0032	0.0298
5 und 10	0.0615	0.210	—	—	—	—
nach der Methode der kleinsten Quadrate	0.0589	0.215	0.0151	0.0836	0.0031	0.0300
Mittelwerte	0.061	0.212	0.015	0.084	0.0032	0.0300

Wie Abbild. 6 zeigt, erfüllen die so ermittelten Werte die Bedingungen der Arrheniusschen Gleichung. Man findet für die beiden Reaktionen:

$$K_m = 1.79 \times 10^{17} \times e^{-26000/RT}, \quad K_i = 2.51 \times 10^{11} \times e^{-17000/RT}.$$

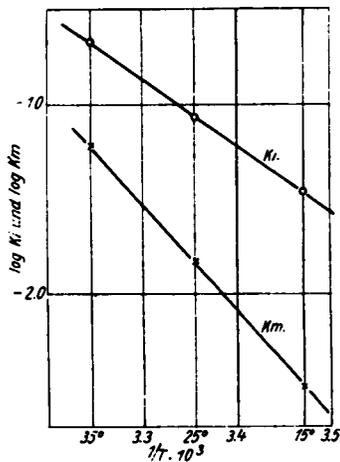
Die so berechneten K -Werte stimmen mit den beobachteten praktisch vollkommen überein. Überprüft man die für die Konzentration von 0.2- n . beobachteten und berechneten Werte mittels der Gleichung: $K = K_m - (K_i - K_m) \cdot \alpha$, so ergeben sich die in Tafel 9 zusammengestellten Werte.

Tafel 9. Reaktionsgeschwindigkeits-Konstanten bei der Verdünnung $V=5$.

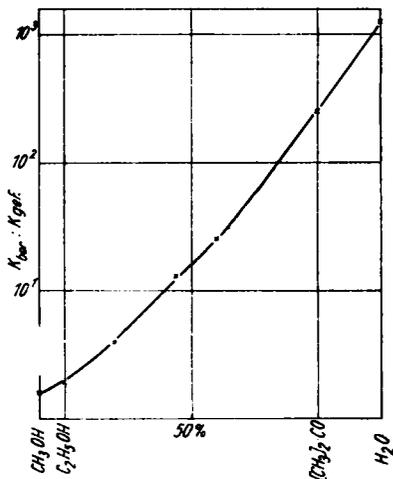
T°	K_m	K_i	$K(\text{beob.})$	$K(\text{ber.})$	$K(\text{beob.})/K(\text{ber.})$	
40	0.262	0.122	0.333	0.1651	0.177	0.93
35	0.273	0.061	0.212	0.1015	0.102	1.00
25	0.288	0.015	0.084	0.0348	0.035	1.00
15	0.299	0.0032	0.030	0.0112	0.0112	1.00
11.5	0.302	0.00187	0.0216	0.00741	0.00785	0.94
10.8	0.303	0.00167	0.020	0.00660	0.00722	0.91
0	0.314	0.00027	0.0061	0.00174	0.00209	0.83

Die Abweichungen sind beträchtlich, während in diesem Temperaturbereich gute Übereinstimmung zu erwarten ist.

⁶⁾ Journ. physical. Chem. **19**, 419 [1915].



Abbild. 6.



Abbild. 7.

Nimmt man die Richtigkeit der Voraussetzungen der „Dual Theory“ an, dann bedeuten diese Tatsachen, daß die Umsetzung tatsächlich mit den beiden Molekülformen nebeneinander und unabhängig voneinander verläuft. Diese Voraussetzungen sind aber bei näherer Betrachtung durchaus nicht eindeutig und zwingend.

Stellt man die alte empirische Tatsache der Linearität zwischen den K -Werten und dem $\log v$ bzw. A_v/A_∞ einander gegenüber, dann ergibt sich:

$$Kv = K_1 + a \times \log v$$

$$Kv = Km + (Ki - Km) \times A_v/A_\infty.$$

Die „Dual Theory“ bezeichnet demnach nichts weiter als: $A_v/A_\infty = \alpha = b + c \times \log v$ (b und c sind Konstanten), d. h. in gewissem Konzentrationsbereich verlaufen die A_v/A_∞ -Werte mit $\log v$ linear. Dies ist aber eine Erscheinung, die für zahlreiche Elektrolyte bekannt ist.

Wurde somit gezeigt, daß schon aus theoretischen Überlegungen die „Dual Theory“ nicht bewiesen ist, so wird im weiteren zu erkennen sein, daß sie nicht richtig sein kann. Bei Betrachtung der Leitfähigkeiten für Natriumphenolat in absol. Äthylalkohol⁶⁾ ergibt sich, daß das Ostwaldsche Verdünnungsgesetz nicht erfüllt ist, wie Tafel 10 zeigt. Zum Vergleich wurden auch die entsprechenden Werte für Natriumhydroxyd in Alkohol, die Messungen von E. Hägglund⁷⁾ entstammen, wiedergegeben. Man erkennt die fast vollständige Übereinstimmung der Werte für das starke Hydroxyd und das Phenolat sowie die Nichterfüllung des Ostwaldschen Gesetzes. Bemerkenswert ist auch die Größe der Abnahme der Ostwaldschen Konstanten mit der Verdünnung. Mit steigender Konzentration von 0.01 auf 0.1 steigt die Konstante auf das 1.6-fache bei den Phenolaten, auf das 2-fache beim Natriumhydroxyd. In Wasser beträgt diese Steigerung für ein-

⁷⁾ Journ. Chim. physique **10**, 212 [1912].

wertige starke Elektrolyte etwa drei. Diese Messungen zeigen demnach nicht weniger, als daß das Natriumphenolat in Äthylalkoholischer Lösung nicht als schwacher Elektrolyt anwesend ist, d. h., daß Λ_v/Λ_∞ nicht den wahren Dissoziationsgrad angibt, sondern lediglich die empirische Beziehung, daß in gewissem Konzentrationsbereich der scheinbare Dissoziationsgrad in gewisser Beziehung steht zur Konzentration.

Die für das Natriumphenolat ermittelten Leitfähigkeiten zeigen ebenso wie die für das Natriumhydroxyd ermittelten für Äthylalkohol als Lösungsmittel bei einer Verdünnung von etwa $v = 60$ bis $v = \infty$ genügende Linearität nach der Gleichung von L. Onsager⁸⁾, lassen demnach eine Anwendung zur Bestimmung des „wirklichen Dissoziationsgrades“ nicht zu. Hinzu kommt noch, daß die Viscosität der Lösungen bei den genannten Berechnungen nicht berücksichtigt wurde, so daß sich die Theorie noch mehr von den wirklichen Erscheinungen entfernt.

Tafel 10. Ostwaldsche Konstanten für Natriumphenolat und NaOH in Äthylalkohol.

V (l/Mol)	NaOH (18°)	K $\times 10^3$		
		0°	25°	35°
16	2.95	2.75	1.99	1.75
128	—	1.70	1.30	1.10
160	1.47	—	—	—
256	—	1.60	1.18	1.01

Die „Dual Theory“ ist demnach nichts anderes als eine Umformung der alten Hecht-Brücknerschen Beziehung und ist ebenfalls nur als empirische Formel zu werten. Damit ist keineswegs gesagt, daß die Annahme des Nebeneinander der beiden Umsetzungen falsch sein muß, nur ist diese Annahme unbewiesen.

Bei Betrachtung der von uns ermittelten reaktionskinetischen Daten ergeben sich weitere Einwände. Die Aktivierungsenergie der Gesamtumsetzung nimmt mit steigender Verdünnung ab. Daraus müßte geschlossen werden, daß die Umsetzung mit dem Phenolat-Ion mit kleinerer Aktivierungsenergie verläuft als die Umsetzung mit dem Molekül. Zu den gleichen Ergebnissen führte auch die Berechnung der reaktionskinetischen Daten nach der „Dual Theory“. Dies würde aber andererseits bedeuten, daß in Wasser bzw. Aceton mehr Phenolat-Ionen anwesend sind als bei gleicher Konzentration in den beiden Alkoholen.

Ganz abgesehen, daß dies nicht wahrscheinlich ist, weil die dissozzierende Wirkung des Wassers mit 1 angenommen, die des Methylalkohols etwa $\frac{1}{3}$, die des Äthylalkohols etwa $\frac{1}{4}$ und die des Acetons etwa $\frac{1}{6}$ ist, ergibt eine Überlegung die Unmöglichkeit dieser Ergebnisse. Die für die Umsetzung zwischen Phenolat-Ion und Brom-Allyl ermittelte Aktivierungsenergie beträgt 17000 cal. Dies sollte die für diese Umsetzung unter allen Umständen gültige Kennzahl sein. Nun ergeben sich für die Gesamtreaktion in Wasser und Aceton fast gleich hohe Aktivierungsenergien von etwa 14800 cal. Demnach müßte in diesen Lösungsmitteln eine reaktionsfähige Form des Natrium-

⁸⁾ Physikal. Ztschr. 27, 388 [1926]; 28, 277 [1927].

phenolates anwesend sein, die in großer Menge vorhanden sein müßte, und deren Umsetzung mit einer sehr niedrigen Aktivierungswärme verlaufen müßte. Diese Form dürfte aber nicht das Ion sein.

Es liegt auf der Hand, daß die Allylierung wie alle anderen Alkylierungen der Alkoholate und Phenolate nicht mit den freien Ionen erfolgt, ebenso wenig wie mit den freien Molekülen, sondern daß in Übereinstimmung mit den von uns in den früheren Arbeiten dieser Reihe festgestellten Tatsachen, in diesen Lösungen Assoziante und Solvate vorliegen, deren Zusammensetzung mit der Verdünnung große Veränderungen erleidet.

Wir sind geneigt, in der Lösung des Phenolates in den zur Untersuchung herangezogenen Lösungsmitteln Lösungen mittelstarker Elektrolyte anzunehmen, in denen die Umsetzung wohl ausschließlich mit den Phenolat-Ionen erfolgt. Die Änderung der Reaktionsgeschwindigkeit mit der Verdünnung ist verursacht durch die Einflüsse des Lösungsmittels auf den Zustand der Phenolat-Ionen. Mit Hilfe dieser Vorstellungen gelingt es auch, der Schwierigkeit Herr zu werden, daß die Umsetzung in Aceton schneller abläuft als in den Alkoholen.

Wenn wir Natriumphenolat in Wasser gelöst betrachten, dann liegt ganz fraglos ein starker, praktisch vollständig dissoziierter Elektrolyt vor. Die Ionen sind zwar hydratisiert, aber können nicht so nahe aneinander heran, um durch Ausbildung von Assoziaten die Reaktionsfähigkeit stark zu schwächen. Lösen wir das Phenolat in den Alkoholen, dann wird die Dissoziation infolge verschiedener Gründe abnehmen, vor allem infolge der geringeren dissoziierenden Wirkung des Lösungsmittels, die sich in der DEK ausspricht. Daneben aber werden noch andere Kräfte auftreten, die für die Abnahme der Reaktionsgeschwindigkeit verantwortlich sind. Abgesehen von der anders als in Wasser gearteten Solvatation werden die nach der Theorie von Gronwall und La Mer⁹⁾ zu erwartenden elektrostatischen Kräfte zur Ausbildung von elektro-valenten Molekülkomplexen führen, zu deren Zerlegung im Falle der Umsetzung eine erhöhte Aktivierungsenergie notwendig ist, wie sie sich in der Tat erkennen läßt.

In Aceton schließlich liegt ein Lösungsmittel vor, das nach P. Walden zu den differenzierenden Lösungsmitteln gehört, das keine Hydroxylgruppen enthält und daher nur mit Kationen koordinative Bindungen eingehen kann, während die Anionen unsolvatisiert bleiben. Dies heißt aber nichts anderes, als daß in Aceton zwar nur relativ wenige Ionen des Phenolates vorhanden sind, daß diese aber nur in ganz geringem Maße solvatisiert sind, oder überhaupt nicht, so daß trotzdem die Umsetzung rasch und mit kleiner Aktivierungsenergie verläuft.

Auf Grund unserer Untersuchung ergibt sich also, daß die Alkylierung der Alkoholate und Phenolate im allgemeinen, die Allylierung des Phenolates im besonderen, höchstwahrscheinlich nur mit dem Phenolat-Ion verläuft. Als Ursache für die eigenartigen Vorgänge, die mit dem Wechsel des Lösungsmittels bzw. mit der Verdünnung auftreten, sind Erscheinungen anzunehmen, die, mit Solvatation und Assoziation nahe verwandt, in das noch ungeklärte Gebiet der starken Elektrolyte verweisen.

⁹⁾ Physikal. Ztschr. **29**, 358 [1928].

Anhang.

Wir haben die von uns ermittelten Reaktionsgeschwindigkeits-Konstanten bzw. die aus diesen berechneten Aktivierungsenergien und Aktionskonstanten dazu benützt, um in der von dem einen von uns angegebenen Weise¹⁰⁾ diese Werte mit den nach der Kollisions-Theorie zu erwartenden theoretischen Werten zu vergleichen. In Tafel 11 und Abbild. 7 sind die gefundenen Tatsachen zusammengestellt.

Ganz allgemein ergibt sich, daß die Allylierung in den Alkoholen etwa entsprechend der Theorie verläuft, während sie in Aceton und Wasser ebenso wie in Gemischen dieser mit Alkohol wesentlich langsamer verläuft.

Tafel 11. Vergleich der berechneten und gefundenen Reaktionsgeschwindigkeits-Konstanten der Allylierung des Phenolates in verschiedenen Lösungsmitteln bei 30°.

Lösungsmittel	K (ber.)	K (gef.)	K (ber.)/K (gef.)
Methylalkohol	1.0×10^{-3}	4.5×10^{-4}	2.0
Äthylalkohol	3.1×10^{-3}	1.1×10^{-3}	2.8
Äthylalkohol-Aceton 0.6 %	3.9×10^{-3}	1.2×10^{-3}	3.3
Äthylalkohol-Aceton 21.3 %	1.0×10^{-2}	1.7×10^{-3}	6.0
Äthylalkohol-Aceton 44.2 %	2.9×10^{-2}	2.7×10^{-3}	1.1×10
Äthylalkohol-Aceton 59.2 %	1.2×10^{-1}	2.8×10^{-3}	4.4×10
Äthylalkohol-Aceton 79.2 %	5.8×10^{-1}	4.2×10^{-3}	1.4×10^2
Äthylalkohol-Aceton 90.7 %	1.6	6.2×10^{-3}	2.6×10^2
Aceton (extrapoliert)	3.3	8.3×10^{-3}	4.0×10^2
Alkohol-Wasser 9.7 %	2.2×10^{-2}	1.6×10^{-3}	1.0×10
Alkohol-Wasser 76.0 %	2.7×10^{-1}	6.3×10^{-3}	4.3×10
Wasser (extrapoliert)	1.3×10	1.1×10^{-2}	1.2×10^3

Wir finden also die bemerkenswerte Tatsache, daß die Umsetzungen in den Alkoholen, die die kleinsten Reaktionsgeschwindigkeits-Konstanten zeigen, etwa der Theorie entsprechend verlaufen, während die viel „schnelleren Umsetzungen“ in Wasser und Aceton, schnell wegen ihrer größeren Reaktionsgeschwindigkeits-Konstanten, viel langsamer verlaufen, als es die Theorie verlangt. Auch diese Beobachtungen sprechen für starke, intermolekulare Einflüsse zwischen Lösungsmittel und Gelöstem in Wasser und Aceton.

¹⁰⁾ IX. Mitteil.: B. 69, 2618 [1936].