

Thermometry-enthalpimetry

THERMOMETRISCHE PRÜFUNG VON BROMADDITIONSREAKTIONEN ZUR STRUKTURAUFKLÄRUNG UND QUANTITATIVEN ANALYSE

P. MARIK-KORDA und E. ECKHART

Technische Universität Budapest, Lehrstuhl für Allgemeine und Analytische Chemie, Budapest, Ungarn

(Eingegangen am 13. September, 1978)

Organic substances containing double bonds, e.g. allyl alcohol, and different medicaments (quinine, vasalgin), were determined with bromine water by direct injection enthalpimetry. Measurement of the reaction heat or the rate of evolution of heat permits simple and rapid distinction of cis and trans isomers: fumaric and maleic acid, or oleic and elaidinic acid.

Substanzen mit Doppelbindung werden überhaupt auf Grund ihres Bromaufnahmevermögens [1] durch »Quasi-Titration« bestimmt. Man hat Brom im Überschuß zu verwenden, wenn die Reaktion ohnedem nur langsam verläuft. Diese indirekte Bestimmung ist jedoch ein knifflisches Verfahren, da man mit einem Bromverlust zu rechnen hat, weiterhin scheidet der große Bromüberschuß das Jod als einem Niederschlag aus, der beim Titrieren stört.

Bromadditionen liefern große Reaktionswärme. Haftet keine stark elektronenziehende Gruppe an einem der Doppelbindungskohlenstoffatome so bereitet der Reagensüberschuß eine sehr rasche und quantitative Anlagerung. Hierdurch liegen genau die besten Bedingungen zur Anwendung des direkten Thermometrieverfahrens vor.

Zu den Messungen ist die sog. Direkt-Injektionsmethode (DIE) [2] der Thermometrie am besten, im Laufe deren das gelöste Reagens auf einmal und im Überschuß der Probelösung zugesetzt wird. (Auf diese Weise lassen sich auch Substanzen bestimmen bei denen die herkömmlichen Verfahren versagen, weil eine der Titrierlösungen (z. B. KBrO_3 + titerloses KBr ; $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) infolge irgendeiner unerwünschten Einwirkung auf die Lösung der untersuchten Verbindung überfunktionsmäßig verbraucht wird.

Wie erwartet, können chemisch ähnliche aber an innerer Energie verschiedene Verbindungen durch das geringen Aufwands und nur wenig Berechnung bedürftige Direktthermometrieverfahren von einander unterscheidet werden. Liefert nämlich irgendeine identische Reaktion aus zwei Substanzen Verbindungen, gleichen oder wenig verschiedenen Energieniveaus und war z. B. eine einer Anlagerungsreaktion unterworfenen Doppelbindung der Grund des Energieunterschieds, dann kann die thermometrische Aufklärung des räumlichen Baus am einfachsten so verrichtet werden, daß man, anstatt sich zu Verbrennungswärmemessungen [3] zu zwingen, die Werte der durch die Reaktion erzeugten Wärmen oder der

Entwicklungsgeschwindigkeit dieser Wärmen ermittelt. Wenn nämlich, wie bei den Doppelbildungsraumisomeren, zu der Verschiedenheit an innerer Energie essentiell nur das anders gebaute, sich während der Reaktion ändernde Stück der sonst unterschiedlosen Moleküle korreliert, so wird das Verhältnis der zwei Reaktionswärmen viel höher liegen, als dasselbe der zwei Verbrennungswärmen, weil das Verhältnis der Werte der letzteren durch den größeren übrigen Teil der Verbindungen, den kalorimetrisch sich identisch betragenden Ballast stark nivelliert wird.

Lister [4] bestimmte die Reaktionswärme, die durch die Anlagerung von Brom an einige in Tetrachlorkohlenstoff gelösten Olefine hervorgerufen wurde. Im Überschuß war die das Brom vollständig verbrauchende ungesättigte Verbindung zugegen.

Temesvári, Liptay und Pungor [5] konnten mit Hilfe eines Derivatographen den Nachweis und die Unterscheidung der Malein- und Fumarsäure gleichzeitig ausführen, wobei jedoch nicht die Klärung der Probleme der Raumisomerie die Zielsetzung der Untersuchung war.

Experimenteller Teil

Apparatur

Analysengerät »Directhermom« der Fa. Ungarische Optische Werke (MOM) Budapest; ein Flüssigkeitskalorimeter worin sich ein Thermistor als Temperaturänderungsfühler in einem Zweig einer Wheatstonschen Brückenschaltung befindet [6, 7]. Der Maximale Ausschlag des Anzeigeelements betrug $50 \text{ mV} \sim \Delta T \cong \cong 0.2^\circ$.

Lösungen

0.1 N Allylalkohol-Lösung (Lg.); Lösungsmittel (Lm); Wasser

0.1 N 5-Allyl-5-(2-hydroxy)-propyl-barbitursäure (»Vasalgin«)-Lg.; Lm.: Alkohol-Wasser-Gemisch im Vol. verhältnis 3 : 7

0.1 N Chinin-Lg.; Lm.: zirka 0.1 N Schwefelsäure

0.01 N Dinatriumfumarat-Lg.; Lm.: Wasser

0.01 N Dinatriummaleinat-Lg.; Lm.: Wasser

0.01 N Ölsäure-Lg.; Lm.: Aceton – Wasser-Gemisch im Vol. verhältnis 3 : 2

0.01 N Elaidinsäure-Lg.; Lm.: Aceton – Wasser-Gemisch im Vol. verhältnis 3 : 2 (Normal (N) Lösung enthält hier überall ein halbes Mol der Substanz.)

Gesättigtes Bromwasser. Brom, das bis zur Sättigung in einem Lösungsmittelgemisch Alkohol – Wasser vom Vol. verhältnis 3 : 7 gelöst wurde (sogleich verwendet).

Gesättigte Lösung von Brom in einem Aceton – Wasser-Gemisch vom Vol. verhältnis 3 : 2 (sogleich verwendet).

Auch zum Weiterverdünnen dienten die entsprechenden Lösungsmittel bzw. Lösungsmittelgemische.

Versuchsdurchführung

Aus der obigen Lösung von Allylkohol, Vasalgin und Chinin wurden pro Verbindung 9 verschiedene Verdünnungen zwischen 0.001–0.01 Normalität bereitet, deren je drei 200 ml betragende Parallelen von Raumtemperatur benützt wurden. Nach Einführung einer Probe in die Meßzelle des Geräts wurden 10 ml Bromwasser mit Tauchpipette zugesetzt. Es wurde drei Minuten lang gewartet, dann wurde das Reagens hinzugelassen. Die Galvanometerausschläge (Skt) wurden als Funktion der eingewogenen Substanzmengen ($mval = 5 \cdot 10^{-4}$ Mol) dargestellt (Abb. 1 und 2).

Um reines Dinatriumfumarat und Dinatriummaleinat zu erhalten hatte man frische Fumar- und Maleinsäure herzustellen. Die 0.01 N neutralen Salzlösungen dieser wurden bis zur Molarität von 0.001 verdünnt. Die so erhaltenen Reihen wurden unverzüglich untersucht mit Bromwasser wie obenstehend. Die durch die 0.01 N Lösungen (200 ml) hervorgerufenen Temperaturänderungen zeigt Abb. 3 in Funktion der Zeit.

Öl- bzw. Elaidinsäure wurden nach einer vorherausgeführten Reinheitsprüfung durch Jodzahlbestimmung in einem Aceton – Wasser-Gemisch 3 : 2 gelöst. Das

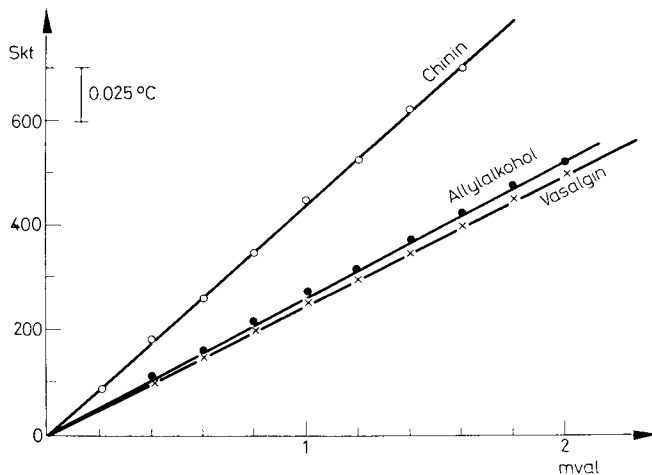


Abb. 1. Bromaufnahme der Doppelbindungen

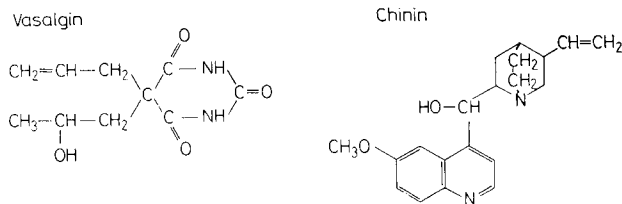


Abb. 2. Strukturformel von Chinin und Vasalgin

Brom wurde im selben Lösungsmittel gelöst. Je 200 ml der 0.01 *N* Säure-Lösungen wurden der Reaktion von je 10 ml dieser Bromlösung unterworfen. Die Temperaturänderungen bzw. Galvanometeraus schläge veranschaulicht Abb. 4 in Funktion der Zeit.

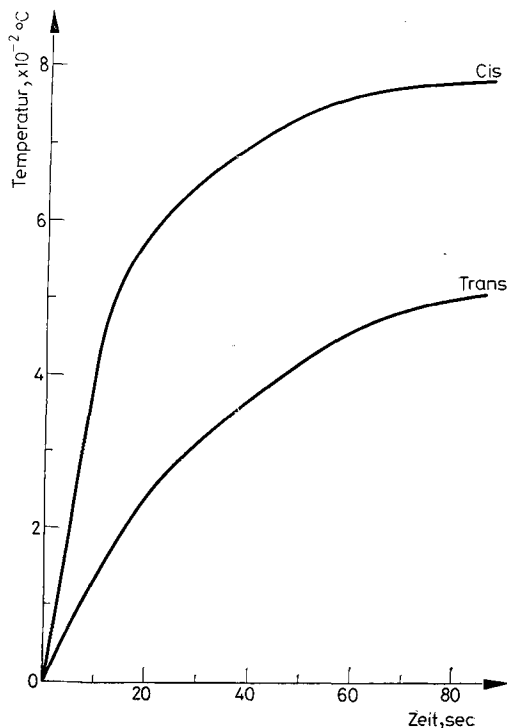


Abb. 3. Bromierung der Fumarsäure (trans) und Maleinsäure (cis)

Ergebnisse und Diskussion

Ob Allylalkohol, Vasalgin, Chinin, oder eine andere, beliebige Verbindung mit Doppelbindung vorliegt, die Temperaturänderung ist der Konzentration gleichgestalt proportional, die Anlagerung von Brom produziert die Kalibrationsgeraden der Erwartung, d. h. das Verfahren ist für die quantitative Bestimmung der Verbindungen geeignet (Abb. 1). Wägt man nun eine Probe unbekannter Konzentration ein, so kann vom entsprechenden Diagramm auch bei Anwesenheit von mit Bromwasser nicht, oder nur allmählich reagierenden Substanzen der durch den Skalenausschlag designierte Wert der Konzentration genau abgelesen werden.

Die Richtungstangenten der Kalibrationsgeraden von Substanzen mit terminaler Doppelbindung (Substanzen mit Vinylgruppe) sind beinahe gleichwertig, wie

es durch Nebeneinanderstellen der Kalibrationskurven des Allylkohols und der 5-Allyl-5-(2-hydroxy)-propyl-barbitursäure in Abb. 1 zu beobachten ist. Beim Aufzeichnen von diesen wurde nicht einmal der Unterschied zwischen den spezifischen Wärmen der verwendeten Lösungsmittel in Betracht gezogen. Wenn man es doch tut, lassen sich infolge der etwas höheren, des über dem Wasserwert liegenden Wertes der spezifischen Wärme des Lösungsmittelgemisches Alkohol-Wasser 3 : 7 (Lm. von Vasalgin) solche Kalibrationsgeraden aufzeichnen, die sich noch mehr decken.

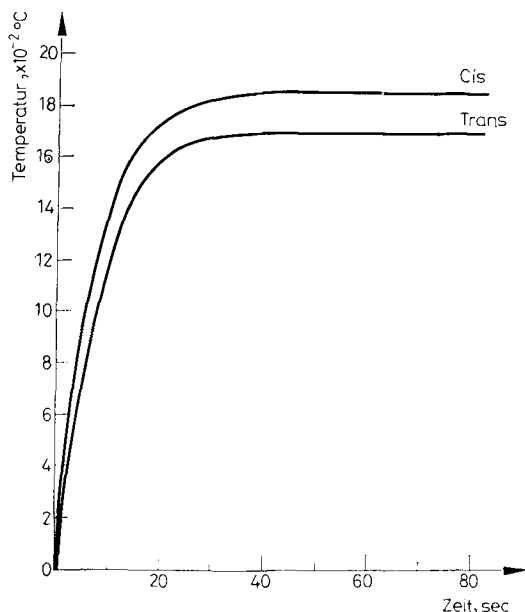


Abb. 4. Bromierung der Ölsäure (cis) und Elaidinsäure (trans)

Gibt die Reaktionswärme der Eichungstangente einer Verbindung mit Vinylgruppe einen signifikant höheren Wert, so zeigt das Diagramm sofort, durch eine größere Richtungstangente, daß das Brom nicht allein auf die Doppelbindung einwirkte. In diesem Falle kann aber die Bestimmung auch gut ausgeführt werden, vgl. die Reaktion mit Chinin (Abb. 1).

Sowohl dieses, als auch ein vorheriges [8], zur Bestimmung aktiven Halogengehalts bewerkstelligtes Verfahren verfügt über den Vorteil, daß die quantitative Bestimmung mit einem Zehntel der üblichen Substanzmengen durchführbar ist selbst dann, wenn farbige oder unlösliche Verunreinigungen vorliegen.

Das direktthermometrische Verfahren bietet nicht nur der quantitativen Analyse, sondern auch der Strukturaufklärung neue Möglichkeiten. Die Bestätigung brachten dazu die ihrer Doppelbindung zufolge cis-trans isomeren Substanzen, die Brom addieren.

Das Verhältnis ihrer Reaktionsgeschwindigkeit wurde in Abb. 3 und 4 dargestellt. Daraus leuchtet es hervor, daß durch die verschiedenen Geschwindigkeiten der Reaktionswärmeentwicklung kinetische Kurven erhalten werden, von denen den höheren Anfangswert für die Richtungstangente immer die cis-Verbindung hat. So läuft vermöge ihrer größeren Reaktionsgeschwindigkeit die cis-Kurve während der ganzen Reaktion über der trans-Kurve.

Welches das cis- und welches das trans-Isomer eines untersuchten Paares ist, kann man so durch zwei Versuche, ohne den Mechanismus eingehender zu prüfen, schon in den ersten Sekunden der Bromierungsreaktionen entscheiden.

Nach der so ausgeführten Aufklärung des räumlichen Baus läßt sich der exakte Mechanismus der Bromierungsreaktionen nach Heublein und Umbreit mit Hilfe eines Hochfrequenz-Titrimeters entsprechend ermitteln [9].

Literatur

1. E. SCHULEK und Z. L. SZABÓ, Theoretische Grundlagen und Verfahren der quantitativen analytischen Chemie, Tankönyvkiadó, Budapest, 1966 (in ungarischer Sprache).
2. J. C. WASILEWSKI, P. T. PEI und S. JORDAN, *J. Anal. Chem.*, 36 (1964) 2131.
3. E. W. WASHBURN, *J. Res. Nat. Bur. Std.*, 10 (1933) 525.
4. M. V. LISTER, *J. Am. Chem. Soc.*, 63 (1941) 143.
5. I. TEMESVÁRI, G. LIPTAY und E. PUNGOR, *J. Thermal Anal.*, 3 (1971) 293.
6. I. SAJÓ, *Thermometrie*, Műszaki Könyvkiadó, Budapest, 1971. (In ungarischer Sprache).
7. K. DOERING, *Z. Anal. Chem.*, 258 (1972) 177.
8. P. MARIK-KORDA und L. ERDEY, *Magy. Kém. Lapja*, 26 (1971) 114.
9. G. HEUBLEIN und P. UMBREIT, *Tetrahedron Letters*, 24 (1968) 4733.

RÉSUMÉ — Des substances organiques à liaisons doubles (par ex. l'alcool allylique, médicaments divers, la quinine, la vasalgine) ont été dosés par l'eau de brome, en utilisant la thermométrie directe. La mesure des chaleurs de réaction ou des vitesses du dégagement calorifique permettent une distinction rapide entre les isomères cis et trans: les acides fumarique et maléique, oléique et élaïdique.

ZUSAMMENFASSUNG — Durch Direktthermometrie ließen sich organische Substanzen mit Doppelbindung z. B. verschiedene Arzneien, wie Chinin, Vasalgin mittels Bromwasserreagens quantitativ bestimmen. Die Ermittlung der Werte der Reaktionswärmen oder Wärmeentwicklungsgeschwindigkeiten ermöglicht eine schnelle Unterscheidung der cis- und trans-Isomeren wie Fumar- und Maleinsäure, Öl- und Elaidinsäure usw.

Резюме — Органические вещества, содежащие двойные связи, как например, аллиловый спирт, различные медикаменты (хинин, васаульгин) были определены с бромной водой методом прямой инъекционной энтальпиметрии. Измерение теплоты реакции или скорости образования тепла позволило просто и быстро разделить цис- и транс-изомеры: фумаровую и малеиновую кислоту, олеиновую и элаидиновую кислоту.