

79. Zur Kenntnis des Kohlenstoffringes.

(38. Mitteilung¹)).

Über die Dissoziationskonstanten der Cyanhydrine einiger cyclischer Ketone

von L. Ruzicka, Pl. A. Plattner und H. Wild.

(29. III. 45.)

Innerhalb homologer Reihen cyclischer Verbindungen mit verschiedener Gliederzahl zeigen die physikalischen Konstanten einen charakteristischen Gang, der schon öfters Gegenstand von Untersuchungen gewesen ist. So sind besonders Dichte, Brechung und Schmelzpunkt bei den cyclischen Kohlenwasserstoffen und Ketonen, aber auch bei Estern, Lactonen und Iminen gemessen und als Funktionen der Ringgliederzahl in Kurvenform dargestellt worden²). Während solche Diagramme bei acyclischen Verbindungen einen kontinuierlichen Verlauf zu zeigen pflegen, ergaben sich bei den cyclischen Verbindungen oft typische Maxima oder Minima.

Untersuchungen, die in ähnlicher Weise die Änderung des chemischen Verhaltens innerhalb homologer Reihen cyclischer Verbindungen behandeln, sind nicht sehr zahlreich. Ausser vereinzelt Angaben, die sich meist auf den 5-, 6- und 7-Ring beschränken, liegen hier nur die von uns vor längerer Zeit an cyclischen Ketonen durchgeführten Messungen der Oximierungsgeschwindigkeit vor³).

Zur Erfassung des chemischen Verhaltens kommen vor allem Messungen von Reaktionsgeschwindigkeiten oder von Gleichgewichtskonstanten in Frage. In beiden Fällen ist ein relativ grosser Aufwand an Zeit und Material erforderlich, sodass hier im allgemeinen die Verhältnisse bedeutend ungünstiger liegen als bei der erwähnten Bestimmung physikalischer Konstanten reiner cyclischer Verbindungen. Andererseits ist aber auf Grund von vielseitigen Erfahrungen zu erwarten, dass Eigentümlichkeiten im Aufbau der cyclischen Verbindungen sich im chemischen Verhalten weit stärker und spezifischer bemerkbar machen werden als in den physikalischen Eigenschaften. Es schien uns deshalb von Interesse, die früher in dieser Richtung begonnenen Untersuchungen wieder aufzunehmen und zu erweitern.

Bei der Oximierung der cyclischen Ketone³) hatte es sich gezeigt, dass die Geschwindigkeit der Reaktion von kleinsten, unkontrollier-

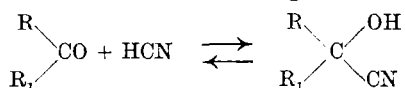
¹) 37. Mitt. Helv. **28**, 395 (1945).

²) L. Ruzicka und Mitarbeiter, Helv. **9**, 499 (1926); **13**, 1152 (1930); **14**, 1319 (1931); **17**, 78 (1934); **20**, 128, 548 (1937).

³) L. Ruzicka und J. B. Buïjs, Helv. **15**, 8 (1932).

baren Änderungen des Reaktionsmilieus stark beeinflusst wird. Es war deshalb damals nicht möglich, Geschwindigkeitskonstanten dieser Reaktion zu bestimmen, und die verschiedenen cyclischen Ketone konnten nur auf Grund der nach einer bestimmten Zeit unter identischen Bedingungen umgesetzten prozentualen Mengen verglichen werden.

Da im allgemeinen Gleichgewichtskonstanten gegen kleine Änderungen des Reaktionsmilieus weniger empfindlich sind, so schießen sie uns als Grundlage für den angestrebten Vergleich der cyclischen Ketone geeigneter. In der Cyanhydrin-Bildung aus Ketonen und Cyanwasserstoff stand hier ferner eine Reaktion zur Verfügung, die in anderen Reihen bereits eingehend untersucht worden ist. Danach handelt es sich bei der Umsetzung



um ein typisches Gleichgewicht¹⁾, das sich meist äusserst rasch einstellt und dessen Gleichgewichtskonstante

$$K = \frac{[\text{HCN}] \cdot [\text{Keton}]}{[\text{Cyanhydrin}]}$$

leicht und genau gemessen werden kann.

Mit der Messung der Dissoziationskonstanten der Cyanhydrine cyclischer Ketone verfolgten wir ausserdem auch noch ein praktisches Ziel.

Die Cyanhydrine der Ketone können leicht zu den entsprechenden Oxy-aminen hydriert werden, welche ihrerseits unter Ringerweiterung in die nächsthöheren homologen cyclischen Ketone überführbar sind. Diese Art der Ringerweiterung hat sich im allgemeinen gut bewährt und erlaubte vor kurzem die Herstellung des Cyclo-nonanon in ergiebiger Weise²⁾. Voraussetzung für die Übertragung dieser Methode auf die Herstellung des Cyclo-decanons und Cyclo-undecanons ist eine genügende „Beständigkeit“ der benötigten Cyanhydrine. Tatsächlich ergibt sich aus dem Vergleich der für Cyclo-octanon und Cyclo-nonanon gefundenen Werte, dass eine Herstellung des Cyclo-decanons auf diesem Wege wohl noch gut durchführbar wäre.

Unsere Messungen erstrecken sich auf 8 cyclische Ketone: Cyclobutanon, Cyclo-hexanon, Cyclo-octanon und Cyclo-nonanon, ferner Cyclo-tetradecanon, Cyclo-pentadecanon, Cyclo-hexadecanon und Cyclo-triakontanon. Ausserdem können für die Diskussion die von *Lapworth* und *Manske*³⁾ an Cyclo-pentanon und Cyclo-heptanon erzielten Ergebnisse mitverwendet werden.

Die für die Dissoziationskonstanten der Cyanhydrine in Alkohol bei 20° gefundenen Werte sind, zusammen mit mehreren den Untersuchungen von *Lapworth* und *Manske*⁴⁾ entnommenen, in der Tabelle A zusammengestellt.

¹⁾ *A. Lapworth, R. H. F. Manske und E. B. Robinson, Soc. 1927, 2052.*

²⁾ *L. Ruzicka, Pl. A. Plattner und H. Wild, Helv. 26, 1631 (1943).*

³⁾ *A. Lapworth und R. H. F. Manske, Soc. 1928, 2533.*

⁴⁾ *A. Lapworth und R. H. F. Manske, Soc. 1928, 2533; 1930, 1976.*

Tabelle A.

Dissoziationskonstanten der Cyanhydrine in Alkohol (96%) bei 20°.

$$K = \frac{[\text{HCN}] \cdot [\text{Keton}]}{[\text{Cyanhydrin}]} \quad (\text{Konz. in Mol/Liter})$$

Keton	K	log K
Cyclo-butanon	$4,54 \times 10^{-2}$	-1,342
„ -pentanon ¹⁾	1,49	-1,826
„ -hexanon	0,265	-2,576
„ -heptanon ¹⁾	7,96	-1,099
„ -octanon	83,9	-0,076
„ -nonanon	117	+0,068
„ -tetradecanon	10,8	-0,966
„ -pentadecanon	8,80	-1,055
„ -hexadecanon	12,4	-0,906
„ -triakontanon	3,3	-1,481
Aceton ¹⁾	3,05	-1,516
Aliph. Methylketone ¹⁾	1,5—3,5	-1,823 bis -1,455
Campher ¹⁾	>500	> +0,699

Im einzelnen ist zu den Werten der Tabelle A noch folgendes zu bemerken: Cyclohexanon wurde auch von *Lapworth* und *Manske*²⁾ gemessen, welche $K = 0,092 \times 10^{-2}$ an Stelle von $0,265 \times 10^{-2}$ fanden. Da in diesem Falle praktisch vollständige Umsetzung des Ketons erfolgt, so ist der Einfluss kleiner Fehler in der Bestimmung relativ gross. Von diesem Gesichtspunkte aus kann die Übereinstimmung der beiden Messungen als befriedigend betrachtet werden. Beim Cyclo-triakontanon musste infolge der ungenügenden Löslichkeit des Ketons in Alkohol das Messverfahren etwas abgeändert werden. Der angegebene Wert ist deshalb weniger genau und hat nur orientierenden Charakter.

Die hohen K-Werte des Cyclo-octanons und Cyclo-nonanons sind für gesättigte Ketone sehr auffallend. Mit Ausnahme des Camphers sind bis jetzt keine Vertreter dieser Klasse bekannt, die ähnlich „instabile“ Cyanhydrine bilden. K-Werte von ca. 100×10^{-2} sind dagegen bei einer Reihe von Phenyl-ketonen gefunden worden, bei denen sich die Konjugation der Keto-Gruppe mit dem Benzol-Kern und die daraus resultierende Stabilisierung der Keto-Form in dieser Weise bemerkbar macht.

In den Kurven der Fig. A sind die Dissoziationskonstanten der Cyanhydrine der cyclischen Ketone mit der früher untersuchten Oximbildung verglichen. Es zeigt sich, dass beide Kurven im wesentlichen identisch verlaufen. Beide zeigen beim Cyclo-hexanon ein ausgeprägtes Minimum und müssen zwischen den Ketonen mit 9 bzw. 8 und 14 bzw. 15 C-Atomen ein Maximum besitzen. Leider konnten gerade die interessanten Ketone mit 10 und 11 Kohlenstoff-Atomen in beiden Fällen nicht gemessen werden, da diese Verbindungen vorläufig noch äusserst schwer zugänglich sind. Die Vermutung liegt

¹⁾ *A. Lapworth* und *R. H. F. Manske*, Soc. **1928**, 2533; **1930**, 1976.

²⁾ *A. Lapworth* und *R. H. F. Manske*, Soc. **1928**, 2548.

jedoch nahe, dass das Maximum beider Kurven bei den Ketonen C_9-C_{11} liegt und damit mit dem Ringbildungsminimum zusammenfällt. Ob ein innerer Zusammenhang zwischen den hier besprochenen Effekten und der Existenz des Minimums der Ringbildungstendenz besteht, werden erst eingehendere Untersuchungen zeigen können.

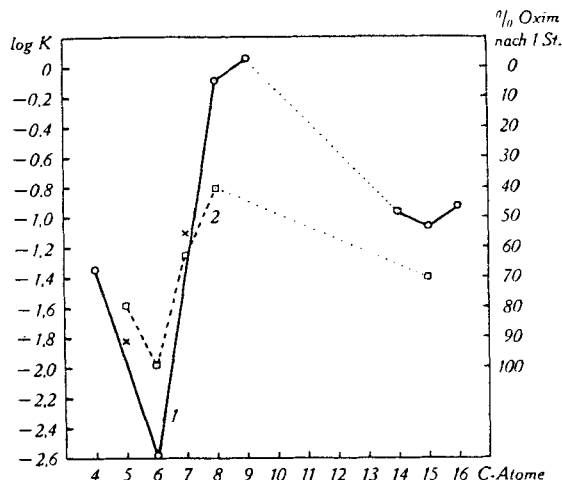


Fig. A.

Dissoziationskonstanten der Cyanhydrine und Oximbildung bei Polymethylenketonen. Kurve 1: log der Dissoziationskonstanten (x = Werte nach *Lapworth, Soc. 1928, 2548*). Kurve 2: Oximbildung nach *Helv. 15, 8 (1932)*.

Bei den höheren Ringketonen nähern sich die für die Dissoziationskonstanten gefundenen Werte wieder denjenigen aliphatischer Verbindungen, was besonders auch für den, allerdings etwas unsicheren, Wert des Cyclo-triakontanons gilt. Es bestätigt sich also auch hier eine bereits bei anderen Untersuchungen gewonnene Erfahrung.

Experimenteller Teil¹⁾.

Cyclo-butanon, -hexanon, -octanon und -nonanon wurde über die Semicarbazone, die höheren Ketone durch Umkrystallisieren aus Alkohol gereinigt. Alle Ketone wurden bis zur Verwendung unter Stickstoff aufbewahrt.

Der als Lösungsmittel dienende 96-proz. Alkohol war zuerst über Zinkstaub, dann über KOH gekocht worden und wurde anschliessend sorgfältig ausfraktioniert.

Die Cyanwasserstoff-Lösung wurde durch Auflösen von 20 g wasserfreier HCN in 800 cm³ Alkohol hergestellt und in einer Spezialflasche aufbewahrt, welche die Probenentnahme ohne Verdampfungsverluste gestattete. Der Titer der Lösung wurde vor jedem Versuch neu kontrolliert.

Als Katalysator wurde Tripropyl-amin in 10-proz. Lösung in Alkohol, als Masslösungen wurden 0,1-n. Silbernitrat und 0,1-n. Kaliumrhodanid verwendet.

¹⁾ Die exp. Angaben sind der Diplomarbeit *G. Matthys, E. T. H. Zürich (1943)* entnommen.

Versuchstechnik.

Im wesentlichen wurde das Verfahren von *Lapworth* und *Manske* beibehalten.

Eine gewogene Menge Keton (0,1—1 g) wurde mit einem Überschuss alkoholischer HCN-Lösung von bekanntem Gehalt versetzt. Als Katalysator wurden 0,2 cm³ Tripropylamin-Lösung zugegeben. Nach Auffüllen des Ansatzes auf 50 cm³ mit Alkohol und 12 bis 24-stündigem Stehen bei 20° zur Einstellung des Gleichgewichts¹⁾ wurden aliquote Teile der Versuchslösung herauspipettiert und mit Salpetersäure und überschüssiger Silbernitrat-Lösung versetzt. Das ausgefällte AgCN wurde dann auf einem Jenaer Glasfiltertiegel abgenutscht und mehrmals mit Wasser gewaschen. Im mit Wasser auf ca. 200 cm³ aufgefüllten Filtrat wurde nun nach Zugabe von Eisen(III)-ammoniumalaun das überschüssige AgNO₃ mit Rhodanid-Lösung bei blauem Lichte zurücktitriert.

Berechnung.

Die Dissoziationskonstante ist definiert durch die Gleichung

$$K = \frac{[\text{HCN}] \cdot [\text{Keton}]}{[\text{Cyanhydrin}]} = \frac{(a-x) \cdot (b-x)}{x}$$

a = Angewandte HCN (in Molen pro L)

b = Angewandtes Keton (in Molen pro L)

x = Verbrauchte HCN (in Molen pro L)

Resultate.

Für alle Ketone mit Ausnahme des Cyclo-butanons wurden mindestens 2 vollständig unabhängige Versuche angesetzt, derart, dass die Einwagen an Keton verschieden waren. Jeder Ansatz lieferte seinerseits 2—4 Titrations an aliquoten Teilen, die sofort gemittelt wurden.

Die einzelnen Ansätze ergaben folgende K-Werte:

Cyclo-butanon: $4,539 \times 10^{-2}$.

Cyclo-hexanon: 0,2219; 0,3281; 0,2979; 0,2576; 2376; $0,2437 \times 10^{-2}$;

Mittel = $0,2645 \times 10^{-2}$.

Cyclo-octanon: 85,24; 83,39; 81,19; $82,58 \times 10^{-2}$; Mittel = $83,85 \times 10^{-2}$.

Cyclo-nonanon: 120,3; 110,9; $119,5 \times 10^{-2}$; Mittel = $116,9 \times 10^{-2}$.

Cyclo-tetradecanon: 11,20; $10,49 \times 10^{-2}$; Mittel = $10,84 \times 10^{-2}$.

Cyclo-pentadecanon: 7,715; 8,788; 9,349; $9,353 \times 10^{-2}$;

Mittel = $8,801 \times 10^{-2}$.

Cyclo-hexadecanon: 14,11; $10,61 \times 10^{-2}$; Mittel = $12,36 \times 10^{-2}$.

Cyclo-triakontanon: 3,371; $3,220 \times 10^{-2}$; Mittel = $3,296 \times 10^{-2}$.

Organisch-chemisches Laboratorium der
Eidg. Technischen Hochschule, Zürich.

¹⁾ Nach *Lapworth* verläuft die Reaktion meist sehr rasch. Auch in unseren Versuchen wurden nie Beobachtungen gemacht, die auf eine unvollkommene Einstellung des Gleichgewichtes nach den angewandten Reaktionszeiten hindeuten würden.