

(-)- <i>ac</i> -Tetrahydro- $\beta$ -naphthol.	(+)- <i>ac</i> -Tetrahydro- $\beta$ -naphthol.
Neo-ergosterin	<i>epi</i> -Neo-ergosterin
Ergosterin	
Cholesterin	<i>epi</i> -Cholesterin
Ergostanol	<i>epi</i> -Ergostanol
Cholestanol	<i>epi</i> -Cholestanol
Sitosterin	
Stigmasterin	
$\beta$ -3-Oxy- <i>allo</i> -cholansäure und die niederen Homologen	$\alpha$ -3-Oxy- <i>allo</i> -cholansäure und die niederen Homologen
<i>trans</i> -Androsteron	Androsteron
Allo-cholesterin	<i>epi</i> -Allo-cholesterin
Koprosterin	<i>epi</i> -Koprosterin
$\beta$ -3-Oxy-cholansäure und die niederen Homologen	Lithocholsäure und die niederen Homologen
Tigogenin	Digitoxigenin
Uzaringenin	
Hydroxylgruppe an C-3 <i>cis</i> zu der Methyl- gruppe C-10	Hydroxylgruppe an C-3 <i>trans</i> zu der Methylgruppe C-10

## 88. W. Brenschede und H.-J. Schumacher: Der durch Brom katalysierte Zerfall des Acetaldehyds.

[Aus d. Institut für Physik. Chemie d. Universität Frankfurt a. M.]

(Eingegangen am 5. Februar 1937.)

Durch Untersuchungen, insbesondere von Hinshelwood<sup>1)</sup> und Mitarbeitern, ist bekannt geworden, daß die Zerfallsgeschwindigkeit einer Anzahl von Gruppen organischer Moleküle durch Halogene, in besonders starkem Maße durch Jod, beschleunigt wird. Von denselben Verfassern sind auch theoretische Vorstellungen über den Ablauf dieser Reaktionen entwickelt worden. Eine Erklärungsmöglichkeit, die für die Mehrzahl dieser Reaktionen gelten soll, ist folgende: Das Halogen bildet mit dem organischen Molekül einen „Komplex“. Dieser „Komplex“ kann nun entweder zerfallen unter Bildung der Endprodukte der Reaktion und Rückbildung des Halogens, oder er wird durch Stoß mit dem Katalysatormolekül (Halogen) bzw. mit dem organischen Molekül desaktiviert und zerfällt in die unzersetzten Ausgangsstoffe. Wesentlich ist, daß der Zerfall des „Komplexes“ in die Endprodukte einer erheblich geringeren Aktivierungswärme bedarf als der Zerfall des organischen Moleküls allein. Die mathematische Behandlung dieser Ansätze führt zu Gleichungen, die tatsächlich den Reaktionsverlauf der meisten derartigen Reaktionen formal darzustellen vermögen.

Diese formale Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment ist an sich noch kein Beweis, daß diese mehr physikalische Deutung der Katalyse in jedem Falle auch wirklich zutrifft. Es wäre nämlich denkbar, daß ein mehr oder weniger komplizierter Kettenmechanismus, der sich auf rein chemische Reaktionen begründet, den Reaktionsverlauf darzustellen vermag<sup>2)</sup>. Ins-

<sup>1)</sup> S. Bairstow u. C. N. Hinshelwood, Proc. Roy. Soc. London, Ser. A **142**, 77 [1933].

<sup>2)</sup> H.-J. Schumacher, Journ. electrochem. Soc., im Druck. Dort Literaturzusammenstellung und allgemeine Diskussion der Halogenkatalyse.

besondere bei hohen Temperaturen, wo die Halogene ja recht reaktionsfähig sind, wird man hieran denken müssen. Tatsächlich konnte auch von Faulk und Rollefson<sup>3)</sup> gezeigt werden, daß für die überwiegende Mehrzahl der Jodkatalysen die letztgenannte „chemische“ Theorie zutrifft.

Nach Fromherz<sup>4)</sup> wird nun der Acetaldehyd-Zerfall, der, wie Hinshelwood gezeigt hat, durch Jod katalytisch beeinflusst wird, auch durch Brom katalysiert. Die Reaktion, deren Geschwindigkeit durch Zusatz von Bromdampf vom Druck einiger Millimeter Quecksilber um einige Zehnerpotenzen erhöht wird, ist bei Temperaturen zwischen 320 und 380<sup>o</sup> bequem meßbar. Die Zerfallsgeschwindigkeit verläuft nach Fromherz proportional dem Bromdruck, während sie von der Aldehydkonzentration nur wenig beeinflusst wird. Der Reaktionsverlauf läßt sich durch die „physikalische Theorie“ der Halogenkatalyse deuten. In der Arbeit von Fromherz fehlen nun Angaben darüber, ob nach Reaktionsende auch noch alles zu Beginn zugefügte Brom vorhanden ist. Um nun diese Frage, die für die Deutung des Vorganges als Katalyse von ausschlaggebender Bedeutung ist, zu klären, haben wir zunächst einige Versuche von Fromherz wiederholt und dann, durch die hierbei gewonnenen Ergebnisse veranlaßt, eine Anzahl weiterer Versuche ausgeführt.

Wir beabsichtigten ursprünglich, den Bromgehalt des Reaktionsgemisches fortlaufend durch optische Messungen (Photometrieren) zu verfolgen. Aus diesem Grunde wurde ein Reaktionsgefäß aus Quarz mit planen Stirnwänden (8 cm lang, 5 cm Durchmesser) gewählt, das sich im Strahlengang eines Zeiß-Photometers befand und dementsprechend horizontal in einem elektrisch geheizten Ofen angeordnet war, der vorne und hinten Klappen zum Lichtdurchlaß besaß. Die Temperatur im Ofen wurde mit einem geeichten Thermo-element gemessen. Bei der geringen Versuchsdauer war es leicht, die Temperatur auf 1<sup>o</sup> konstant zu halten.

Vom Reaktionsgefäß führte eine capillare Leitung zum Quecksilbermanometer und zu der übrigen Apparatur. Es wurden zunächst Glasventile an Stelle von Hähnen verwendet; als sich aber zeigte, daß gefettete Hähne den Reaktionsverlauf nicht wesentlich beeinflussten, wurden am Reaktionsgefäß und am Vorratsgefäß für den Aldehyd Hähne angebracht. Ferner erwies es sich als notwendig, nach je 3—4 Versuchen das Reaktionsgefäß herauszuschneiden und zu säubern und sämtliche Leitungen zu erneuern, da sich Polymerisationsprodukte bildeten, die ein einwandfreies Arbeiten stark behinderten. Die verwendeten Substanzen wurden in gekühlten Fällen aufbewahrt. Das Brom war reinstes Präparat von Merk und im Vakuum indestilliert worden. Der Bromwasserstoff wurde aus 66-proz. Bromwasserstoffsäure durch Überleiten über Phosphorpentoxyd im Vakuum gewonnen. Das Methylbromid und der Acetaldehyd waren ebenfalls reinste Produkte, die mehrere Male im Vakuum destilliert worden waren.

Wir arbeiteten bei Temperaturen von 320—350<sup>o</sup> mit Aldehyddrucken von etwa 100—170 mm und Bromdrucken von 10—30 mm Quecksilber bei Versuchstemperatur. Unsere Ergebnisse hinsichtlich des formalen Ablaufs der Reaktion stimmten mit denen von Fromherz angegebenen im wesentlichen überein.

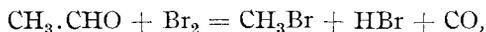
<sup>3)</sup> Journ. Amer. chem. Soc. **58**, 1755 [1936].

<sup>4)</sup> Ztschr. physik. Chem. (B) **25**, 301 [1934].

Ein Versuch, die Bromkonzentration zu Beginn während der Reaktion optisch zu messen, scheiterte, da bereits wenige Sek. nach Zugabe des Broms dieses restlos verschwunden war. Nun läßt sich aber zeigen, daß bereits bei Temperaturen, bei denen noch keine merkliche Katalyse auftritt, das Brom im Licht ebenfalls schnell mit dem Aldehyd reagierte. Die optische Methode läßt sich also in der hier angegebenen Weise nicht erfolgreich verwenden. Wir haben nun den Versuch in der Weise umgeändert, daß wir nach Zugabe von Brom den Aldehyd völlig zerfallen ließen und dann die gasförmigen Endprodukte photometrierten. Aber auch in den Zerfallsprodukten ließ sich kein freies Brom mehr optisch nachweisen. Daß zwischen dem etwa noch vorhandenen Brom und den Reaktionsprodukten keine merkliche photochemische Reaktion stattgefunden hatte, ließ sich durch Zugabe von Brom, dessen Konzentration sich exakt optisch bestimmen ließ, beweisen.

Hierdurch ist gezeigt, daß der Zerfall des Acetaldehyds nicht durch Brom katalysiert wird, sondern daß das Brom bei der hohen Temperatur sehr schnell mit dem Aldehyd reagiert, und daß offenbar die hierbei gebildeten Produkte für den weiteren Zerfall des Aldehyds verantwortlich zu machen sind.

Diese Aussage läßt sich direkt prüfen. Wir haben nämlich das die Endprodukte der Reaktion enthaltende Reaktionsgefäß mit flüssiger Luft gekühlt und dann die nicht kondensierbaren Gase ( $\text{CO} + \text{CH}_4$ ) abgepumpt. Wir haben dann wieder erwärmt, frischen Acetaldehyd zugesetzt und den Zerfall von neuem gemessen. Die Geschwindigkeit war die gleiche wie beim vorhergehenden Versuch mit Bromzusatz (Fig. 2, Kurve a und b). Hiermit ist gezeigt, daß die Reaktionsprodukte des Broms mit dem Aldehyd den Zerfall bestimmen. Als Reaktionsprodukte vermuteten wir, gemäß der Reaktion



Methylbromid und Bromwasserstoff. Um diese Produkte nachzuweisen, wurden folgende Versuche gemacht: Die Endprodukte eines „Bromversuches“ wurden durch eine mit flüssiger Luft gekühlte Falle gepumpt und deren Inhalt auf Halogene und Säure untersucht. Es wurde aus Jodkali-Lösung praktisch kein Jod ausgeschieden, also ein Zeichen dafür, daß kein freies Brom vorhanden war. Dagegen ergab ein Zusatz von Kaliumjodat eine Jod-Abscheidung entsprechend einer Säuremenge wie sie obige Gleichung verlangt. Um nachzuweisen, daß es sich bei dieser Säure tatsächlich um HBr handelt und eine äquivalente Menge Methylbromid sich bildet, wurde ein Versuch mit viel Brom durchgeführt. Das Reaktionsgefäß wurde dann in flüssige Luft gebracht, CO und  $\text{CH}_4$  abgepumpt und von dem kondensierten Produkt die Dampfdruckkurve aufgenommen (Fig. 1, Kurve a). Bei der niedrigsten Temperatur von  $-120^\circ$  ist ein Bestandteil bereits vollkommen verdampft und besitzt einen Druck von etwa 7 mm Hg. Es kann sich hier nur um HBr handeln. In dem Bereich von  $-110^\circ$  bis  $-75^\circ$  steigt der Druck merklich steiler an, um oberhalb von  $-75^\circ$  wieder die normale Temperatur-Abhängigkeit zu zeigen. Ein Vergleich mit der Dampfdruckkurve des reinen Methylbromids (Kurve b) deutet zweifellos auf dessen Vorhandensein in den untersuchten Reaktionsprodukten. Ferner ist der Kurve zu entnehmen, daß beide Substanzen, HBr und  $\text{CH}_3\cdot\text{CHO}$ , etwa in äquivalenten Mengen vorhanden waren. Die absoluten Mengen waren dagegen etwas geringer, als man nach der vor der Reaktion zugesetzten Menge Brom hätte erwarten sollen. Das Brom scheint somit außer nach obiger Gleichung noch nebenher in anderer Weise mit  $\text{CH}_3\cdot\text{CHO}$  oder dessen Poly-

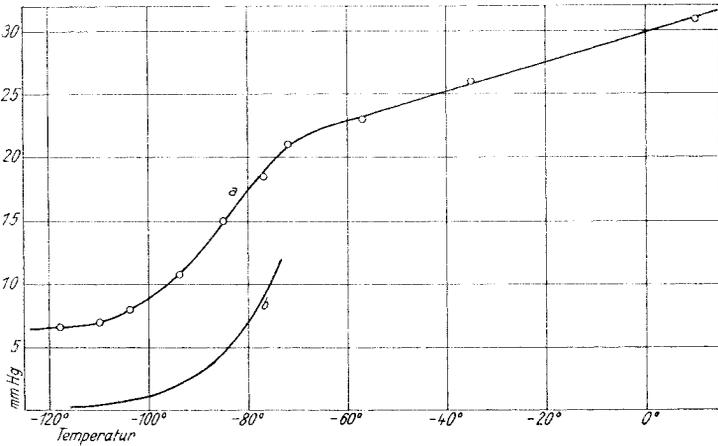


Fig. 1. Dampfdruckkurve des Reaktionsproduktes (a) und des reinen Methylbromids (b).

merisationsprodukten zu reagieren und eine wesentlich schwerer flüchtige Verbindung zu bilden. Nunmehr war festzustellen, ob HBr und CH<sub>3</sub>Br auch den Aldehyd-Zerfall katalysieren. Zu dem Zwecke wurden Versuche mit HBr und CH<sub>3</sub>Br-Zusatz gemacht. Das Ergebnis war, daß beide Stoffe, einzeln zugesetzt, etwa gleich gut katalysieren (Fig. 2, Kurve d und e) und etwa 1/3 so

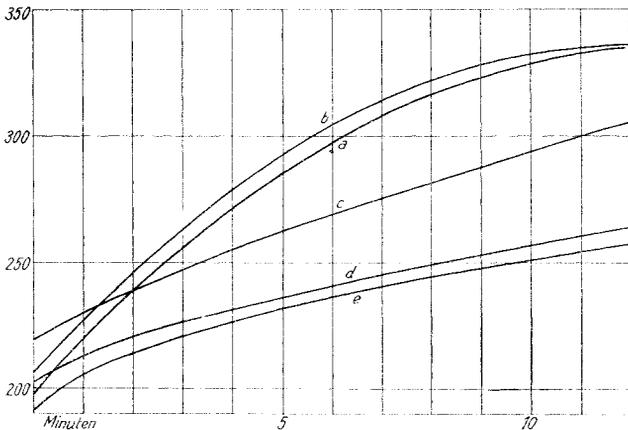


Fig. 2. Druckverlauf des Acetaldehyd-Zerfalls nach Zugabe von:

- a) 24 mm Br<sub>2</sub>
- b) Reaktionsprodukte des Br<sub>3</sub> mit CH<sub>3</sub>.CHO
- c) 20 mm CH<sub>3</sub>Br + 20 mm HBr
- d) 20 mm HBr
- e) 20 mm CH<sub>3</sub>Br.

stark wie die gleiche Anzahl von Millimetern Brom bzw. dessen Reaktionsprodukte. Ein Gemisch von HBr und CH<sub>3</sub>Br katalysiert den Aldehyd-Zerfall etwa 1/2 so stark (Kurve c), wie die durch Reaktion der entsprechenden Menge Brom mit Aldehyd gebildeten Produkte. In Fig. 2 ist der Druckverlauf in Abhängigkeit von der Reaktionszeit bei einigen charakteristischen Versuchen dargestellt. Die Temperatur betrug 350 ± 2°, die Aldehydmenge

170 bis 180 mm bei Versuchstemperatur. Die Neigung der Kurven bei einem bestimmten Druck ist ein Maß für die katalytische Wirksamkeit der zugesetzten Substanz. Es ist demnach anzunehmen, daß außer HBr und CH<sub>3</sub>Br noch andere Produkte in geringen Mengen bei der Reaktion zwischen Brom und Acetaldehyd entstehen, die ebenfalls den Zerfall katalysieren. Diese Nebenprodukte dürften wahrscheinlich identisch sein mit denen, deren Bildung oben bei der Diskussion der Dampfdruckkurve angenommen wurde. Jedenfalls sind aber die gefundenen Reaktionsprodukte HBr und CH<sub>3</sub>Br in starkem Maße an dem katalytischen Zerfall des Acetaldehyds beteiligt.

#### Zusammenfassung.

Der nach Bromzusatz bei 300—400° verlaufende Zerfall des Acetaldehyds ist nicht als Bromkatalyse aufzufassen. Das Brom reagiert vielmehr in schneller Reaktion mit dem Aldehyd unter Bildung von vorwiegend Bromwasserstoff und Methylbromid. Diese letzteren katalysieren zusammen mit noch geringen Mengen irgendeiner schwerer flüchtigen Brom-Verbindung den Aldehyd-Zerfall in dem zu erwartenden Maße. Das Brom wird bei der Reaktion nicht mehr zurückgebildet.

### 89. Edward Burns Abbot, Alex. McKenzie und Peter Alexander Stewart: Die isomeren *o*-Nitro-mandelsäure-menthylester.

[Aus d. Chem. Laborat. d. University College, Dundee, St. Andrews Universität.]  
(Eingegangen am 13. Januar 1937.)

Eine der Aufgaben der vorliegenden Arbeit war die Untersuchung der isomeren Menthylester der *o*-Nitro-mandelsäure im Vergleich mit den entsprechenden Estern der Mandelsäure.

Die teilweise Spaltung der *racem.* *o*-Nitro-mandelsäure nach dem Verfahren von Marckwald und McKenzie ist schon beschrieben worden<sup>1)</sup>. Bei 1 $\frac{1}{4}$ -stdg. Erhitzen dieser Säure mit (—)-Menthol auf 150—155° ergab sich eine rechtsdrehende freie Säure von  $[\alpha]_{5461}^{20} + 29.4^{\circ}$  in Aceton, während *racem.* Mandelsäure unter ähnlichen Bedingungen eine linksdrehende Säure lieferte. Die beiden Säuren verhalten sich in dieser Hinsicht also verschieden. Bei dieser Gelegenheit soll noch auf eine andere Verschiedenheit aufmerksam gemacht werden. Phenyl-chlor-acetylchlorid ist durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf *racem.* Mandelsäure leicht darzustellen. Bei dem Versuch, das entsprechende Säurechlorid aus *o*-Nitro-mandelsäure zu bereiten, erfolgte eine explosionsartige Zersetzung, obwohl die Temperatur des Reaktionsgemisches beim Abdestillieren des Phosphoroxychlorids unter gewöhnlichem Druck 75° nicht überschritt.

Die bei der Esterifizierung von *racem.* *o*-Nitro-mandelsäure mit (—)-Menthol in Gegenwart von Salzsäure erhaltene Substanz war nicht einheitlich; beim Umkrystallisieren aus Petroläther wurde sie in diastereoisomere Ester aufgespalten, und so konnte schließlich der Ester (I) isoliert werden. Hier zeigt sich wieder ein Unterschied gegenüber dem Verhalten

<sup>1)</sup> McKenzie u. Stewart, Journ. chem. Soc. London **1935**, 104.