

42. Anton Skrabal: Die Doppelbindungs-Isomerisierungen als Simultanreaktionen.

[Aus d. Chem. Institut d. Reichsuniversität Graz.
(Eingegangen am 11. Januar 1943.)]

In den schönen Untersuchungen von F. Asinger¹⁾ über die Bildung isomerer Olefine durch Dechlorierung von Alkylchloriden wurden Erscheinungen festgestellt, die auch in vielen anderen Fällen zu beobachten sind, so daß das Interesse an denselben über den Rahmen des Spezialfalles hinausragt. Es handelt sich bei diesen Untersuchungen um gleichzeitig verlaufende oder Simultanreaktionen. Eine vollkommene Klarheit über diese Erscheinungen gewinnt man allein, wenn man sich auf den Boden der allgemeinen kinetischen Theorie der Simultanreaktionen stellt. Meiner vor kurzem erschienenen Monographie²⁾ ist diese Theorie zugrunde gelegt, und im folgenden soll versucht werden, auch die von Asinger beobachteten Phänomene vom Standpunkte der Theorie der Simultanreaktionen zu beurteilen und ihre Gesetzlichkeiten aufzuzeigen.

Es sei A ein Stoff, der entweder allein oder bei Gegenwart eines Katalysators, oder auch unter dem Einfluß eines Reagens sich nach:



in die beiden Isomeren B_1 und B_2 verwandelt, wobei wir zur Vereinfachung annehmen wollen, daß der Ausgangsstoff A weitgehend abreagiert, was dann zutrifft, wenn die Koeffizienten der Rückreaktionen klein sind gegenüber denen der Hinreaktion, wenn also $k_2 \ll k_1$ und $k_4 \ll k_3$ ist. Der Verlauf der beiden Reaktionen führt alsdann früher oder später aber immer notwendig auch zu dem Gleichgewichte der Reaktion der Isomeren:



und zwar auch dann, wenn die Koeffizienten der letzteren Reaktion Null sind. Es rührt dies davon her, daß die drei Reaktionen voneinander nicht unabhängig sind, indem ihre Gleichungen untereinander durch die Beziehung $(1) + (3) = (2)$ verknüpft erscheinen. Infolge der letzteren liegen nur zwei unabhängige Reaktionen vor, und demgemäß kann der zum totalen Gleichgewichte führende Gesamtvorgang entweder in einem Zuge als „Einakter“ oder in zwei zeitlich aufeinanderfolgenden und durch eine reaktionslose Pause getrennten Zügen als „Zweiakter“ verlaufen. Die Geschwindigkeiten der beiden Reaktionsakte des letzteren sind größenordnungsmäßig verschieden, sehr häufig derart beträchtlich, daß der zweite Reaktionsakt praktisch unmeßbar langsam ist, wenn der erste rasch oder meßbar verläuft.

Rascher als Worte vermögen Zahlenbeispiele die beiden Erscheinungsformen des Reaktionsverlaufes zu beschreiben. In beiden Beispielen wurde die Anfangsmenge 1 des Ausgangsstoffes A, ferner $k_1 = 3$, $k_3 = 1$

¹⁾ B. 75, 660, 664, 1247 [1942].

²⁾ A. Skrabal, Homogenkinetik (Dresden und Leipzig 1941).

und $k_5 = k_6 = 0$ gewählt. Für den Zweiakter gilt $k_2 = 2 \times 10^{-6}$ und $k_4 = 10^{-6}$, für die merklicher reversiblen Reaktionen des Einakters hingegen $k_2 = 2 \times 10^{-2}$ und $k_4 = 10^{-2}$. Da es sich um die Verfolgung des Reaktionsablaufes über weite Zeiträume handelt, wurde die Zeit t in der Tafel in Zehnerpotenzen angegeben.

Tafel.

t	Zweiakter				Einakter			
	A	B ₁	B ₂	B ₁ : B ₂	A	B ₁	B ₂	B ₁ : B ₂
0	1	0	0	—	1	0	0	—
10 ⁻⁴	0.9996	0.0003	0.0001	3	0.9996	0.0003	0.0001	3
10 ⁻³	0.9960	0.0030	0.0010	3	0.9960	0.0030	0.0010	3
10 ⁻²	0.9608	0.0294	0.0098	3	0.9608	0.0294	0.0098	3
10 ⁻¹	0.6703	0.2473	0.0824	3	0.6703	0.2472	0.0824	3
1	0.0183	0.7363	0.2454	3	0.0224	0.7318	0.2458	2.98
10 ¹	0.0000	0.7500	0.2500	3	0.0045	0.7296	0.2659	2.74
10 ²		0.7500	0.2500	3	0.0042	0.6407	0.3551	1.80
10 ³		0.7499	0.2501	3	0.0040	0.5975	0.3984	1.50
10 ⁴		0.7482	0.2518	2.97				
10 ⁵		0.7342	0.2676	2.74				
10 ⁶		0.6430	0.3570	1.80				
10 ⁷		0.6000	0.4000	1.50				
∞	4 × 10 ⁻⁷	0.6	0.4	1.5	0.0040	0.5975	0.3984	1.5

Während des ersten Reaktionsaktes des Zweiaktors laufen die Reaktionen (1) und (2) bis zum Verbrauch von A ab, und zwischen den Mengen der gebildeten Reaktionsprodukte besteht wie bei Nebenwirkungen in jedem Zeitpunkt das konstante Verhältnis $B_1 : B_2 = k_1 : k_3 = 3$. Mit Z. H. Skraup³⁾ wollen wir es als ein konstantes „Umwandungsverhältnis“ bezeichnen. Zählen wir die Zeit in Minuten, so ist dieser erste Reaktionsakt nach etwa 10 Min. vollständig abgelaufen. Auf ihn folgt die reaktionslose Pause von etwa 990 Min. oder 16 Stdn., die von der langsamen Reaktion des zweiten Aktes abgelöst wird. Sie besteht in der Umwandlung von B₁ in das Isomere B₂, die aber nicht nach (3) direkt, sondern nach B₁ → A und A → B₂ indirekt über A verläuft. Das im ersten Reaktionsakt gebildete B₁ wandelt sich im zweiten bruttomäßig in B₂ um, und daher nimmt das Verhältnis B₁ : B₂ im zweiten Reaktionsakt allmählich ab, bis es seinen Gleichgewichtswert

$$\frac{B_1}{B_2} = \frac{k_1 k_4}{k_3 k_2} = \frac{3}{2} = 1.5$$

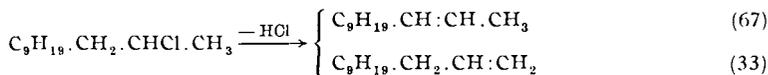
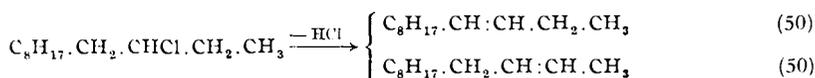
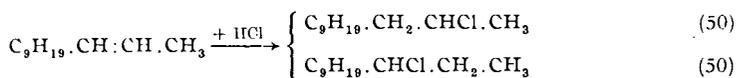
erreicht hat, was etwa zur Zeit $t = 10^7$ erst der Fall ist. Auf den ersten Reaktionsakt von 10 Minuten Dauer folgen 16 Stdn. absoluter Reaktionslosigkeit und schließlich (10⁷—10⁹) Min. oder 19 Jahre, während welcher der zweite Reaktionsakt abgelaufen erscheint. Dem Experimentator, der den ersten Reaktionsakt beobachtet, wird es in der Regel unmöglich sein, auch den zweiten wahrzunehmen. Nur dann, wenn er über einen Katalysator verfügt, der die Reaktion (3) beschleunigt, wird er feststellen können, daß in dem System, dessen erster Reaktionsakt abgelaufen ist, noch Reaktionsfähigkeit vorhanden ist.

Im Einakter wird das Gleichgewicht zwischen den drei Stoffen in einem einzigen Reaktionszug erreicht. Zu Beginn desselben beobachten wir abermals das konstante

³⁾ Monatsh. Chem. **20**, 585 [1899].

Umwandlungsverhältnis $B_1 : B_2 = 3$, das gegen Ende allmählich in das Gleichgewichtsverhältnis $B_1 : B_2 = 1.5$ übergeht. Die Reaktionsdauer von etwa 1000 Min. des Einakters ist länger als die des ersten, aber sehr viel kürzer als die des zweiten Aktes des Zweiaktors. Die zeitlich getrennten Akte des letzteren sind im Einakter zeitlich zusammengezogen. Die Ursache des Verlaufes der Reaktionen (1) und (2), bald als Zweiakter, bald als Einakter, ist im vorliegenden Fall ($k_5 = k_6 = 0$) in dem verschiedenen Grad der Reversibilität gelegen. Im Zweiakter reagiert der Ausgangsstoff bis 4×10^{-7} ab, im Einakter nur bis 0.004 oder genauer 3.98×10^{-3} . Weil die Reaktion (3) nicht direkt, sondern indirekt über A verläuft, wird sie um so früher ins Gleichgewicht gelangen, je mehr von dem Stoff A laufend vorhanden ist.

Eine große Zahl der von F. Asinger studierten Bildungsreaktionen von zwei Isomeren zeigt den Charakter des ersten Aktes eines Zweiaktors. Es sind das folgende unter milden Bedingungen beobachtbare Umwandlungen. In ihrer Zusammenstellung stehen nach den Isomeren in Klammern die Prozentsätze, zu denen sie sich bilden. Das Verhältnis der letzteren entspricht dem konstanten Umwandlungsverhältnis.



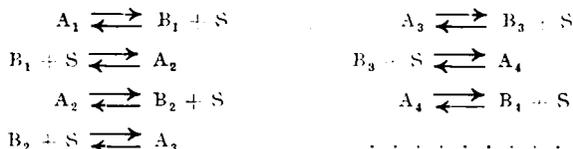
Die einzelnen Umwandlungsverhältnisse sind somit 1:1, 2:1 und 1:0. Sie sind zugleich einfache Verhältnisse. Die Erklärung fällt nicht in die Theorie der Simultanreaktionen, sondern in das Gebiet „Reaktionsgeschwindigkeit und Konstitution“. Alle vier Reaktionen zeigen, daß sowohl bei der Addition als auch bei der Abspaltung von HCl unter milden Bedingungen nur jene Atome in Aktion treten, die an benachbarten Kohlenstoffatomen gebunden sind. Daher bildet das Chlorid mit der endständigen Gruppe CH_2Cl nur ein Isomeres, oder das Umwandlungsverhältnis ist 1:0. Neben dem Chlor tritt stets auch ein Wasserstoffatom in Aktion, das entweder von den ungesättigten Gruppen $=CH_2$ und $=CH$ — aufgenommen oder von den gesättigten Gruppen $-CH_3$ und $-CH_2-$ abgegeben wird. Unsere zwei ersten Reaktionen zeigen das Phänomen der „konstanten Gruppengeschwindigkeit“. Nach der ersten Reaktion wird der Wasserstoff des HCl von der Gruppe $=CH-$ mit derselben Geschwindigkeit aufgenommen, ob nun diese Gruppe an das leichte Methyl oder an das schwere Nonyl gebunden ist, und analog zeigt die zweite Reaktion, daß das gesättigte Methylen einen Wasserstoff mit der nämlichen Geschwindigkeit abgibt, ob es nun an Methyl oder an Octyl angrenzt. Das erklärt das Umwandlungsverhältnis 1:1. Die konstante Gruppengeschwindigkeit entspricht zweifellos einem Grenzfalle, der aber im gegebenen und in einigen anderen Fällen gehörig genau verwirklicht ist. Für die „Beweglichkeit“ des Wasserstoffs oder die „Protonenbeweglichkeit“ ist hier nicht die „Protonenaffinität“,

also eine Gleichgewichtserscheinung, sondern die Geschwindigkeit der Abgabe oder Aufnahme von Proton maßgebend⁴). Bei der dritten Reaktion wird das beobachtete Umwandungsverhältnis 2:1 bestimmt durch das Verhältnis der Geschwindigkeiten zweier verschiedener Gruppen. Es besagt, daß ein Proton vom Methylen doppelt so rasch abgegeben wird als vom Methyl. Dieses Verhältnis mag aber mit den Reaktionsbedingungen (Temperatur, Katalysator, Medium) und den Reaktionspartnern (alkoholisches Kali, tertiäre Aminbase, Silberstearat) variieren.

Unter nur weniger milden Bedingungen (Überleitung des Dampfes des Alkylchlorids über Aluminiumoxyd als Katalysator bei 250°) beobachtete jedoch Asinger eine regelrechte „Gleichgewichtsisomerisierung“, bei der — wenn nur das Substrat gehörig lang im Reaktionsraum verweilen konnte — nicht nur ein bzw. die zwei Isomeren entstanden, sondern, unter Verschiebung der olefinischen Doppelbindung, alle theoretisch möglichen isomeren Olefine. Er führt diese Erscheinung darauf zurück, daß der Dechlorierungskatalysator nicht nur die Dechlorierung, sondern auch die inverse Reaktion der Addition von HCl an das neugebildete Olefin beschleunigt und das zwischengebildete Chlorid neuerdings nach zwei Reaktionsgleichungen spaltet, womit die Doppelbindung immer mehr zur Mitte der Molekel schreitet, wenn von dem Chlorid mit endständigem Chlor ausgegangen wird. Die Reaktion der vollkommenen Gleichgewichtsisomerisierung ist also ein Einakter der — in Übereinstimmung mit der Theorie der Simultanreaktionen — dadurch zustandekommt, daß der Grad der Reversibilität erhöht wird. Der Vorgang ist zweifellos ein protolytischer, indem Substrat und HCl sowohl Protongeber als auch Protonnehmer sind⁵). Die Olefinbildung (I) und die inverse Chloridbildung (II) kann man durch folgende Valenzstrichformeln schematisieren:



Bezeichnen $A_1, A_2, A_3 \dots$ die isomeren Chloride, $B_1, B_2, B_3 \dots$ die isomeren Olefine, wobei der Index 1 das endständige Chlor bzw. die endständige Doppelbindung anzeigt, S den Chlorwasserstoff, so liegen folgende Simultanreaktionen vor:



Die Reaktionen sind dieselben wie die der ersten Akte der Zweiakter. Mit Hilfe der bei letzteren beobachteten „konstanten Gruppengeschwindigkeiten“ können wir daher auf die Geschwindigkeitskoeffizienten der vor-

⁴ Siehe F. Arndt u. B. Eistert, B. **74**, 423 [1941].

⁵ Vergl. u. a. T. M. Lowry, Journ. chem. Soc. London **1927**, 2554; A. Skrabal, Ztschr. Elektrochem. **46**, 146 [1940].

stehenden Simultanreaktionen und damit auch auf die Gleichgewichte der Isomeren schließen. Bezeichnet k den „Grundkoeffizienten“ der Geschwindigkeit der Olefinbildung, λ den der Alkylchloridbildung, so sollen diese, je nach der Natur der Gruppe und ihrer Reaktion, durch nachstehende „Faktoren“ beeinflusst werden:

Gruppe	$\cdot\text{CH}_2\cdot$	$\cdot\text{CH}_3$	$\cdot\text{CH}_2$	$\cdot\text{CH}$	$\cdot\text{CH}_2\text{Cl}$	$\cdot\text{CHCl}$
Aufnahme von H	—	—	ν	1	—	—
Abgabe von H	n	1	—	—	—	—
Aufnahme von Cl	—	—	μ	1	—	—
Abgabe von Cl	—	—	—	—	m	1

Aus dem k und λ und obigen Faktoren setzen sich die Geschwindigkeitskoeffizienten zusammen. Im Gleichgewicht muß alsdann sein:

$$\begin{array}{ll}
 m n k A_1 = \mu \lambda B_1 S & n k A_3 = \lambda B_3 S \\
 \nu \lambda B_1 S = k A_2 & \lambda B_3 S = n k A_4 \\
 n k A_2 = \lambda B_2 S & n k A_4 = \lambda B_4 S \\
 \lambda B_2 S = n k A_3 & \dots\dots\dots
 \end{array}$$

Eliminieren wir aus diesen Gleichungen die A, so erhalten wir für die Gleichgewichte der isomeren Olefine:

$$n \nu B_1 = B_2 = B_3 = B_4 = \dots\dots$$

und analog für die Gleichgewichtsbeziehungen der isomeren Alkylchloride durch Eliminierung der B:

$$\frac{m n \nu}{\mu} A_1 = A_2 = A_3 = A_4 = \dots\dots$$

Im Gleichgewicht sind also alle Olefine mit Ausnahme des Olefins mit endständiger Doppelbindung in gleicher Konzentration vorhanden. Das Analoge gilt für die isomeren Chloride. Nach den Beobachtungen von Asinger am 1-Chlor-n-dodecan bilden sich in der Tat alle möglichen isomeren Dodecylene im etwa äquimolaren Verhältnis zueinander, nur das Isomere B_1 bildet sich in geringerer Konzentration, was besagt, daß $n \nu > 1$ sein muß.

Der zeitliche Verlauf der Einakter gestaltet sich unter der Voraussetzung, daß die Olefinbildung so gut wie restlos vor sich geht, je nach dem Alkylchlorid, von dem ausgegangen wird, zu Beginn folgendermaßen: Das Chlorid A_1 zerfällt nach der einzigen Reaktion $A_1 \rightarrow B_1 + S$, alle übrigen aber dual, das A_2 nach $A_2 \rightarrow B_1 + S$ und $A_2 \rightarrow B_2 + S$ nach dem Umwandlungsverhältnis $B_1 : B_2 = 1 : n$, das A_3 und alle weiteren nach dem Umwandlungsverhältnis $B_2 : B_3$ bzw. $B_3 : B_4$ usw. = 1 : 1. Die Anfangsverhältnisse der Einakter bleiben aber nicht erhalten, sondern ändern sich alsbald unter der Bildung aller Olefine in der Weise, daß sie sich allmählich über die Zwischenbildung von Alkylchloriden den Gleichgewichtsverhältnissen:

$$B_1 : B_2 = B_3 = B_4 = \dots\dots = 1 : n \nu$$

nähern und sie im Gleichgewicht erreichen. Die zu Beginn der Reaktion zunächst entstehenden Olefine — eines, wenn von A_1 , zwei, wenn von einem der Chloride mit mittelständigem Chlor ausgegangen wird — wandeln sich in der Folge unter Verschiebung der Doppelbindung in das „Gleichgewichtsolefin“ um.

Die von Asinger auf Grund mehr qualitativer und präparativer Beobachtungen gegebenen Deutungen der Reaktionsabläufe finden in der Theorie der Simultanreaktionen ihre exakte Interpretation und quantitative Bestätigung.

Des weiteren sei dann die Annahme gemacht, daß die Koeffizienten k_5 und k_6 der Reaktion (3) nicht Null, sondern endlich sind. Die alsdann möglichen Reaktionsabläufe sind die nämlichen, die auch dann zu beobachten wären, wenn die drei Stoffe A, B_1 und B_2 sich nicht direkt, sondern über das „Instabile“ Z indirekt nach $A \rightleftharpoons Z$, $Z \rightleftharpoons B_1$ und $Z \rightleftharpoons B_2$ ineinander verwandeln würden⁶⁾. Der Verlauf über einen instabilen, im Experiment nicht faßbaren Zwischenstoff oder Zwischenzustand scheint nach allen Erfahrungen sogar die Regel zu sein⁷⁾.

Nunmehr bestehen zwei Reaktionsbahnen, auf welchen die Reaktionsprodukte B_1 und B_2 zum Gleichgewicht gelangen können: indirekt über A nach (1) und (2) wie bisher und direkt nach (3). Da dieses Gleichgewicht immer dasselbe sein soll, muß die Beziehung bestehen:

$$\frac{B_1}{B_2} = \frac{k_1}{k_3} \cdot \frac{k_4}{k_2} = \frac{k_6}{k_5}$$

Die sechs Koeffizienten sind somit voneinander nicht unabhängig, sondern miteinander durch die Beziehung

$$k_1 k_4 k_5 = k_2 k_3 k_6$$

geregelt („Prinzip der mikroskopischen Reversibilität“). Die isomeren Reaktionsprodukte B_1 und B_2 würden selbst dann ins Gleichgewicht gelangen, wenn $k_2 = k_4 = 0$ und damit die Reaktionen (1) und (2) absolut irreversibel wären. Der Quotient $k_1 k_4 : k_3 k_2$ wäre alsdann von der Form $0:0$ mit dem Wert $k_6 : k_5$.

Je nach den relativen Werten der Geschwindigkeitskoeffizienten sind drei Reaktionsabläufe möglich.

1) Wenn $k_5 + k_6 \ll k_1 + k_3$ ist, liegt wieder ein Zweiaakter vor. Im ersten Akt herrscht konstantes Umwandlungsverhältnis $B_1 : B_2 = k_1 : k_3$, das erst während des zweiten Reaktionsaktes in das Gleichgewichtsverhältnis $B_1 : B_2 = k_6 : k_5$ übergeht.

2) Sind $k_5 + k_6$ und $k_1 + k_3$ von ähnlicher Größenordnung, so liegt ein Einakter vor. Zu Anfang desselben herrscht konstantes Umwandlungsverhältnis, das allmählich in das Gleichgewichtsverhältnis übergeht.

3) Beide Reaktionsabläufe unterscheiden sich in nichts von den bisher besprochenen. Ein neues Phänomen tritt in Erscheinung, wenn $k_5 + k_6 \gg k_1 + k_3$. Abermals liegt ein Einakter vor, wenn wir von A ausgehen. Während des ganzen Ablaufs desselben ist aber die Reaktion (3) im „laufenden Gleichgewicht“, und daher herrscht von Anfang der Reaktion bis Ende derselben das Gleichgewichtsverhältnis $B_1 : B_2 = k_6 : k_5$. Von den relativen Werten von k_1 und k_3 ist der Reaktionsablauf ganz

⁶⁾ R. Wegscheider, Monatsh. Chem. **21**, 360 [1900]; A. Skrabal, Angew. Chem. **54**, 343 [1941].

⁷⁾ S. u. a. R. Kuhn u. F. Ebel, B. **58**, 919 [1925]; F. Ebel, B. **60**, 2079 [1927]; F. Arndt u. B. Eisterl, B. **61**, 1118 [1928]; F. Arndt, J. Amende u. W. Ender, Monatsh. Chem. **59**, 202 [1932].

unabhängig, er wäre selbst dann der nämliche, wenn einer dieser Koeffizienten Null, der andere allein endlich wäre. Der Fall ist im Experiment dadurch gekennzeichnet, daß die Isomeren B_1 und B_2 sich ineinander sehr viel rascher verwandeln, als sie sich aus A bilden. Er ist — mindestens angenähert — bei der von W. Langenbeck und G. Borth⁸⁾ studierten Kondensation von Acetaldehyd zu Aldol und Crotonaldehyd bei Gegenwart von Sarkosin als Katalysator verwirklicht. (Daß bei dieser Kondensation zwei Mole Aldehyd in Reaktion treten müssen, ändert nichts an der Sachlage.) Das Gleichgewichtsverhältnis wird hier dadurch bedingt, daß Sarkosin nicht nur die Kondensationen des Acetaldehyds katalysiert, sondern nach den Beobachtungen von W. Langenbeck und R. Sauerbier⁹⁾ auch die reversible Umwandlung von Aldol in Crotonaldehyd ganz gewaltig beschleunigt, so daß die Beziehung $k_5 + k_6 \gg k_1 + k_3$ und damit während des ganzen Reaktionsverlaufs das Gleichgewichtsverhältnis $B_1 : B_2 = k_6 : k_5$ erhalten bleibt. Daß im angezogenen Fall B_1 und B_2 nicht Isomere sind, sondern sich um den Gehalt von einem H_2O unterscheiden, ändert nichts an der Gesetzmäßigkeit des Reaktionsverlaufs.

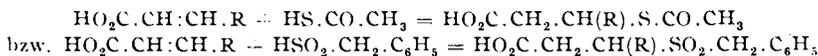
Die Erscheinungen der Isomerie, Tautomerie und Mesomerie bedingen nicht nur die große Zahl und Mannigfaltigkeit der organischen Stoffe, sondern auch die Häufigkeit von Simultanreaktionen. Für die Anwendung der Theorie der letzteren bietet daher die organische Chemie noch reichlichere Gelegenheit als die anorganische.

43. Edmund Schjånberg: Ungesättigte Säuren und Phenylsulfinsäure.

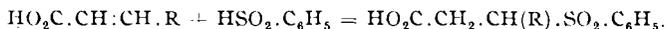
[Aus d. Organ.-chem. Laborat. d. Techn. Hochschule, Stockholm.]

(Eingegangen am 12. Januar 1943.)

Thioessigsäure¹⁾ bzw. Benzylsulfinsäure²⁾ werden an Säuren vom Typus $HO_2C.CH:CH.R$ nach den Gleichungen:



angelagert. Der Schwefel tritt an das am weitesten von der Carboxylgruppe entfernte Kohlenstoffatom. Entsprechend verhält sich, wie erwartet und wie in der vorliegenden Arbeit gezeigt wird, auch Phenylsulfinsäure:



Es wurden auch Geschwindigkeiten dieser Reaktionen bei verschiedenen Bedingungen untersucht und einige Isomere der bei der Addition gebildeten Säuren dargestellt.

Civ.-Ing. J. Pettersson habe ich für analytische Hilfe zu danken.

⁸⁾ B. **75**, 951 [1942].

⁹⁾ B. **70**, 1540 [1937].

¹⁾ B. Holmberg u. E. Schjånberg, Ark. Kemi, Mineral., Geol. **14** A, Nr. 7 [1940]; E. Schjånberg, B. **74**, 1751 [1941]; Svensk kem. Tidskr. **53**, 282 [1941].

²⁾ B. Holmberg, Ark. Kemi, Mineral., Geol. **14** A, Nr. 8 [1940].