

178. Emanuel Pfeil, Günther Geissler, Werner Jacquemin und Franz Lömker: Zur Kenntnis der Benzilsäureumlagerung und der Benzilspaltung

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Marburg]

(Eingegangen am 17. Januar 1956)

Die durch Laugen hervorgerufene Umlagerung des Benzils in Benzilsäure (BU) ist in hohem Maße vom Kation der betreffenden Base abhängig. NaOH, KOH usw. wirken schlechter als Ba(OH)₂, Sr(OH)₂ oder TlOH. Neutralsalze beeinflussen die Geschwindigkeit der BU in sehr verschiedener Weise. Vermutlich erzwingen die Kationen durch die polarisierende Wirkung ihres Feldes die für die Umlagerung notwendige Heterolyse einer C-Phenylbindung im Benzilmolekül.

Die stets gleichzeitig mit der BU ablaufende symmetrische Spaltung des Benzils wird ebenfalls durch TlOH schneller hervorgerufen als durch NaOH. Ein ähnlicher Einfluß der Kationen ist auch hier wahrscheinlich.

In zwei früheren Arbeiten hat der eine von uns gezeigt (E. P.), daß den Kationen der Laugen bei der Cannizzaroschen Reaktion¹⁾ und der Formaldehydkondensation²⁾ eine entscheidende Rolle zukommt. Bei weiteren Untersuchungen konnten wir in der Benzilsäureumlagerung (BU) ein neues und eindrucksvolles Beispiel für den Einfluß der Laugenkationen auffinden. Tafel 1 gibt die enormen Unterschiede in der Reaktionsfähigkeit der verschiedenen Basen wieder:

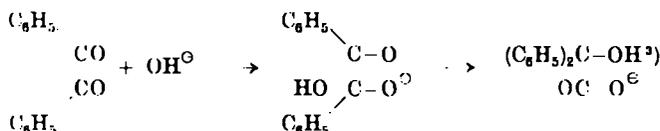
Tafel 1. Halbwertszeit in Minuten der Umlagerung von 2.2' Dichlor-benzil³⁾ mit Laugen

Anfangskonzentration der Reaktionsteilnehmer 0,01 *n* bzw. *m*. Lösungsmittel Dioxan-Wasser 50:50. Reaktionstemperatur 80,5°. Die Arbeitstechnik ist im Versuchsteil beschrieben

KOH	NaOH	LiOH	CsOH	[N(CH ₃) ₃ · C ₆ H ₅]OH	Ba(OH) ₂	Sr(OH) ₂	TlOH
472	461	459	453	410	29.4	24.1	5.7

* Benzil wird in verd. Alkalien besonders im Licht erheblich in Benzaldehyd und Benzoesäure gespalten. Daher verwenden wir hier Dichlorbenzil, das diese Nebenreaktion nicht zeigt.

Ganz allgemein wird jetzt der von Ch. K. Ingold stammende Reaktionschemismus als die beste Deutung des Ablaufs der BU angesehen. Er beginnt mit der Anlagerung eines Hydroxylions an das Benzil und nachfolgender intramolekularer Umlagerung des so gebildeten Benzilhydrat-Anions:



¹⁾ E. Pfeil, Chem. Ber. 84, 229 [1951].

²⁾ E. Pfeil u. G. Schroth, Chem. Ber. 85, 293 [1952].

³⁾ Ch. K. Ingold u. C. W. Shoppee, J. chem. Soc. [London] 1928, 371.

Die Werte der Tafel 1 deuten darauf hin, daß die BU offenbar nicht so einfach abläuft. Die Kationen der Laugen greifen zweifellos spezifisch in die Reaktion ein.

Bei näherer Untersuchung finden sich nicht nur Unterschiede in der Geschwindigkeit, sondern auch in der Reaktionsordnung. Die Alkalihydroxyde und die ihnen ähnlichen quartären Ammoniumhydroxyde rufen mit guter Annäherung Umsetzungen zweiter Ordnung hervor.

Tafel 2. Umlagerung von 2,2'-Dichlor-benzil mit Laugen vom Alkalityp in Dioxan-Wassergemisch 50:50. Laugen 0.01 *n*, Dichlorbenzil 0.01 *m*^{*}, Temp. 60.5°

Hydroxyd	Grenzwerte K_{II}^{**}	Mittelwert K_{II}
LiOH	0.22–0.19	0.20
NaOH	0.21–0.19	0.20
KOH	0.22–0.19	0.20
CsOH	0.22–0.19	0.20
$[N(CH_3)_4]OH$	0.22–0.19	0.20
$[N(CH_3)_3 \cdot C_4H_9]OH$	0.25–0.22	0.23

^{*}) Hier und im folgenden immer die Konzentrationen zu Versuchsbeginn.

^{**}) Grenzwerte = Konstanten zu Beginn und Ende der Versuche. Die Berechnung der Geschwindigkeitskonstanten II. und III. Ordnung (K_{II} in $l \cdot Mol^{-1} \cdot Min^{-1}$ und K_{III} in $l^2 \cdot Mol^{-2} \cdot Min^{-1}$) erfolgte mittels der auf Seite 1220 abgeleiteten Differenzen-Gleichung. Die zeitlichen Abstände zwischen den Titrationen wurden so gewählt, daß die dazwischen erfolgte Konzentrationsänderung als linear verlaufend angesehen werden konnte. Der Gebrauch des differenzierten Ansatzes ist also erlaubt. Das Verfahren hat darüber hinaus den Vorteil, daß die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante nur zwischen den beiden Zeitpunkten t' und t'' bestimmt wird, deren Differenz t darstellt. Man erhält einen genaueren Überblick über die zeitlichen Veränderungen der Konstanten. Die integrierte Formel liefert dagegen immer nur Mittelwerte zwischen der Anfangszeit t^0 und der Meßzeit t . Ein Gang der Konstanten macht sich auf diese Weise viel weniger stark bemerkbar.

Wir danken Herrn Prof. Dr. W. Jost, Göttingen, für den Hinweis auf diese elegante Methode zur Berechnung von Geschwindigkeitskonstanten höherer Ordnung.

Im Gegensatz dazu gibt TIOH einigermaßen befriedigende Konstanten dritter Ordnung:

Tafel 3. Umlagerung von Benzil mit TIOH. Dioxan-Wassermischungen. Alle Konzentrationen in Mol bzw. Äquivalent/l. Temp. 60.5°

Benzil-Konz.	TIOH-Konz.	Grenzwerte $K_{II} \cdot 10$	Grenzwerte $K_{III} \cdot 10^{-1}$	Mittelwert $K_{III} \cdot 10^{-1}$
Dioxan-Wasser 60:40				
0.01	0.01	13.9–6.1	14.5–13.3	14.0
0.01	0.03	54.1–37.6	19.4–17.2	18.7
0.03	0.01	12.9–3.3	14.1–12.4	13.1
Dioxan-Wasser 50:50				
0.01	0.01	4.6–1.8	4.8–4.3	4.6
Dioxan-Wasser 40:60				
0.01	0.01	1.5–1.0	1.9–1.6	1.8
Dioxan-Wasser 30:70				
0.01	0.01	0.89–0.43	0.89–0.81	0.85

Die Erdalkalien liegen in ihrem Verhalten zwischen den beiden Extremen*).

Tafel 4. Umlagerung von Benzil 0.01 *m* mit Ba(OH)₂ und Sr(OH)₂*) beide 0.01 *n*, in Dioxan-Wasser

Lauge	Grenzwerte K_{II} · 10 ²	Grenzwerte K_{III}	Mittelwert K_{III}
	Dioxan-Wasser 70:30		
Ba(OH) ₂	87.4–41.0	96–119	105
	Dioxan-Wasser 60:40		
Ba(OH) ₂	21.4–14.1	22.2–32.3	25.8
	Dioxan-Wasser 50:50		
Ba(OH) ₂	6.2– 4.5	6.0–10.6	7.8
Sr(OH) ₂	12.2– 6.4	12.4–16.7	14.3
	Dioxan-Wasser 40:60		
Ba(OH) ₂	3.3– 2.4	3.1– 4.2	3.6
Sr(OH) ₂	5.2– 3.6	5.1– 7.5	5.9
	Dioxan-Wasser 30:70		
Ba(OH) ₂	2.5– 1.8	2.4– 3.3	2.7
Sr(OH) ₂	3.3– 2.3	3.3– 4.4	3.7

*) Ca(OH)₂ ist in unseren Dioxan-Wassermischungen unlöslich.

Da praktisch alle früheren Bearbeiter nur Alkalihydroxyde bei ihren Messungen verwendet haben, mußte in der Tat der Eindruck entstehen, daß die BU eine Reaktion zweiter Ordnung sei. Allerdings hat schon A. Lachman⁴⁾ bemerkt, daß mit fallender [OH[⊖]]**) die K_{II} immer etwas absinkt. Das zeigt, daß auch die durch Alkalien hervorgerufene BU nicht genau zweiter, sondern von einer etwas höheren Reaktionsordnung ist. Bei Laugenkonzentrationen > 0.05 *n* tritt diese Abweichung stärker hervor.

Tafel 5. Inkonzanz der K_{II} der Umlagerung von Benzil mit NaOH
Dioxan-Wasser 60:40. Temp. 60.5°

Benzil <i>m</i>	NaOH <i>n</i>	Grenzwerte K_{II}	Mittelwert K_{II}
0.08	0.08	0.92–0.74	0.83
0.05	0.05	0.79–0.73	0.76
0.01	0.01	0.21–0.19	0.20

Einfluß von Salzen auf die Geschwindigkeit der BU

NaNO₃ und NaCl üben auf die durch NaOH hervorgerufene BU keinen Einfluß aus, Na₂SO₄ hemmt die Reaktion etwas.

*) Ansteigen von K_{III} und Abfallen von K_{II} im Verlauf der Umsetzung zeigt, daß die Reaktionsordnung zwischen 2 und 3 liegen muß.

4) J. Amer. chem. Soc. 44, 333 [1922].

***) Die [] soll hier und im folgenden als Abkürzung für „Konzentration“ verwendet werden.

Tafel 6. Einfluß von Alkalisalzen auf die Umlagerung von 2,2'-Dichlorbenzil mit NaOH
je 0.01 *n* bzw. *m*. Dioxan-Wasser 50:50. Temp. 60.5°

Neutralsalz Äquiv./l	Mittelwert K_{II}	Neutralsalz Äquiv./l	Mittelwert K_{II}
—	0.20	0.14 NaNO ₃	0.20
0.03 NaNO ₃	0.19	0.05 NaCl	0.20
0.06 NaNO ₃	0.20	0.06 Na ₂ SO ₄	0.18
0.10 NaNO ₃	0.21		

TIOH ist im Gegensatz zu den Alkalien sehr empfindlich gegen den Zusatz seiner Salze.

Tafel 7. Einfluß von Thallium(I)-Salzen auf die Umlagerung von Benzil durch TIOH

beide 0.01 *n* bzw. *m* in Dioxan-Wasser 40:60. Temp. 60.5°

Salzzusatz Äquiv./l	Mittelwert K_{III}	Salzzusatz Äquiv./l	Mittelwert K_{III}
—	17.6	0.01 Tl-Formiat	30.2
0.01 TlNO ₃	31.6	0.08 Tl-Formiat	59.4
0.02 TlNO ₃	39.6	0.12 Tl-Formiat	70.5
0.03 TlNO ₃	45.4	0.30 Tl-Formiat	62.5
0.01 Tl ₂ SO ₄	26.4		

Alkali-Ionen hemmen die Wirksamkeit des TIOH, ein Effekt, den wir auch schon früher bei der Formaldehydcondensation beobachteten²⁾.

Tafel 8. Einfluß von NaOH und NaNO₃ auf die Umlagerung von Benzil durch TIOH

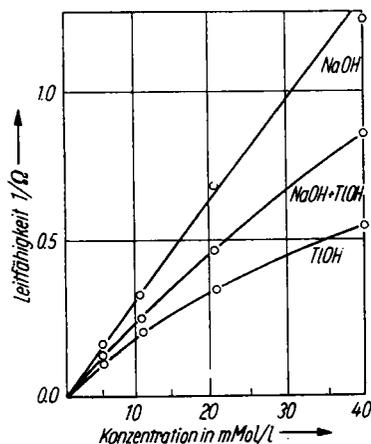
beide 0.01 *n* bzw. *m* in Dioxan-Wasser 40:60. Temp. 60.5°

Zusatz in Äquiv./l	—	NaNO ₃	NaNO ₃	NaNO ₃	NaOH	NaOH
		0.01	0.03	0.06	0.01	0.02
Mittelwert K_{III}	17.6	13.2	10.2	7.6	10.7	7.7

Abbild. 1 zeigt die Leitfähigkeitswerte von TIOH, NaOH und der Mischung beider in Dioxan-Wassergemisch. Man erkennt, daß sich die Leitfähigkeit der Mischung praktisch additiv aus derjenigen der Komponenten zusammensetzt. Die Hemmung der durch TIOH katalysierten Reaktion kann also nicht auf eine gegenseitige Beeinflussung der Ionen der Laugen zurückgehen.

Nimmt man das Leitvermögen als Ausdruck für die wechselseitige Beeinflussung von Anion und Kation, so müssen diese, wie aus Abbild. 1 deutlich hervorgeht, bei NaOH bis zu 0.04 *n* Lösungen voneinander völlig unabhängig sein. Bei TIOH dagegen zeigt sich schon in Normalitäten oberhalb von 0.003 deutliche Abweichung von der Geraden. Nur noch ein Teil der Ionen ist an der Stromleitung beteiligt, der Rest vermutlich durch Paarbildung gebunden. Die Unterschiede im Verhalten gehen auf die verschieden starke Hydratation der Kationen zurück. Das Alkali-Ion ist durch einen dicken „Wassermantel“ gut abgeschirmt, das schwach hydratisierte Thallium(I)-Ion besitzt dagegen in seiner dünnen Hydrathülle nur geringen Schutz gegen die Vereinigung mit dem Hydroxylion.

Zum gleichen Schluß führt folgende Beobachtung: Lösungen von NaOH oder TlOH sind etwa bis zu einem Wasser-Dioxan-Verhältnis 30:70 beständig. Gibt man mehr Dioxan zu, so entmischt sich das System. NaOH nimmt dabei das Wasser mit sich, man erhält eine dünne wäßrige Lauge unter einer Dioxanschicht. TlOH dagegen wird im gleichen Experiment wasserfrei als halb feste Masse ausgeschieden. Im Dioxan verbleibt der größte Teil des Wassers.



Abbild. 1. Leitfähigkeit von TlOH, NaOH und der Mischg. beider in Dioxan-Wasser 50:50. Temp. 20°

Auch die Hydroxylionenkonzentration einer Lösung von TlOH in Dioxan-Wasser wird durch den Zusatz von Neutralsalz nur sehr wenig beeinflusst. Da man bei hohen Salzkonzentrationen eine geringe Steigerung der $[\text{OH}^\ominus]$ findet, sollte eher eine Begünstigung als eine Hemmung der BU zu erwarten sein.

Tafel 9. Einfluß von KNO_3 auf das p_{H} einer 0.02 n Lösung von TlOH in Dioxan-Wasser 60:40 bei 18°

Infolge der verringerten Wasserkonzentration und anderer Einflüsse findet man den für eine 0.02 n Lösung scheinbar sehr hohen p_{H} -Wert⁵⁾. Messung mit alkalifester Glaselektrode

KNO_3 in mMol/l	—	20	80	160	gesättigt
p_{H}	14.20	14.20	14.23	14.34	14.40

Umlagerung substituierter Benzile

Chlorierte Benzile lagern sich wesentlich schneller um als der Grundkörper. Der Einfluß der Substituenten in meta-Stellung ist am größten, am geringsten in ortho. 4.4'-Dichlor-benzil zeigt in verstärktem Maße Spaltung in Chlorbenzoesäure und Chlorbenzaldehyd.

Tafel 10. K_{II} -Werte für die Umlagerung von Dichlorbenzilen mit NaOH beide 0.01 n bzw. m. Temp. 60.5°

Benzil	Dioxan-Wasser. 50:50	Dioxan-Wasser 60:40	Dioxan-Wasser 70:30
unsubst.	—	0.0093	—
2.2'-Dichlor- ...	0.203	0.233	0.352
3.3'- ,, ...	1.57	1.67	—
4.4'- ,, ...	—	—	0.446

Die Methylgruppe setzt, ebenso wie OH und OCH_3 , die Geschwindigkeit der BU herab.

⁵⁾ S. a. R. G. Bates u. G. Schwarzenbach, Helv. chim. Acta 38, 699 [1955].

Tafel 11. Mittelwerte von K_{III} der Umlagerung methylsubstituierter Benzile mit TIOH

 je 0.01 *m* bzw. *n* in Dioxan-Wasser 50:50. Temp. 60.5°

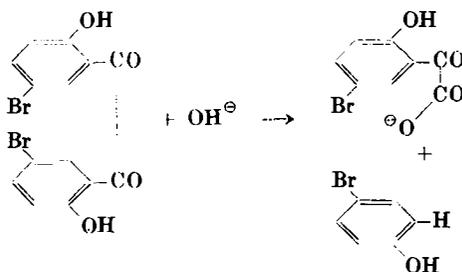
Methylbenzil K_{III}	unsubst. 45.7	2.2'- 3.4	3.3'- 14.6	4.4'- 5.5	3.3'.5.5'- 4.3	2.2'.6.6'- keine meß- bare Reaktion
---------------------------	------------------	--------------	---------------	--------------	-------------------	---

Zum Vergleich die unter gleichen Reaktionsbedingungen gemessenen K_{III} für 2.2'- und 3.3'-Dichlor-benzil:

2.2'-Dichlor-benzil	2100
3.3'- „	>3500

Auch hier ist die meta-Verbindung am reaktionsfähigsten, gefolgt von para und ortho. Unsere Ergebnisse decken sich im wesentlichen mit den aus der Literatur bekannten Tatsachen⁶⁾.

An dem 5.5'-Dibrom-2.2'-dihydroxy-benzil (DBS) fanden wir eine neue Variante der BU auf. Während im allgemeinen die Hydroxybenzile mit wäßrigen Laugen fast nicht reagieren, kann das DBS verhältnismäßig leicht umgelagert werden. Hauptprodukt ist dabei 5.5'-Dibrom-2.2'-dihydroxybenzilsäure („Dibrom-salicylsäure“). Nebenher wird das Molekül in *p*-Bromphenol und 5-Brom-2-hydroxy-phenylglyoxylsäure zerlegt:



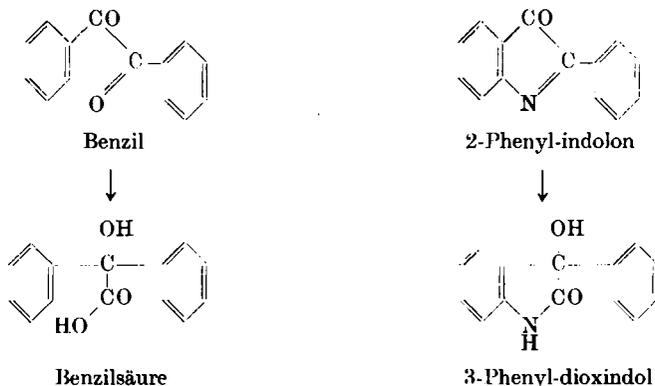
Es liegt nahe, die unsymmetrische Spaltung auf den Einfluß der OH-Gruppe zurückzuführen, die, vielleicht durch Bindung an das Metallion, die Abwanderung des Phenylrestes an das benachbarte C-Atom hindert.

DBS läßt sich mit TIOH weder umlagern noch spalten. Es bildet mit zwei Äquivalenten Base sofort ein schwerlösliches gelbes Salz.

Als Benzilderivat lagert sich das 2-Phenyl-indolon, wie schon L. Kalb und J. Bayer gefunden haben⁷⁾, sehr leicht in das 3-Phenyl-dioxindol um.

Die Reaktion verläuft als Umsetzung erster Ordnung, da die Laugenkonzentration konstant bleibt (Phenyldioxindol besitzt keine sauren Eigenschaften). Man kann den Fortgang der Umlagerung aber gut an den charakteristischen Veränderungen des UV-Absorptionsspektrums verfolgen (s. Abbild. 2, Versuchsteil), weil das Phenyldioxindol viel kurzwelliger absorbiert als das Phenylindolon.

⁶⁾ Zusammenstellung s. bei O. K. Neville u. Mitarbh., J. Amer. chem. Soc. 77, 3280 [1955]. ⁷⁾ Ber. dtsch. chem. Ges. 45, 2150 [1912].



Mit Erhöhung der Laugenkonzentration steigt auch der Umsatz an Phenylindolon, ein Zeichen dafür, daß die Lauge an der Reaktion beteiligt ist. Erst bei großem Basenüberschuß wird die Reaktionsgeschwindigkeit wieder unabhängig von der Hydroxylionenkonzentration. In Wasser wirken KOH und $\text{Ba}(\text{OH})_2$ gleich gut, in Dioxan-Wassermischungen treten dagegen Unterschiede in der Wirksamkeit der Kationen auf.

Tafel 14. Umlagerung von 2-Phenyl-indolon mit verschiedenen Laugen in Wasser und Dioxan-Wassermischungen

Laug	Laugen-Konz.	Phenyl-indolon-Konz.	Halbwertszeit (Min.)	$K_1 \cdot 10^2$	$K_{11} = \frac{K_1}{[\text{OH}^-]}$	Lösungsmittel	Temp.
KOH	$2 \cdot 10^{-3}$	$0.9 \cdot 10^{-3}$	458	0.15	0.74	Wasser	20°
$\text{Ba}(\text{OH})_2$	$2 \cdot 10^{-3}$	$0.9 \cdot 10^{-3}$	440	0.16	0.80		20°
KOH	$10 \cdot 10^{-3}$	$0.2 \cdot 10^{-3}$		0.79	0.79		20°
„	$50 \cdot 10^{-3}$	$0.2 \cdot 10^{-3}$		1.29	0.258		20°
„	$100 \cdot 10^{-3}$	$0.2 \cdot 10^{-3}$		1.25	0.125		20°
KOH	$10 \cdot 10^{-3}$	$10 \cdot 10^{-3}$	12			Dioxan-Wasser	50°
$\text{Sr}(\text{OH})_2$	$10 \cdot 10^{-3}$	$10 \cdot 10^{-3}$	10.0				50°
$\text{Ba}(\text{OH})_2$	$10 \cdot 10^{-3}$	$10 \cdot 10^{-3}$	8.7				50°
TlOH	$10 \cdot 10^{-3}$	$10 \cdot 10^{-3}$	5.9				60:40

In Wasser liegt Phenylindolon völlig in Form seines Hydrates vor. Schon die Farbe der Lösungen, die auf Zusatz von Dioxan von Gelb nach Orange umschlägt, zeigt, daß dieses die Hydratation zurückdrängt. Gleichzeitig verringert sich auch die RGK der Umlagerung, trotz des günstigen Einflusses des Dioxans auf die Wirksamkeit der Kationen (s. Tafeln 3, 4, 10, 15).

Deutung der Versuchsergebnisse

Zunächst scheint zwischen der durch Alkalien hervorgerufenen und der durch TlOH katalysierten BU ein grundlegender Unterschied zu bestehen. Erstere ist eine Reaktion zweiter Ordnung, letztere verläuft anscheinend tri-

molekular. Alkalisalze haben auf die Wirksamkeit der Alkalihydroxyde keinen Einfluß, TIOH reagiert dagegen fast stöchiometrisch auf den Zusatz von Tl^{\oplus} . Man könnte versucht sein, anzunehmen, daß die BU auf zwei voneinander unabhängigen Wegen abläuft:

1. unkatalysiert, bimolekular, nach dem Ingoldschen Chemismus (s. o.),
2. katalysiert, nach der dritten Reaktionsordnung, unter Beteiligung der Kationen.

Bei den Alkalihydroxyden müßte Weg 1., bei TIOH 2. überwiegen.

Gegen diese einfache Annahme spricht vor allem, daß Na^{\oplus} die Wirksamkeit des Tl^{\oplus} hemmen. Wie bereits gezeigt, behindern die Alkali-Ionen weder das freie Tl^{\oplus} noch die OH^{\ominus} . Hemmen können die Na^{\oplus} also nur dadurch, daß sie die guten Katalysatoren aus bereits eingegangener Bindung vom organischen Substrat verdrängen. Das ist jedoch nur möglich, wenn die Affinität des Alkali-Ions zum Benzil nicht wesentlich geringer ist als die des Tl^{\oplus} . Kann also das Na^{\oplus} sich ebenso wie das Tl^{\oplus} an das Benzil anlagern, so muß es sich auch an der BU beteiligen. Die unterschiedliche Reaktionsordnung und das verschiedene Verhalten gegenüber Neutralsalzen geht mithin nicht auf einen abweichenden Reaktionschemismus zurück. Die Ursachen werden weiter unten näher erläutert.

Die Verdrängung des Tl^{\oplus} durch andere Ionen hat aber zur Voraussetzung, daß der Reaktionspartner völlig an die Kationen gebunden wird. Wäre noch genügend freies Substrat vorhanden, so könnten sich neu hinzutretende Ionen mit ihm absättigen, ohne Thallium(I)-Ionen in nennenswertem Ausmaße verdrängen zu müssen. Der Versuch zeigt also zugleich, daß in unseren Ansätzen alles Benzil an Kationen gebunden sein muß, es gibt kein „freies“ Benzil mehr. „Freie“ Ionen sind dagegen noch vorhanden, denn die Geschwindigkeitskonstante der Umlagerung bleibt auch noch bei dreifachem Überschuß an Benzil erhalten⁸⁾.

Somit ergibt sich die paradoxe Situation, daß bei gleicher Konzentration an Benzil und Kationen ersteres zwar völlig an die Ionen gebunden ist, letztere aber trotzdem zum größten Teil frei vorliegen. Der Widerspruch erklärt sich am besten durch die Annahme, daß nicht das Benzil selbst das Substrat der Kationen darstellt, sondern zuvor in ein Folgeprodukt übergeht, das nur in kleinen Konzentrationen auftritt und daher von den in sehr großem Überschuß vorliegenden Kationen restlos aufgenommen wird. Da die Bindung im wesentlichen durch elektrostatische Kräfte bewirkt wird, ist eine Verschiebung des Gleichgewichtes zwischen Benzil und der Zwischenstufe nicht zu befürchten. Es ist unter diesen Umständen verständlich, daß ein weiterer Zusatz von Kationen in Form von Neutralsalz grundsätzlich keine Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit hervorrufen kann. Mangels Substrats finden sie keine Möglichkeit, in die Reaktion einzugreifen.

⁸⁾ Bei der Berechnung von K_{II} und K_{III} wird die Benzilkonzentration in die Gleichung eingesetzt, die der Kationen aber nicht berücksichtigt. Deshalb zeigt im ersten Falle gleichbleibende Konstante bei gesteigerter Konzentration die Beteiligung des überschüssigen Benzils an der Reaktion an. Umgekehrt deutet die unveränderte Konstante bei den Versuchen zu Tafel 7 auf Unwirksamkeit des Kationenüberschusses hin.

Vorläufig ist schwer zu entscheiden, welche Umwandlung das Benzilmolekül erfahren muß, ehe es mit den Kationen reagieren kann. In neuester Zeit wird diese Frage intensiv diskutiert⁶⁾. Solange keine eindeutige Antwort in dieser Richtung möglich ist, scheint es angebracht, die Annahme Ingolds beizubehalten. Überdies sprechen dafür neben den Versuchen mit Phenylindolon auch die Einflüsse der Substituenten auf die Umsetzungsgeschwindigkeit. Solche, die die Additionsfreudigkeit der Carbonylgruppe erhöhen, steigern auch die Geschwindigkeit der BU. Die Versuche von I. Roberts und H. C. Urey⁹⁾ zeigen zwar, daß in alkalischen Benzillösungen Benzilhydrat-Anionen (BHA) gebildet werden. Es fehlt aber der Nachweis, daß das Anion auch Zwischenprodukt der BU ist.

Sicher ist jedenfalls, daß das BHA sich nicht von selbst umlagert. Nicht die eigene negative Ladung löst die Umgruppierung aus, sondern das von außen herantretende Feld der Kationen. Deren Wirkung beschränkt sich, da Redoxvorgänge (zumindest bei den Alkalien und Erdalkalien) ausgeschlossen werden können, auf eine kräftige Polarisierung bestimmter Bindungen im organischen Molekül; das Kation erzwingt die Heterolyse einer C—C-Bindung*).

Die Wirksamkeit der Kationen ist keine konstante Größe, sondern hängt in mehr oder minder großem Umfange von der Reaktionsumwelt ab. Besonders wichtig sind Hydroxylionenkonzentration und Wassergehalt in den Lösungen. Je höher letzterer ist, umso weniger unterscheiden sich z. B. Tl[⊕] und Na[⊕].

Tafel 15. K_{II} (Mittelwerte) der BU durch NaOH und TlOH in Abhängigkeit vom Wassergehalt des Reaktionsmediums
[OH[⊖]] = 0.01 *n*, [Benzil] 0.01 *m*

Dioxan-Wasser	NaOH K_{II}	TlOH K_{II}	K_{II} NaOH K_{II} TlOH
30:70	0.01	0.06	1:6
60:40	0.009	1.0	1:110

Wahrscheinlich wird das Kationenfeld durch die Dipolfelder der Wasserhülle geschwächt und so der Einfluß der positiven Ladung vermindert. Gleichzeitig erhöht eine reichliche Hydratation des Kations dessen Abstand vom BHA und vermindert seine Aktivität.

Offenbar ist die Hydratation der Kationen entscheidend für ihre Wirksamkeit. Ganz besonders deutlich ist dies im Falle der Aktivitätssteigerung auf Zusatz von Dioxan. Auch die bei Erhöhung der Laugenkonzentration rasch zunehmenden Geschwindigkeitskonstanten (Tafel 5) deuten in die gleiche Richtung. Neutralsalze binden ebenfalls Wasser, das sie dem Hydratationsgleichgewicht des Kations entziehen müssen. Nicht die Vermehrung der Kationen im Ansatz, sondern die Verminderung der Kationenhydratation ist die

⁹⁾ J. Amer. chem. Soc. 60, 880 [1938].

*) Aus diesem Grunde schlagen wir für diesen Chemismus, der sich bei der Cannizzarischen Reaktion, der Formaldehydkondensation und anderen Reaktionen wiederfindet, die allgemeine Bezeichnung „Ionenfeld“-Katalyse vor.

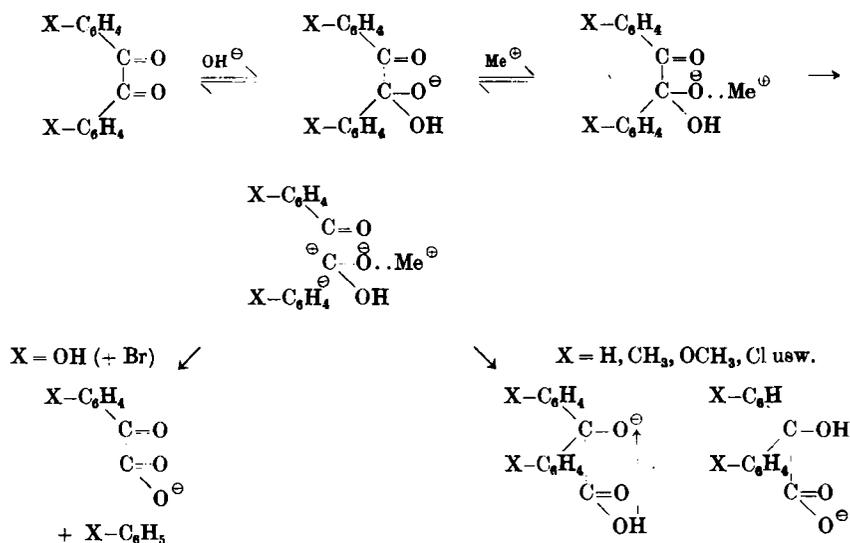
Ursache des bei den Erdalkalien und beim TIOH positiven Salzeffektes. Die Wirksamkeit des Na[⊕] ist durch Neutralsalze kaum zu beeinflussen, da es sein Hydratwasser zu fest hält. Bekanntlich kann ja auch NaOH aus seinen wäßrigen Lösungen nicht „ausgesalzen“ werden.

Die Zusammenhänge zwischen der Kationenwirksamkeit und der [OH[⊖]] lassen sich zur Zeit kaum deuten. Dies ist besonders im Hinblick auf die Reaktionsordnung der BU bedauerlich, für die jene Beziehung von Bedeutung ist. Man könnte auch hier an eine Beeinflussung über die Hydratation denken, da die OH[⊖] sicherlich Wasser binden, das bei der Neutralisation frei wird. Andererseits läßt sich eine besondere Wirksamkeit von Kation-Hydroxylion-Paaren nicht ganz von der Hand weisen, kann aber bei den geringen Kenntnissen, die wir augenblicklich vom Zustand realer Lösungen besitzen, noch nicht geklärt werden.

Mit der Anlagerung eines Kations, die wahrscheinlich am einfach gebundenen Sauerstoffatom des BHA erfolgt, gelangt auch die benachbarte C-Phenylbindung unter den Einfluß eines starken positiven Feldes. Dadurch wird die Heterolyse ermöglicht. In der Tatsache, daß bei der asymmetrischen Spaltung des DBS Bromphenol gefunden wird, darf man den experimentellen Beweis dafür sehen, daß der Phenylrest als Anion austritt, wie von Ingold bereits vermutet.

Bei der asymmetrischen Spaltung erleiden die Teile des Benzilmoleküls getrennte Schicksale, bei der BU dagegen bleibt das Phenyl-Anion innerhalb des Molekulverbandes und lagert sich an die benachbarte C=O-Gruppe an. Eine Umgruppierung im Elektronensystem unter Wanderung eines Protons stabilisiert darauf das Benzilat-Anion.

Reaktionschema der BU und der asymmetrischen Benzilsplaltung



Zur Reaktionsordnung der BU

Die Geschwindigkeit der BU ist bei allen Laugen proportional [Benzil]. Bei Alkalien wirkt die Laugenkonzentration linear, bei TIOH praktisch quadratisch auf den Umsatz ein. Es wurde bereits oben gezeigt, daß in beiden Fällen der gleiche Chemismus vorliegt. Demzufolge hängt also bei allen Laugen die Geschwindigkeit der Umlagerung linear von $[\text{OH}^\ominus]$ ab. Die teilweise gefundene höhere Reaktionsordnung muß auf den Einfluß der Kationen zurückgehen, die mit veränderlicher Wirksamkeit in die Umlagerung eingreifen. Der Differenzenansatz zur Berechnung der Reaktions-Geschwindigkeitskonstanten lautet also:

$$\Delta x / \Delta t = k_{\text{III}} [\text{Benzil}]^1 \cdot [\text{OH}^\ominus]^1 \cdot \text{Kationenwirksamkeit} \quad (1)$$

(Δx = Umsatz an Benzil im kleinen Zeitraum Δt)

Das letzte Glied der Gleichung kann wieder, wie der Versuch zeigt, abhängig von der $[\text{OH}^\ominus]$ sein; ganz allgemein gilt daher:

$$\text{Kationenwirksamkeit} = k' [\text{OH}^\ominus]^x \quad (2)$$

Durch Kombination von Gl. (1) und (2) erhält man:

$$\Delta x / \Delta t = K_{\text{III}} [\text{Benzil}]^1 \cdot [\text{OH}^\ominus]^1 \cdot [\text{OH}^\ominus]^x \quad (3)$$

($K_{\text{III}} = k_{\text{III}} \cdot k'$)

Bei Alkalien ist die Wirksamkeit der Kationen fast unabhängig von der $[\text{OH}^\ominus]$ ($x = 0$); Gl. (3) wird zu:

$$\Delta x / \Delta t = K_{\text{II}} [\text{Benzil}]^1 \cdot [\text{OH}^\ominus]^1 \quad (4)$$

Die BU verläuft als Reaktion zweiter Ordnung.

Für TIOH ($x = 1$ oder > 1) geht Gl. (3) in Gl. (5) über:

$$\Delta x / \Delta t = K_{\text{III}} [\text{Benzil}]^1 [\text{OH}^\ominus]^{x+2}, \quad (5)$$

d. h. die Umsetzung ist angenähert dritter Ordnung.

Die x -Werte der Erdalkalien liegen zwischen 0 und 1, die Reaktionsordnungen der von ihnen hervorgerufenen Umlagerungen daher zwischen 2 und 3.

Geschwindigkeitsbestimmend ist der monomolekulare Zerfall der BHA-Kationenkomplexe. Da deren Konzentration von [Benzil] und $[\text{OH}^\ominus]$ abhängt, ihre Zerfallsneigung durch die Kationenwirksamkeit bedingt wird, ergibt sich durch Kopplung dieser drei Faktoren das oben geschilderte Bild.

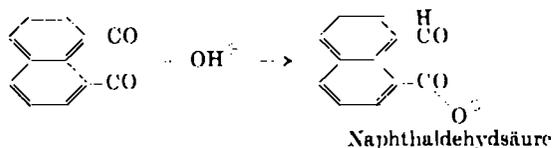
Die Benzilspaltung

Die BU wird stets von einer Spaltung des Benzilmoleküls in Benzaldehyd und Benzoesäure begleitet (BS), deren reaktionskinetische Behandlung aus verschiedenen Gründen schwierig ist. Einmal läßt sich die Rolle der CN^\ominus nicht ganz klären, auf deren hohe Wirksamkeit schon W. Dilthey¹⁰ hingewiesen hat. Fortschreitende Reinigung der Ausgangsmaterialien von CN^\ominus vermindert zwar das Ausmaß der BS, unter günstigen Reaktionsbedingungen zerfällt aber, z. B. in Abwesenheit von Wasser, immer noch ein hoher Prozentsatz des eingesetzten Benzils. Es ist nicht ganz ausgeschlossen, daß die stets neben der BU ablaufende BS auf unvermeidliche, sonst nicht mehr nachzuweisende Spuren von CN^\ominus zurückgeht.

¹⁰) W. Dilthey u. P. Scheidt, J. prakt. Chem. [N. F.] **142**, 125 [1935].

Außerdem unterliegt der durch die BS aus Benzil gebildete Benzaldehyd in einer alkalisch-cyanidhaltigen Lösung der Disproportionierung und der Benzoinkondensation. Es läßt sich also weder aus der Menge der in der Reaktion gebildeten Säure, noch durch Messung des entstandenen Benzaldehyds ein sicherer Schluß auf den Fortgang der Reaktion ziehen. Wir haben uns daher damit begnügen müssen, die ungefähre Abhängigkeit der BS von den Reaktionsbedingungen festzulegen. Bei allen Versuchen wurde genügend Cyanid zugesetzt, um eine einheitliche Reaktion zu gewährleisten. Da die BS die BU an Geschwindigkeit beträchtlich übertrifft, konnte letztere dadurch praktisch völlig ausgeschaltet werden.

Die durch CN^- katalysierte BS ist, soweit dies die oben erwähnten Nebenreaktionen erkennen lassen, erster Ordnung in Bezug auf das Benzil, unabhängig von der $[\text{OH}^-]$ *) und größenordnungsmäßig proportional der $[\text{CN}^-]$. TIOH wirkt weitaus besser als KOH. Im qualitativen Versuch zeigte sich auch die (ohne Zusatz von CN^- ausgeführte) Spaltung des Acenaphthenchinons:



abhängig vom Laugenkation.

Während eines Versuches bleibt $[\text{CN}^-]$ angenähert konstant. Da auch $[\text{OH}^-]$ ohne Einfluß auf die Reaktionsgeschwindigkeit ist, findet man ungefähr monomolekularen Verlauf der BS.

Tafel 16. K_1 der BS durch alkalische Cyanidlösungen
Benzil 0,05 m, Laugen 0,04 n. Dioxan-Wasser 50:50. Versuchsführung
wie bei BS angegeben. Temp. 60,5°

KCN- Konzentration	KOH Grenzwerte	Ba(OH) ₂ Grenzwerte	TIOH Grenzwerte
2 · 10 ⁻⁴ m	0,04–0,01	0,09 0,05	0,42 0,40
10 · 10 ⁻⁴ m	0,1 0,06	0,3 0,06	0,96 0,4

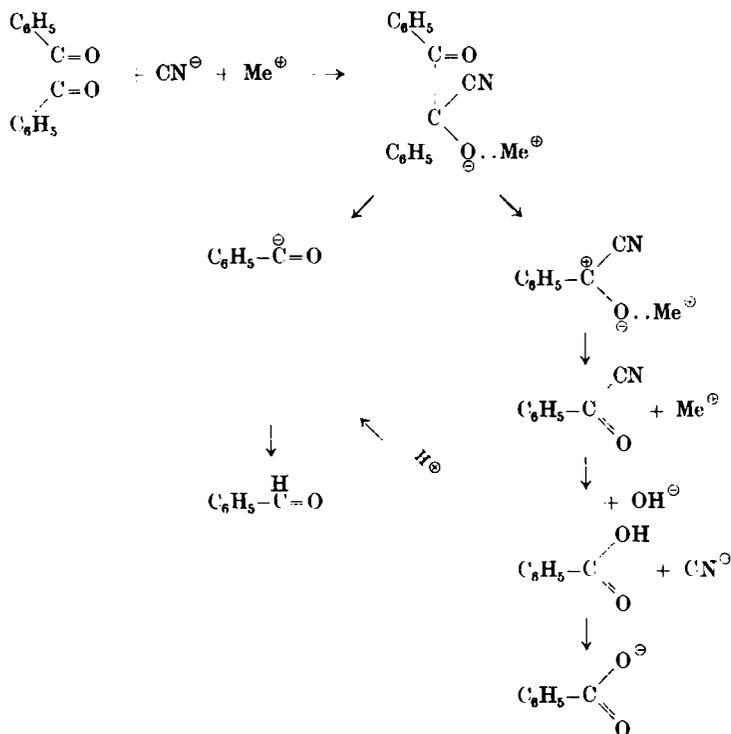
Tafel 17. Spaltung von Benzil (0,05 m) durch CN^-
(0,001 n) in KOH verschiedener Konzentration
Dioxan-Wasser 50:50. Temp. 60,5°

KOH-Konzentration	18 · 10 ⁻³ n	88 · 10 ⁻³ n
K_1	0,1–0,06	0,1–0,08

Am besten steht der von A. Lachman¹¹⁾ vorgeschlagene Chemismus mit unseren Ergebnissen in Einklang. Allerdings muß auch hier die eigentliche Spaltung, das heißt die Heterolyse der C-C-Bindung, im Felde des katalysierenden Kations erfolgen.

*) Alkalisches Milieu ist lediglich erforderlich, um die CN^- vor dem Übergang in unwirksame HCN zu bewahren. ¹¹⁾ J. Amer. chem. Soc. 45, 1522 [1923].

Reaktionsschema der BS



G. Geissler dankt der Deutschen Forschungsgemeinschaft für ein Stipendium. Die Firmen Badische Anilin- & Sodafabrik, Ludwigshafen, Farbenfabriken Bayer, Leverkusen, Farbwerke Hoechst und die Duisburger Kupferhütte stellten uns freundlicherweise Chemikalien zur Verfügung.

Beschreibung der Versuche

Da bei der BU aus dem neutralen Benzil eine Säure gebildet wird, kann der Verlauf der Umsetzung bequem am Absinken der Laugenkonzentration verfolgt werden. Das gleiche Verfahren wurde auch bei der Untersuchung der BS angewandt. Die Umlagerung des Phenylindolons ließ sich dagegen nur durch Messung der UV-Absorption erfassen.

Zur Durchführung der Untersuchungen dienten die schon früher¹⁾ beschriebenen doppelwandigen Reaktionsgefäße. Die vorgewärmten, bereits in der nötigen Menge Lösungsmittel gelösten Reaktionsteilnehmer wurden zur Zeit 0 vermischt und dadurch die BU in Gang gebracht. Durch sofortige Titration eines aliquoten Teiles der Mischung bestimmten wir die Anfangskonzentration der Laugen. Nur bei sehr schnell verlaufenden Reaktionen wurde nicht mehr der berechnete Wert gefunden.

Man geht von einer bekannten Benzilkonzentration aus; daher läßt sich aus der von Zeit zu Zeit durch Titration eines aliquoten Teiles bestimmten Laugenmenge in den Ansätzen sowohl das noch vorhandene Benzil als auch die neugebildete Benzilsäure errechnen. Die bei Anwendung der differenzierten Gleichung notwendigen mittleren Konzentrationen

an Benzil = Benzil und Lauge = Lauge sind jeweils Mittelwerte zwischen zwei bei t' bzw. t'' erhaltenen Titrationsergebnissen. Die verwendeten Formeln sind:

$$K_I = \frac{x}{t \cdot [\text{Benzil}]} \text{ Min.}^{-1} \quad K_{II} = \frac{x}{t \cdot [\text{Benzil}] \cdot [\text{Lauge}]} \text{ Liter} \cdot \text{Mol}^{-1} \cdot \text{Min.}^{-1}$$

$$K_{III} = \frac{x}{t \cdot [\text{Benzil}] \cdot [\text{Lauge}]^2} \text{ Liter}^2 \cdot \text{Mol}^{-2} \cdot \text{Min.}^{-1}$$

x = Differenz zwischen zwei zur Zeit t' und t'' gefundenen Benzilkonzentrationen
 $t = t'' - t'$.

Die verwendete NaOH wurde aus Öllauge, LiOH durch Auflösen von metall. Lithium in CO_2 -freiem Wasser hergestellt. CsOH und die Tetraalkyl-ammoniumhydroxyde bereiteten wir aus den entsprechenden Jodiden und feuchtem Ag_2O , $\text{Sr}(\text{OH})_2$ und $\text{Ba}(\text{OH})_2$ auf übliche Weise aus den Hydroxyden, TIOH aus metall. Tl und Wasser in Gegenwart von Sauerstoff.

Vor jeder Versuchsserie überzeugten wir uns durch präparative Aufarbeitung mehrerer Ansätze, daß die BS unter den angewandten Versuchsbedingungen kein störendes Ausmaß annahm. Zu diesem Zweck wurde nach längerer Reaktionsdauer mit NaHCO_3 im Überschuß versetzt, das Lösungsmittel i. Vak. verjagt und aus dem Rückstand evtl. entstandener Aldehyd mit Wasserdampf abgeblasen. Dabei schied sich bereits in dem Destillationskolben das nicht umgesetzte Benzil kristallin aus. Man filtrierte, trocknete und wog. Aus dem alkalischen Filtrat setzte man die Säuren durch verd. Mineralsäure in Freiheit. Nach längerem Stehenlassen bei 0° wurde abfiltriert und gewogen. Benzoesäure wurde dabei wegen ihrer hohen Löslichkeit nicht quantitativ erfaßt. Wir bestimmten sie daher in einem Teil der Ansätze dadurch, daß wir die Benzilsäure manganometrisch (in Eisessig bei 90° bis zur Braunfärbung titrieren) bestimmten und von der insgesamt gebildeten Säure abzogen. Die Differenz wurde als Benzoesäure in Rechnung gestellt. Testanalysen an Benzoesäure-Benzilsäuregemischen zeigten, daß nach Entfernung des Benzils die Methode befriedigende Ergebnisse liefert.

Die Resultate der präparativen Aufarbeitung zeigt Tafel 18 s. S. 1224.

Zur Bestimmung der Leitfähigkeit von Laugen in Dioxan-Wassermischung diente eine Philipps-Meßbrücke mit Eintauchzelle, Zellenkonstante $F = 1.42$. Alles übrige Gefäßmaterial bestand aus Polyäthylen. Die Luftkohlenensäure wurde durch gereinigten Stickstoff ausgeschlossen. Die notwendigen Verdünnungen wurden aus Stammlösungen im Meßgefäß direkt hergestellt.

Umlagerung des 5.5'-Dibrom-salicyls: 10.0 g DBS wurden mit 8 g NaOH und 200 ccm Wasser 17 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Beim Verdünnen und Ansäuern des Ansatzes fiel nach dieser Zeit ein Harz, das beim Umkristallisieren aus Methanol 0.85 g unverändertes DBS (Schmp. 213°) ergab. Das stark gelbe Filtrat davon wurde wieder alkalisch gestellt und i. Vak. eingeeengt. Die konzentrierte Lösung lieferte nach dem Ansäuern bei der fraktionierten Extraktion mit Äther zuerst stark gelbe, später farblose Extrakte. Die ersten Ätherauszüge wurden mit verd. Hydrogencarbonatlösung fraktioniert ausgeschüttelt, die gelben Lösungen angesäuert, wieder in Äther aufgenommen und so das Ausschütteln insgesamt noch zweimal wiederholt. Die letzten, stark gelben Ätherlösungen lieferten beim Eindampfen die 5-Brom-2-hydroxy-phenylglyoxyssäure als gelbes Öl, das bei längerem Aufbewahren fest wurde. Die Säure kann aus der wäbr. Lösung durch konz. Salzsäure ausgefällt werden. Man erhält sie so als Monohydrat in zitronengelben Nadeln, die sich bei $70-80^\circ$ in farblose Nadeln umwandeln. Gleichzeitig tritt ein farbloses Sublimat auf, das bei $101-102^\circ$ schmilzt.

Die Brom-hydroxy-phenylglyoxyssäure löst sich in Wasser und Alkalien mit gelber Farbe; die Lösungen reduzieren ammoniakalische Silberlösung und geben die Indopheninreaktion.

$\text{C}_8\text{H}_5\text{O}_4\text{Br} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (262.9) Ber. C 36.5 H 2.72 Gef. C 37.1 H 2.64

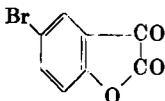
Tafel 18. Ergebnisse der präparativen Aufarbeitung von Versuchsansätzen
Temp. immer 60.5°

Einwaage Benzil in mg		Lauge Normalität	Reakt.-Dauer Min.	Gesamt-Laugenverbr. in mMol	Benzil nicht umgesetzt in mg	rohe Säuren			Benzilsäure in mg*	Benzoesäure in mg*)
Molarität						Gewicht in mg	Schmp. °	Äquiv.-Gew.**)		
Benzil mit Natronlauge, Dioxan-Wasser 60:40										
1050	0.05	0.05	5800		303.1	788.2	145-147	229.6		—
210	0.01	0.01	15750		88.2	97.9	145-147	226		
210	0.01	0.01	12600	0.586	82.3			(228)	109.2 (0.48)	13.0 (0.11)
Benzil mit Bariumhydroxyd										
210	0.01	0.01	4600		81.5	115.7	138-142	228.8		
210	0.01	0.01	5200	0.638	69.8				136.4 (0.60)	4.9 (0.04)
Benzil mit Thalliumhydroxyd										
210	0.01	0.01	1500		83.2	118.8	147-148	230		
2.2'-Dichlor-benzil, mit NaOH										
279	0.01	0.01	1040		86.4	189.4	160-163	297.2 (297)		
3.3'-Dichlor-benzil mit NaOH, Dioxan-Wasser 50:50										
279	0.01	0.01	170		78.0	205.5	107-109	294.4		
279	0.01	0.01	180	0.728	63.7			(297)	219.2 (0.73)	—
4.4'-Dichlor-benzil mit NaOH, Dioxan-Wasser 70:30										
279	0.01	0.01	1200		52.9	—	ölig	274		
Dioxan-Wasser 60:40 (Benzil nicht völlig gelöst)										
1395	0.05	0.05	500		668.8				714.6	13.8
2.2'-Dimethyl-benzil mit TlOH, Dioxan-Wasser 50:50										
238	0.01	0.01	8700		92.6	141.4	147-149	255.8 (256)		
3.3'-Dimethyl-benzil mit TlOH, Dioxan-Wasser 50:50										
238	0.01	0.01	1500		117.8	115.7	132-134	258.5 (256)		
Sr(OH) ₂ , Dioxan-Wasser 50:50										
476	0.02	0.02	2300		175.8	295.6	130-131	250.7 (256)		
4.4'-Dimethyl-benzil mit TlOH, Dioxan-Wasser 60:40										
1190	0.05	0.05	900		185.9	1032	120-123	252 (256)		(<i>p</i> -Toluylsäure isoliert)
3.3'.5.5'-Tetramethyl-benzil mit TlOH, Dioxan-Wasser 50:50										
266	0.01	0.01	5860		135.1	123.3	181-184	278.6 (284)		

2.2'.6.6'-Tetramethyl-benzil konnte nicht umgelagert werden; ein präparativer Ansatz lieferte mit TlOH das Benzil quantitativ zurück.

*) In Klammer: Menge in mMol. **) In Klammer: Äquiv.-Gew. berechnet.

Oberhalb von 100° geht die Hydroxysäure in das tiefgelbe 5-Brom-cumarandion über; Schmp. 179–180°.



$C_8H_5O_3Br$ (226.9) Ber. C 42.3 H 1.33 Br 35.2 Gef. C 42.0 H 1.63 Br 35.8

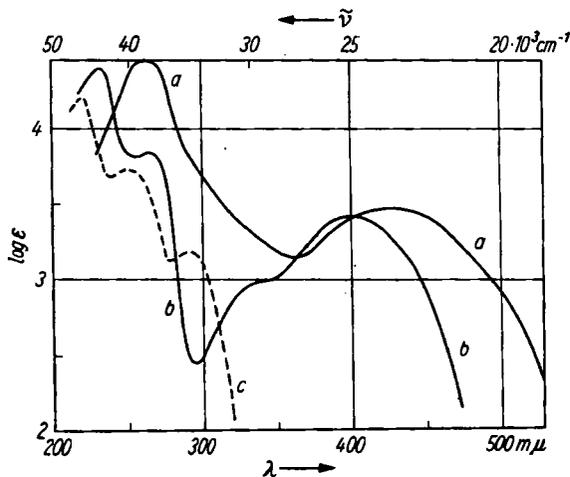
Die bei der fraktionierten Ausschüttelung anfallenden farblosen Ätherextrakte enthalten 6.8 g Dibrom-salicylsäure vom Schmp. 167–168° (aus Trichloräthylen)

$C_{14}H_{10}O_6Br_2$ (417.8) Ber. C 40.2 H 2.41 Br 38.2

Gef. C 40.3 H 2.63 Br 38.9 Mol.-Gew. 416.5

Die Dibrom-salicylsäure ist schwer löslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, etwas löslich in Trichloräthylen. Farbreaktion mit konz. Schwefelsäure olivgrün. Nach der Entfernung aller Carbonsäuren mit überschüss. Hydrogencarbonatlösung bleiben im Äther noch 0.8 g *p*-Brom-phenol. Benzolat, Schmp. 101–103°.

Umlagerung des 2-Phenyl-indolons: Die Versuche wurden, wie bei BU beschrieben, ausgeführt. Da das Beersche Gesetz innerhalb der von uns verwendeten Konzentrationsbereiche gültig ist, konnte die Konzentration an Phenylindolon aus dem Extinktionskoeffizienten bei 398 m μ errechnet werden. Verdünnte Ansätze wurden direkt vermessen, konzentriertere zuvor verdünnt.



Abbild. 2. Absorptionsspektren. 2-Phenyl-indolon in Dioxan (a), in Wasser (b); 3-Phenyl-dioxindol in Wasser (c)

Mikroanalysen von Dr. A. Schoeller, Kronach.