

## Studien zur intramolekularen Quaternisierung des 8-( $\beta$ -Chloräthyl)-mercapto-chinolins

VON GERHARD BUCHMANN und RUDI SCHMUCK

Mit 5 Abbildungen

### Inhaltsübersicht

Die Darstellung des 8-( $\beta$ -Chloräthyl)-mercaptochinolins und seine intramolekulare Quaternisierung zum Thiomorpholino-(2', 3', 4'-i, j)-chinolinium-chlorid werden beschrieben.

Der zeitliche Verlauf dieser Quaternisierungsreaktion wird studiert und aus der experimentell ermittelten Reaktionsgeschwindigkeitskonstante dieser Reaktion erster Ordnung die Halbwertszeit, die Aktivierungsenergie und -entropie berechnet.

Es werden einige Zusammenhänge zwischen den berechneten physikalischen Daten und der Reaktivität des 8-( $\beta$ -Chloräthyl)-mercapto-chinolins diskutiert.

---

### 1. Einleitung

Die Quaternisierung des 8-Hydroxychinolins bzw. seiner 8-Alkoxyderivate wird oft in der Literatur erwähnt<sup>1)2)3)</sup>. Im Gegensatz hierzu sind bisher quaternäre Verbindungen des 8-Mercapto-chinolins bzw. der 8-Alkylmercapto-chinoline noch nicht bekannt. GIALDI und PONCI<sup>4)</sup> erzielten bei der Reaktion von Alkylhalogeniden mit 8-(Dimethylamino-äthyl)-mercapto-chinolin keine Quaternisierung am Ringstickstoff. Sie erhielten quaternäre Verbindungen, die sich vom aliphatisch gebundenen Stickstoff ableiten lassen. Bei der Umsetzung von  $\omega$ -Halogenketonen mit 8-Mercapto-chinolin entstanden unter üblichen Reaktionsbedingungen, die zur Quaternisierung am Ringstickstoff führten, keine quaternären Verbindungen sondern  $\omega$ -[Chinolyl-(8)-mercapto]-ketone<sup>5)</sup>.

Eine Quaternisierung des 8-( $\beta$ -Hydroxyäthyl)-mercapto-chinolins mit Methyljodid gelang selbst bei 52stündigem Erhitzen in absolutem Äthanol

---

1) J. P. PHILLIPS, Chem. Rev. **56**, 288 (1956).

2) E. PROFFT u. G. BUCHMANN, Chem. Techn. **8**, 30 (1956).

3) R. J. HORCLOIS u. Mitarb., F. P. 57062; ref.: Chem. Zbl. 1950/54; 480 S.

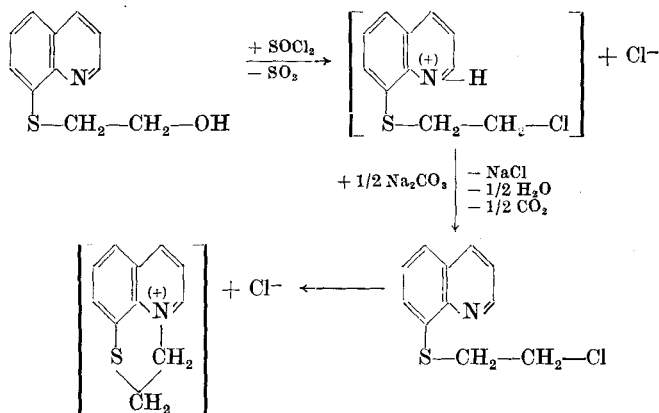
4) F. GIALDI u. R. PONCI, Farmaco (Pavia), Ediz. sci. **12**, 194 (1957).

5) R. SCHMUCK u. G. BUCHMANN, Z. Chem. **3**, 62 (1963).

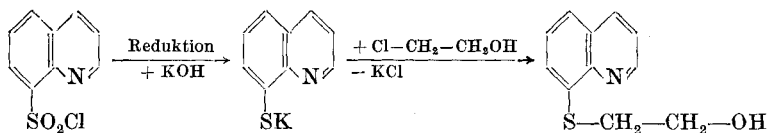
nicht. Überraschend erscheint deshalb die von selbst verlaufende intramolekulare Quaternisierung des 8-( $\beta$ -Chloräthyl)-mercapto-chinolins zum Thiomorpholino-(2,3,4-i,j)-chinolinium-chlorid.

## 2. Darstellung und Eigenschaften des Thiomorpholino-(2',3',4'-i,j)-chinolinium-chlorid

Das Thiomorpholino-(2,3',4'-i,j)-chinolinium-chlorid bildet sich bei der intramolekularen Quaternisierung des 8-( $\beta$ -Chloräthyl)-mercapto-chinolins, welches aus 8-( $\beta$ -Hydroxyäthyl)-mercapto-chinolin und Thionylechlorid in Chloroform erhalten wurde:



Das 8-( $\beta$ -Hydroxyäthyl)-mercapto-chinolin wurde von GIALDI und PONCI<sup>4)</sup> aus dem Natriumsalz des 8-Mercapto-chinolins und Äthylenchlorhydrin in Äthanol synthetisiert; sie gaben bei ihrer Darstellungsmethode Jodidionen (Kaliumjodid) zur Reaktionsbeschleunigung hinzu. Bei unseren Versuchen verlief die Reaktion in wäßrigem Medium sehr rasch. Sie war bei der Reaktionstemperatur von etwa 50 °C bereits nach ein bis zwei Minuten beendet. Das Äthylenchlorhydrin zeigt demnach eine größere Reaktivität als Äthylbromid. Bei letzterem betrug die Reaktionszeit bei 100 °C 10 Minuten<sup>6)</sup>:

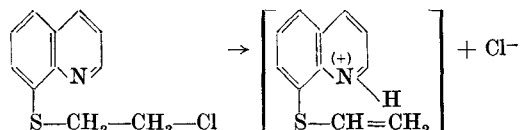


Das aus dem 8-( $\beta$ -Hydroxyäthyl)-mercapto-chinolin erhaltene 8-( $\beta$ -Chloräthyl)-mercapto-chinolin konnte bei der Isolierung wegen seiner raschen Umlagerung nicht rein gewonnen werden.

<sup>6)</sup> G. BUCHMANN u. R. SCHMUCK, J. prakt. Chem. [4], 17, 314 (1962).

Die intramolekulare Quaternisierung des 8-( $\beta$ -Chloräthyl)-mercapto-chinolins wurde durch eine Verfärbung und durch eine Veränderung der Löslichkeit der Substanz gekennzeichnet. Das zunächst fast farblos erhaltene Chinolinderivat färbte sich bald intensiv gelb. Während das 8-( $\beta$ -Chloräthyl)-mercapto-chinolin in Wasser nicht und in Benzol löslich ist, zeigt das Thiomorpholino-(2',3,4'-i,j)-chinolinium-chlorid umgekehrte Eigenschaften. Diese intramolekulare Umlagerung kann durch Erwärmung beschleunigt werden.

An Stelle dieser intramolekularen Quaternisierung besteht die Möglichkeit einer Abspaltung von Chlorwasserstoff zum 8-Vinylmercapto-chinolinhydrochlorid:



Die Beständigkeit der isolierten Substanz gegenüber Soda steht diesem Reaktionsverlauf entgegen.

Die Zersetzung des intermediär entstandenen 8-( $\beta$ -Chloräthyl)-mercapto-chinolinhydrochlorids mit Soda wurde bei tieferen Temperaturen vorgenommen und sofort aufgearbeitet. Wegen der leichten Wasserlöslichkeit des Thiomorpholino-(2',3,4'-i,j)-chinolinium-chlorids wären sonst zu große Verluste entstanden.

Das Thiomorpholino-(2',3',4'-i,j)-chinolinium-chlorid wurde bei rascher Auskristallisation in goldgelben Nadeln erhalten, während bei einer langsamen Ausscheidung braune Kristalle entstanden. Das Thiomorpholino-(2',3',4'-i,j)-chinolinium-chlorid kristallisierte aus absolutem Äthanol unter Zusatz von Äther mit einem Mol Kristallwasser, während es aus Dimethylformamid unter Zusatz von Äther mit einem halben Mol Kristallwasser erhalten wurde. Beim Aufbewahren an der Luft nahm es ein weiteres halbes Mol Kristallwasser auf, so daß ebenfalls ein Produkt mit einem Mol Kristallwasser resultierte. Beim Erwärmen gab das Thiomorpholino-(2',3',4'-i,j)-chinolinium-chlorid unterhalb des Schmelzpunktes sein Kristallwasser ab (Bestimmung des Wassergehaltes siehe Abschnitt 3.3).

### 3. Präparativer Teil

#### 3.1. 8-( $\beta$ -Hydroxyäthyl)-mercapto-chinolin

7,8 g (0,035 Mol) Chinolinsulfochlorid-(8) wurden in 24 ml konz. Salzsäure gelöst und unter Rühren zu einer Lösung von 24 g Zinn-II-chlorid in 60 ml konz. Salzsäure getropft, wobei das gelbe Zinndoppelsalz des 8-Mercapto-chinolins auskristallisierte. Nach einer Stunde wurde abgesaugt, mit wenig verdünnter Salzsäure (3 Teile Wasser und 1 Teil Salzsäure) gewaschen und das abgetrennte Zinndoppelsalz unter Stickstoff mit 100 ml 15proz. Kalilauge in der Wärme zersetzt. Die gelbe Lösung wurde filtriert, mit wenig siedendem Wasser

nachgewaschen und bei 40 bis 50 °C unter Stickstoff mit 3,6 g (0,045 Mol) Äthylenchlorhydrin versetzt. Es erfolgte sofort eine Entfärbung und das 8-( $\beta$ -Hydroxyäthyl)-mercaptochinolin schied sich als Öl ab, welches nach dem Erkalten erstarrte. Fp. 77,5–78 °C, farblose Schuppen (Benzol, Fr. 100–120, oder Benzol).

Ausbeute: 4,6 g (63,9% d. Th.).

Analyse:  $C_{11}H_{11}NOS$  (205,3)

ber.: C 64,34%; H 5,40%; N 6,82%;

gef.: C 64,58%; H 5,48%; N 6,82%.

### 3.2. Thiomorpholino-(2',3',4'-i,j)-chinolinium-chlorid

5,1 g (0,025 Mol) 8-( $\beta$ -Hydroxyäthyl)-mercaptochinolin wurden in 10 ml Chloroform gelöst, unter Rühren und Eiskühlung unterhalb 40 °C 8,0 g (0,07 Mol) Thionylchlorid zuge tropft und anschließend eine halbe Stunde auf 55 bis 60 °C erwärmt. Das Lösungsmittel und das überschüssige Thionylchlorid wurde im Vakuum abdestilliert, der Rückstand unter Eiskühlung in wenig Äthanol gelöst, mit tiefgekühlter Sodälösung neutralisiert und das ausgeschiedene 8-( $\beta$ -chloräthyl)-mercaptochinolin rasch abfiltriert.

Nach zweitägigem Stehen über Kalziumchlorid im Vakuumexsikkator hatte sich das 8-( $\beta$ -Chloräthyl)-mercaptochinolin zum Thiomorpholino-(2',3',4'-i,j)-chinolinium-chlorid umgelagert. Die Umkristallisation erfolgte aus absolutem Äthanol oder Dimethylformamid unter Zusatz von Äther, Fp. 236 °C goldgelbe Nadeln (Alkohol/Äther).

Ausbeute 4,5 g (75,0% d. Th.).

Analyse: Thiomorpholino-(2',3',4'-i,j)-chinolinium-chlorid-monohydrat (Äthanol/Äther),  $C_{11}H_{10}ClNS \cdot H_2O$  (241,7)

ber.: C 54,65%; H 5,00%; N 5,80%;

gef.: C 54,50%; H 5,19%; N 5,95%.

Thiomorpholino-(2',3',4'-i,j)-chinolinium-chlorid-semihydrat (Dimethylformamid/Äther),  $C_{11}H_{10}ClNS \cdot 0,5 H_2O$  (232,7)

ber.: C 56,77%; H 4,77%; N 6,02%; S 13,77%;

gef.: C 56,75%; H 4,74%; N 6,20%; S 13,60%.

Das Thiomorpholino-(2',3',4'-i,j)-chinolinium-chlorid ist in Wasser und in Äthanol löslich, in Benzol, Tetrachlorkohlenstoff, Benzin, Dioxan und in Äther unlöslich.

### 3.3. Bestimmung des Wassergehaltes vom Thiomorpholino-(2',3',4'-i,j)-chinolinium-chlorid

Hierzu wurde das Thiomorpholino-(2',3',4'-i,j)-chinolinium-chlorid 40 Stunden in einer Trockenpistole (Vakuum etwa 20 Torr) über Phosphorpentoxid getrocknet; als Heizflüssigkeit diente Tetrachlorkohlenstoff.

#### 3.31. Thiomorpholino-(2',3',4'-i,j)-chinolinium-chlorid-monohydrat

Einwaage: 645,5 mg Auswaage: 601,6 mg

Die Differenz ergibt einen Wassergehalt von 44,9 mg (6,94%). Die berechnete Wassermenge aus der Summenformel beträgt 48,2 mg (7,45%).

Analyse der getrockneten Substanz,  $C_{11}H_{10}ClNS$  (223,7):

ber.: C 59,08%; H 4,51%; N 6,26%;

gef.: C 58,56%; H 4,41%; N 6,39%.

Nach einwöchigem Stehen an der Luft hatte die wasserfreie Verbindung wieder ein Mol Kristallwasser aufgenommen.

Analyse,  $C_{11}H_{10}ClNS \cdot H_2O$  (241,7):

ber.: C 54,65%; H 5,00%; gef.: C 54,48%; H 4,91%.

3.32. Thiomorpholino-(2',3',4'-i,j)-chinolinium-chlorid-semihydrat

Einwaage: 943,8 mg Auswaage: 906,3 mg

Die Ermittlung des Wassergehaltes ergab 37,5 mg (3,97%). Die berechnete Wassermenge aus der Summenformel beträgt 36,6 mg (3,87%).

4. Betrachtungen zur Kinetik der intramolekularen Quaternisierung des 8-( $\beta$ -Chloräthyl)-mercapto-chinolins

4.1. Ermittlung der Reaktionsgeschwindigkeitskonstante

Der Verlauf der intramolekularen Quaternisierung des farblosen 8-( $\beta$ -Chloräthyl)-mercapto-chinolins konnte wegen der gelben Farbe des Thiomorpholino-(2',3',4'-i,j)-chinolinium-chlorids mit dem LANGE-Kolorimeter überprüft werden. Die ständige Farbvertiefung der Meßlösung bewirkte einen Fotostrom, der auf ein Galvanometer übertragen wurde. Die Messungen erfolgten in Äthanol (100-ml-Küvette) durch Vorschalten eines Blaufilters. Wie aus der Eichkurve (Abb. 1) hervorgeht, tritt eine relativ große Änderung des Fotostromes

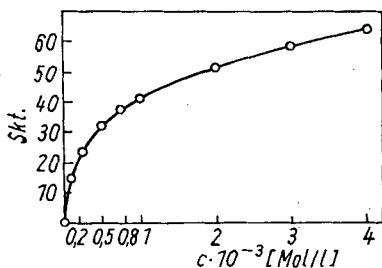


Abb. 1. Eichkurve

Tabelle 1  
Meßwerte zur Eichkurve

$c \cdot 10^{-3}$ [Mol/l]	Skt
0,10	14,5
0,25	23,5
0,50	32,0
0,75	37,0
1,00	41,0
2,00	51,5
3,00	58,0
4,00	63,5

bis zu einer Konzentration von etwa  $10^{-3}$  [Mol/l] auf; bei höheren Konzentrationen verläuft die Eichkurve sehr flach. Deshalb wurden die Messungen, die zur Berechnung der Reaktionsgeschwindigkeitskonstante erforderlich waren, bei geringen Konzentrationen durchgeführt.

Wegen der raschen Umlagerung des 8-( $\beta$ -Chloräthyl)-mercapto-chinolins konnte keine genaue Menge eingewogen werden. Die Anfangskonzentration (a) wurde jeweils aus den Konzentrationen bei den Zeiten  $t = \infty$  und  $t = 0$  ermittelt. Vor jeder Meßreihe erfolgte eine Überprüfung der Eichkurve bei der zu messenden Temperatur durch drei bekannte Konzentrationen. Zwischen den Messungen eines Versuches befanden sich die Küvetten mit der Meß- und der Vergleichslösung (Äthanol) in einem Thermostaten.

Die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante wurde bei 15, 25 und bei 35 °C in je drei Versuchen ermittelt (vgl. Abb. 2—4).

Ein Versuch wurde unter Zusatz von Lithiumchlorid auf einen auftretenden Salzeffekt der intramolekularen Umlagerung überprüft.

Zur Festlegung der Reaktionsordnung wurde die Zeitabhängigkeit des Logarithmus der Konzentrationen des reagierenden Stoffes ( $a-x$ ) graphisch dargestellt;  $x$  entspricht der Konzentration des Reaktionsproduktes.

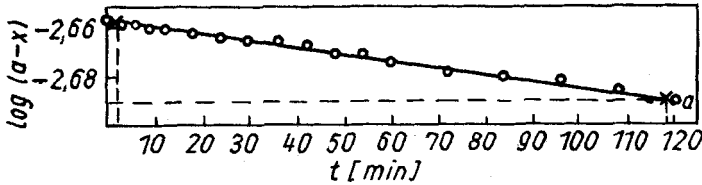


Abb. 2a. Reaktionsgeschwindigkeitskonstante bei 15°C

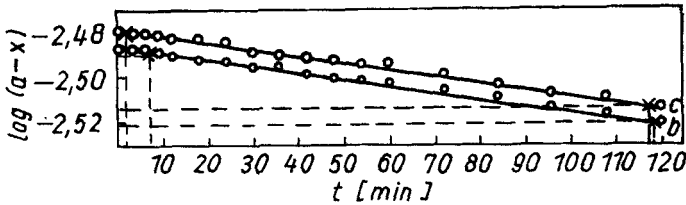


Abb. 2b und c. Reaktionsgeschwindigkeitskonstante bei 15°C

Aus den Abb. 2 bis 4 ist zu erkennen, daß es sich bei der intramolekularen Quaternisierung des 8-( $\beta$ -Chloräthyl)-mercapto-chinolins um eine Reaktion erster Ordnung handelt; denn nur für diese Reaktionsordnung stellen die Kurven Geraden dar.

Die Reaktionsgeschwindigkeit einer Reaktion erster Ordnung ist zu jeder Zeit der Konzentration der reagierenden Stoffe proportional. Diese Bedingung wird durch die Differentialgleichung

$$-\frac{dc}{dt} = k \cdot c \quad (1)$$

wiedergegeben.  $k$  ist ein Proportionalitätsfaktor, der bei gegebener Temperatur konstant ist und als Geschwindigkeitskonstante bezeichnet wird. Wird Gl. (1) über einen bestimmten Zeitabschnitt integriert, so erhält man für  $k$ :

$$-\int_{a-x_1}^{a-x_2} \frac{dc}{c} = \int_{t_1}^{t_2} k \cdot dt$$

$$-\ln(a-x_1) + \ln(a-x_2) = k(t_1 - t_2)$$

$$k = -\frac{\ln(a-x_1) - \ln(a-x_2)}{t_1 - t_2} \quad (2a)$$

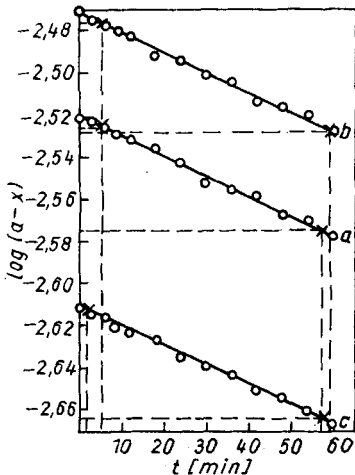


Abb. 3. Reaktionsgeschwindigkeitskonstante bei 25°C

k ist somit der Differentialquotient der Konzentrationen nach der Zeit und kann somit aus den Abb. 2 bis 4 ermittelt werden; die Berücksichtigung des Umrechnungsfaktors zu den dekadischen Logarithmen ergibt:

$$k = -2,303 \cdot \operatorname{tg} \alpha = -\frac{2,303 \cdot [\log(a - x_1) - \log(a - x_2)]}{t_1 - t_2} \text{ [sec}^{-1}\text{]} \quad (2b)$$

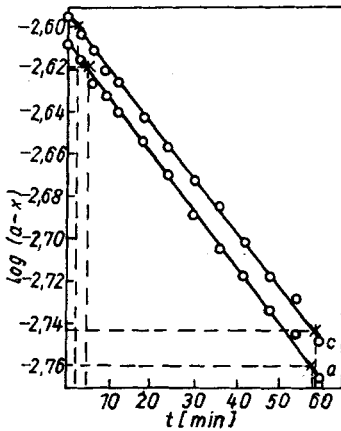


Abb. 4a und c. Reaktionsgeschwindigkeitskonstante bei 35 °C

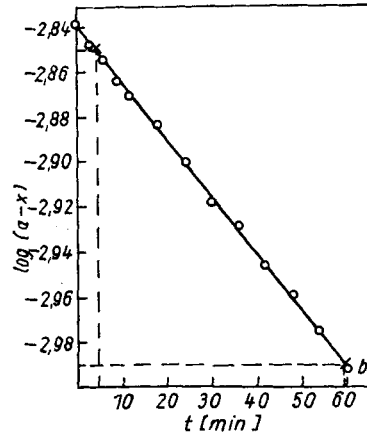


Abb. 4b. Reaktionsgeschwindigkeitskonstante bei 35 °C

Tabelle 2a (Versuch 1)

Ermittlung der Reaktionsgeschwindigkeitskonstante bei 15 °C

t [min]	Skt	$x \cdot 10^{-3}$ [Mol/l]	$(a - x) \cdot 10^{-3}$ [Mol/l]	$\log(a - x)$
0	7	0,04	2,21	-2,6556
3	8,5	0,05	2,20	-2,6576
6	8,5	0,05	2,20	-2,6576
9	9,5	0,06	2,19	-2,6596
12	10	0,06	2,19	-2,6596
18	11	0,07	2,18	-2,6615
24	12	0,08	2,17	-2,6635
30	12,5	0,085	2,165	-2,6645
36	12,5	0,085	2,165	-2,6645
42	14	0,095	2,155	-2,6665
48	15	0,11	2,14	-2,6696
54	15,5	0,115	2,135	-2,6706
60	17	0,13	2,12	-2,6737
72	18	0,15	2,10	-2,6778
84	19	0,16	2,09	-2,6799
96	19,5	0,17	2,08	-2,6819
108	21	0,19	2,06	-2,6861
120	22	0,21	2,04	-2,6904
$\infty$	53	2,25	—	—

Tabelle 2b (Versuch 2)  
Ermittlung der Reaktionsgeschwindigkeitskonstante bei 15°C

t [min]	Skt	$x \cdot 10^{-3}$ [Mol/l]	$(a - x) \cdot 10^{-3}$ [Mol/l]	$\log(a - x)$
0	13	0,09	3,26	-2,4868
3	14	0,095	3,255	-2,4874
6	14,5	0,10	3,25	-2,4881
9	15	0,11	3,24	-2,4895
12	16	0,12	3,23	-2,4908
18	17	0,13	3,22	-2,4921
24	17,5	0,14	3,21	-2,4935
30	18,5	0,155	3,195	-2,4955
36	19	0,16	3,19	-2,4962
42	20,5	0,185	3,165	-2,4996
48	21	0,19	3,16	-2,5003
54	21,5	0,20	3,15	-2,5017
60	22	0,21	3,14	-2,5031
72	23	0,23	3,12	-2,5058
84	24,5	0,26	3,09	-2,5100
96	25,5	0,29	3,06	-2,5143
108	26,5	0,31	3,04	-2,5171
120	27,5	0,34	3,01	-2,5214
$\infty$	60	3,35	—	—

Tabelle 2c (Versuch 3)  
Ermittlung der Reaktionsgeschwindigkeitskonstante bei 15°C

t [min]	Skt	$x \cdot 10^{-3}$ [Mol/l]	$(a - x) \cdot 10^{-3}$ [Mol/l]	$\log(a - x)$
0	15	0,11	3,32	-2,4789
3	16	0,12	3,31	-2,4802
6	16	0,12	3,31	-2,4802
9	17	0,13	3,30	-2,4815
12	17,5	0,14	3,29	-2,4828
18	18	0,145	3,285	-2,4834
24	18,5	0,155	3,275	-2,4848
30	20,5	0,185	3,245	-2,4888
36	21,5	0,20	3,23	-2,4908
42	22	0,21	3,22	-2,4921
48	22,5	0,22	3,21	-2,4935
54	23	0,23	3,20	-2,4949
60	23	0,23	3,20	-2,4949
72	24,5	0,26	3,17	-2,4989
84	26	0,30	3,13	-2,5045
96	27	0,33	3,10	-2,5086
108	27,5	0,34	3,09	-2,5100
120	28,5	0,375	3,055	-2,5150
$\infty$	60,5	3,43	—	—



Tabelle 3a (Versuch 4)  
Ermittlung der Reaktionsgeschwindigkeitskonstante bei 25°C

t [min]	Skt	$x \cdot 10^{-3}$ [Mol/l]	$(a - x) \cdot 10^{-3}$ [Mol/l]	$\log(a - x)$
0	13	0,09	3,01	-2,5214
3	14,5	0,10	3,00	-2,5229
6	16	0,12	2,98	-2,5258
9	17,5	0,14	2,96	-2,5287
12	18,5	0,155	2,945	-2,5309
18	20,5	0,185	2,915	-2,5353
24	23	0,23	2,87	-2,5421
30	25,5	0,29	2,81	-2,5513
36	26,5	0,31	2,79	-2,5544
42	27	0,33	2,77	-2,5575
48	29	0,39	2,71	-2,5670
54	29,5	0,41	2,69	-2,5702
60	30,5	0,45	2,65	-2,5768
$\infty$	58,5	3,10	—	—

Tabelle 3b (Versuch 5)  
Ermittlung der Reaktionsgeschwindigkeitskonstante bei 25°C

t [min]	Skt	$x \cdot 10^{-3}$ [Mol/l]	$(a - x) \cdot 10^{-3}$ [Mol/l]	$\log(a - x)$
0	17,5	0,14	3,38	-2,4711
3	19,5	0,17	3,35	-2,4750
6	21	0,19	3,33	-2,4776
9	22	0,21	3,31	-2,4802
12	23	0,23	3,29	-2,4828
18	25,5	0,29	3,23	-2,4908
24	26,5	0,31	3,21	-2,4935
30	28	0,36	3,16	-2,5003
36	29	0,39	3,13	-2,5045
42	30,5	0,45	3,07	-2,5129
48	31	0,47	3,05	-2,5157
54	32	0,50	3,02	-2,5200
60	33	0,55	2,97	-2,5272
$\infty$	61	3,52	—	—

Tabelle 3c (Versuch 6)  
Ermittlung der Reaktionsgeschwindigkeitskonstante bei 25 °C  
Zusatz von 1,2 g (0,028 Mol) Lithiumchlorid

t [min]	Skt	$x \cdot 10^{-3}$ [Mol/l]	$(a - x) \cdot 10^{-3}$ [Mol/l]	$\log(a - x)$
0	14,5	0,10	2,45	-2,6108
3	16	0,12	2,43	-2,6144
6	17	0,13	2,42	-2,6162
9	18,5	0,155	2,395	-2,6207
12	19,5	0,17	2,38	-2,6234
18	21	0,19	2,36	-2,6271
24	23	0,23	2,32	-2,6345
30	24	0,25	2,30	-2,6383
36	25	0,275	2,275	-2,6430
42	26,5	0,31	2,24	-2,6498
48	27	0,33	2,22	-2,6536
54	28	0,36	2,19	-2,6596
60	29	0,39	2,16	-2,6655
$\infty$	55	2,55	—	—

Tabelle 4a (Versuch 7)  
Ermittlung der Reaktionsgeschwindigkeitskonstante bei 35 °C

t [min]	Skt	$x \cdot 10^{-3}$ [Mol/l]	$(a - x) \cdot 10^{-3}$ [Mol/l]	$\log(a - x)$
0	12	0,08	2,47	-2,6073
3	16,5	0,125	2,425	-2,6153
6	20,5	0,185	2,365	-2,6262
9	22,5	0,22	2,33	-2,6326
12	24,5	0,26	2,29	-2,6402
18	27	0,33	2,22	-2,6536
24	29,5	0,41	2,14	-2,6696
30	32	0,50	2,05	-2,6882
36	33,5	0,575	1,975	-2,7044
42	34,5	0,63	1,92	-2,7167
48	36	0,70	1,85	-2,7328
54	37	0,75	1,80	-2,7447
60	38,5	0,83	1,72	-2,7645
$\infty$	55	2,55	—	—

Tabelle 4b (Versuch 8)  
Ermittlung der Reaktionsgeschwindigkeitskonstante bei 35°C

t [min]	Skt	$x \cdot 10^{-3}$ [Mol/l]	$(a - x) \cdot 10^{-3}$ [Mol/l]	$\log(a - x)$
0	9	0,06	1,45	-2,8386
3	13	0,09	1,42	-2,8477
6	15	0,11	1,40	-2,8539
9	17,5	0,14	1,37	-2,8633
12	19	0,16	1,35	-2,8697
18	21,5	0,20	1,31	-2,8827
24	24	0,25	1,26	-2,8996
30	26	0,30	1,21	-2,9172
36	27	0,33	1,18	-2,9281
42	28,5	0,375	1,135	-2,9450
48	29,5	0,41	1,10	-2,9586
54	30,5	0,45	1,06	-2,9747
60	31,5	0,49	1,02	-2,9914
$\infty$	47	1,51	—	—

Tabelle 4c (Versuch 9)  
Ermittlung der Reaktionsgeschwindigkeitskonstante bei 35°C

t [min]	Skt	$x \cdot 10^{-3}$ [Mol/l]	$(a - x) \cdot 10^{-3}$ [Mol/l]	$\log(a - x)$
0	12	0,08	2,54	-2,5952
3	16,5	0,125	2,495	-2,6029
6	19,5	0,17	2,45	-2,6108
9	22,5	0,22	2,40	-2,6198
12	24	0,25	2,37	-2,6253
18	27,5	0,34	2,28	-2,6421
24	29,5	0,41	2,21	-2,6556
30	31,5	0,49	2,13	-2,6716
36	33	0,55	2,07	-2,6840
42	34,5	0,63	1,99	-2,7011
48	36	0,70	1,92	-2,7167
54	37	0,75	1,87	-2,7282
60	38,5	0,83	1,79	-2,7471
$\infty$	55,5	2,62	—	—

Die den Abbildungen zur Berechnung von k entnommenen Werte,  $\log(a - x)$  und t, und die ermittelten k-Werte sind in den Tab. 5a bis 5c mitgeteilt:

Tabelle 5a  
Reaktionsgeschwindigkeitskonstante bei 15°C

Abb.	$\log(a - x_1)$	$\log(a - x_2)$	$t_1$ [min]	$t_2$ [min]	$k_{15} \cdot 10^{-5}$ [sec <sup>-1</sup> ]
2a	-2,656	-2,690	2	118	1,125
2b	-2,489	-2,521	7	117,5	1,111
2c	-2,480	-2,514	2	117	1,135

Tabelle 5b  
Reaktionsgeschwindigkeitskonstante bei 25°C

Abb.	$\log(a - x_1)$	$\log(a - x_2)$	$t_1$ [min]	$t_2$ [min]	$k_{25} \cdot 10^{-5}$ [sec <sup>-1</sup> ]
3a	-2,525	-2,574	5	57	3,617
3b	-2,476	-2,527	5	59	3,625
3c	-2,612	-2,663	1,5	57	3,527

Tabelle 5c  
Reaktionsgeschwindigkeitskonstante bei 35°C

Abb.	$\log(a - x_1)$	$\log(a - x_2)$	$t_1$ [min]	$t_2$ [min]	$k_{35} \cdot 10^{-5}$ [sec <sup>-1</sup> ]
4a	-2,619	-2,760	4,5	58	10,114
4b	-2,850	-2,990	4,5	59,5	9,768
4c	-2,600	-2,743	2	58,5	9,714

Die Mittelwerte der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten für die gegebene Temperatur sind in der Tab. 6a enthalten:

Tabelle 6a  
Mittelwerte der  
Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten

T [°C]	15	25	35
$k \cdot 10^{-5}$ [sec <sup>-1</sup> ]	1,124	3,590	9,865

Tabelle 6b  
Abhängigkeit der  
Reaktionsgeschwindigkeitskonstante  
von der Temperatur

$\log k$	T [°K]	$\frac{1}{T} \cdot 10^{-3}$ [Grad <sup>-1</sup> ]
-4,9492	288,2	3,470
-4,4449	298,2	3,354
-4,0059	308,2	3,244

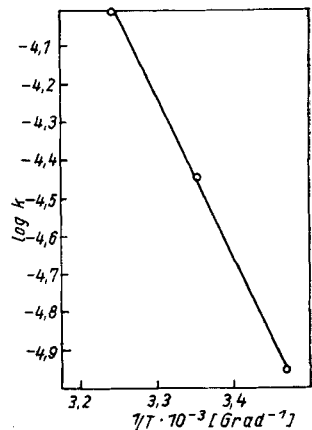


Abb. 5. Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeitskonstante von der Temperatur

#### 4.2. Berechnung der Halbwertszeit

Zur Charakterisierung der Reaktionsgeschwindigkeit wird häufig der Begriff der Halbwertszeit  $\tau_{\frac{1}{2}}$  herangezogen. Die Halbwertszeit einer Reaktion erster Ordnung ist durch die Gleichung

$$\tau_{\frac{1}{2}} = \frac{0,6933}{k} \quad (3)$$

gegeben.

Gl. (3) wird aus der Beziehung (1) durch Integration in den Grenzen  $\frac{1}{2}$  bis 1 bzw. 0 bis  $\tau_{\frac{1}{2}}$  erhalten:

$$\begin{aligned}
 - \int_{\frac{1}{2}}^1 \frac{dc}{c} &= \int_0^{\tau_{\frac{1}{2}}} k \cdot dt \\
 - \ln \frac{1}{2} &= k \cdot \tau_{\frac{1}{2}} \\
 \tau_{\frac{1}{2}} &= - \frac{2,303 \cdot (-0,3010)}{k} \\
 \tau_{\frac{1}{2}} &= \frac{0,6933}{k} .
 \end{aligned}$$

Die Halbwertszeiten für die entsprechenden Temperaturen sind in der Tab. 7 enthalten:

Tabelle 7  
Abhängigkeit der Halbwertszeit von der Temperatur

T [°C]	15	25	35
$\tau_{\frac{1}{2}}$ [h]	17,13	5,36	1,95

### 4.3. Berechnung der Aktivierungsenergie

Die Aktivierungsenergie läßt sich aus den Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten mit Hilfe der ARRHENIUSschen Formel berechnen:

$$k = k_0 \cdot e^{-\frac{\Delta E}{RT}} \tag{4}$$

Für die Temperaturen  $T_1$  und  $T_2$  erhält man aus Gl. (4):

$$\ln k_1 = \ln k_0 - \frac{\Delta E}{RT_1} \quad \text{und} \quad \ln k_2 = \ln k_0 - \frac{\Delta E}{RT_2}$$

Hieraus läßt sich  $\ln k_0$  eliminieren und somit  $\Delta E$  berechnen:

$$\begin{aligned}
 \ln k_0 &= \ln k_1 + \frac{\Delta E}{RT_1} = \ln k_2 + \frac{\Delta E}{RT_2} \\
 T_2 \Delta E - T_1 \Delta E &= R \cdot T_1 \cdot T_2 \cdot \ln \frac{k_1}{k_2} \\
 \Delta E &= \frac{4,573 \cdot T_1 \cdot T_2 \cdot \log \frac{k_1}{k_2}}{T_2 - T_1} \text{ [cal/Mol)}. \tag{5}
 \end{aligned}$$

Die nach Gl. (5) berechneten Werte für die Aktivierungsenergie sind in der Tab. 8 zusammengefaßt:

Tabelle 8  
Aktivierungsenergie

$T_1$ [°K]	$T_2$ [°K]	$k_1 \cdot 10^{-5}$ [sec <sup>-1</sup> ]	$k_2 \cdot 10^{-5}$ [sec <sup>-1</sup> ]	$\Delta E$ [kcal/Mol]
288,2	298,2	1,124	3,590	19,82
298,2	308,2	3,590	9,865	18,45
288,2	308,2	1,124	9,865	19,17

Der Mittelwert der Aktivierungsenergie beträgt 19,15 [kcal/Mol].

#### 4.4. Berechnung der Aktivierungsentropie

Ein Zusammenhang zwischen der Reaktionsgeschwindigkeitskonstante und der Aktivierungsentropie ist durch die EYRING-Gleichung gegeben:

$$k = \frac{R \cdot T}{N \cdot h} \cdot e^{\frac{\Delta S}{R}} \cdot e^{-\frac{\Delta H}{R \cdot T}} \quad (6)$$

Aus Gl. (6) erhält man für die Temperaturen  $T_1$  und  $T_2$ :

$$\ln k_1 = \ln \frac{R \cdot T_1}{N \cdot h} + \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{R \cdot T_1} \quad \text{und} \quad \ln k_2 = \ln \frac{R \cdot T_2}{N \cdot h} + \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{R \cdot T_2}$$

Aus diesen beiden Gleichungen läßt sich  $\Delta H$  eliminieren und für  $\Delta S$  folgt:

$$\begin{aligned} R \cdot T_1 \cdot \ln k_1 - R \cdot T_2 \cdot \ln k_2 &= R \cdot T_1 \cdot \ln \frac{R \cdot T_1}{N \cdot h} - R \cdot T_2 \cdot \ln \frac{R \cdot T_2}{N \cdot h} + T_1 \Delta S - T_2 \Delta S \\ \Delta S (T_2 - T_1) &= R \cdot T_1 \left( \ln \frac{R \cdot T_1}{N \cdot h} - \ln k_1 \right) - R \cdot T_2 \left( \ln \frac{R \cdot T_2}{N \cdot h} - \ln k_2 \right) \\ \Delta S &= \frac{4,573 \cdot T_1 \cdot \log \left( 2,085 \cdot 10^{10} \cdot \frac{T_1}{k_1} \right) - 4,573 \cdot T_2 \cdot \log \left( 2,085 \cdot 10^{10} \cdot \frac{T_2}{k_2} \right)}{T_2 - T_1} \quad [\text{cal/Grad} \cdot \text{Mol}] \end{aligned} \quad (7)$$

Nach Gl. (7) für die Aktivierungsentropie berechneten Werte sind in der Tab. 9 zusammengefaßt:

Tabelle 9  
Aktivierungsentropie

$T_1$ [°K]	$T_2$ [°K]	$k_1 \cdot 10^{-5}$ [sec <sup>-1</sup> ]	$k_2 \cdot 10^{-5}$ [sec <sup>-1</sup> ]	$\Delta S$ [cal/Grad · Mol]
288,2	298,2	1,124	3,590	-14,4
298,2	308,2	3,590	9,865	-18,9
288,2	308,2	1,124	9,865	-16,7

Als Mittelwert für die Aktivierungsentropie resultiert:

$$\Delta S = -16,7 \quad [\text{cal/Grad} \cdot \text{Mol}]$$

$\Delta S$  ergibt nach Gl. (7) eine kleine Differenz von zwei großen Zahlen; hieraus folgen die verhältnismäßig großen Schwankungen von  $\Delta S$ .

#### 4.5. Diskussion

Wie aus Tab. 5b ersichtlich ist, wurde bei der intramolekularen Quaternisierung des 8-( $\beta$ -Chloräthyl)-mercapto-chinolins zum Thiomorpholino-(2', 3', 4'-i, j)-chinolinium-chlorid kein Salzeffekt beobachtet. Die Abweichung des Wertes für die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante, der durch hinzugefügtes Lithiumchlorid (0,028 Mol) erhalten wurde (Versuch 6), liegt im Bereich der Fehlergrenze. Beim Auftreten eines Salzeffektes würden die Abb. 2 bis 4 keine Geraden aufweisen. Die erhaltenen Kurven müßten wegen der ständigen Zunahme der quaternären Verbindung, welches eine stetige Erhöhung der Salzkonzentration bedeutet, besonders zu Beginn der Reaktion einen gekrümmten Verlauf erkennen lassen.

Werden die für die Temperaturen 15, 25 und 35 °C berechneten Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten untereinander verglichen, so wird festgestellt, daß eine Veränderung der Reaktionstemperatur um +10 °C eine Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit bei dieser intramolekularen Reaktion etwa um das Dreifache zur Folge hat (Tab. 6a).

Der schnelle Verlauf der intramolekularen Quaternisierung des 8-( $\beta$ -Chloräthyl)-mercapto-chinolins wird durch den niedrigen Wert der Aktivierungsenergie charakterisiert (Tab. 8).

Diese intramolekulare Reaktion ist durch eine günstige räumliche Anordnung der Reaktionszentren bedingt. Beim 8-( $\beta$ -Hydroxy-äthyl)-mercapto-chinolin würde durch eine vorhandene Quaternisierung die freie Drehbarkeit der C<sub>arom.</sub>-S-Bindung eingeengt; ein einzuführender Alkylrest kann nur in einer ganz bestimmten Lage mit dem Ringstickstoff in Reaktion treten. Die dadurch entstehende N-C-Bindung zeigt, wie am Kalottenmodell beobachtet wird, keine freie Rotation. Eine Quaternisierung des 8-( $\beta$ -Hydroxyäthyl)-mercapto-chinolins mit Methyljodid wird deshalb erschwert, weil sich die Reaktionszentren nur selten in der zur Reaktion benötigten Lage berühren können. Im Gegensatz hierzu befinden sich im 8-( $\beta$ -Chloräthyl)-mercapto-chinolin die Reaktionszentren (Ringstickstoff und endständige -CH<sub>2</sub>Cl-Gruppe) in Nachbarstellung, wodurch die zur Reaktion benötigten Zusammenstöße wahrscheinlich begünstigt werden; dieses steht mit dem niedrigen Wert der Aktivierungsentropie im Zusammenhang.

Merseburg, Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule für Chemie Leuna-Merseburg.

Bei der Redaktion eingegangen am 26. September 1963.