

Untersuchungen zur Umsetzung von Alkylbromiden mit Trinatriumarsenit

Von

R. Pietsch

Aus dem Institut für Anorganische und Analytische Chemie
der Universität Graz

Mit 8 Abbildungen

(Eingegangen am 24. September 1964)

Die Herstellungsmethode für aliphatische Arson- und Arsin-säuren von *Quick* und *Adams* läßt sich durch Anpassung der Arbeitstemperaturen verbessern. In rein wäßrigen Trinatriumarsenitlösungen soll die Arbeitstemperatur etwa 20°C unter der Siedetemperatur der Alkylbromide liegen, maximal jedoch bei 100°C. Beim Rühren ist auf vollständige Durchmischung der Halogenidschicht in der Arsenitlösung zu achten. Bei zu geringer Reaktionsgeschwindigkeit höherer geradkettiger Alkylbromide kann die Umsetzung durch Methanolzusatz zu den Arsenitlösungen wesentlich beschleunigt werden.

The method of preparation of aliphatic arsonic and arsenic acids by *Quick* and *Adams* can be improved by suitable working temperatures. In aqueous solutions of trisodium arsenite, the working temperature should be approximately 20°C below the boiling point of the alkyl bromide, however it should never exceed 100°C. Stirring should be adjusted to ensure a complete dispersion of the upper halide layer. Addition of methanol to the solution of the arsenite will speed up the reaction in case of the long, straight chain alkyl bromides.

Zu systematischen Untersuchungen des analytischen Verhaltens aliphatischer Arson- und Arsin-säuren¹ war die Notwendigkeit der Herstellung größerer Mengen der homologen Glieder dieser Reihe gegeben. Hierzu eignet sich am besten die *Meyersche* Reaktion, d. h. Alkylierung von Trinatriumarsenit bzw. Natriumalkylarsenit durch Halogenalkyle². Diese

¹ *R. Pietsch*, Mikrochim. Acta **1960**, 539; **1961**, 582; **1962**, 37.

² *G. Meyer*, Ber. dtsh. Chem. Ges. **16**, 1440 (1883).

Umsetzung wurde nach ihrem Bekanntwerden mehrmals bearbeitet, so neben anderen von *Auger*³ und *Dehn* und *McGrath*⁴.

Die Schwierigkeit der ursprünglichen *Meyerschen* Reaktion, die mit Alkyljodiden in wäßrig-alkohol. Lösung arbeitet, liegt in der Isolierung der entstandenen Arsonsäuren, da beim direkten Ansäuern der zuerst alkalischen Reaktionslösungen eine Reduktion der Arsonsäuren durch die vorhandenen Jodide eintritt. Diese und andere Schwierigkeiten der Isolierung, die sich durch Löslichkeit der Natriumsalze mancher Arsonsäuren in Alkohol ergeben, werden auf einem etwas umständlichen Wege beseitigt.

Dies führte zur Modifizierung der Herstellungsmethode durch *Quick* und *Adams*⁵. Durch die Verwendung von Alkylbromiden und -Chloriden an Stelle der Jodide wird die Isolierung der freien Säuren durch bloßes Ansäuern möglich gemacht. Durch die Verwendung von reinem Wasser als Lösungsmittel für die Arsenitlösung wird die störende Löslichkeit der Alkalisalze im verd. Alkohol ebenso beseitigt wie die Bildung von Äther während der Reaktion, die zu einem zusätzlichen Verbrauch von Alkylhalogeniden führte.

Die Verwendung von alkohol. Lösungen von Natriumarsenit wurde jedoch auch von *Dehn* und *McGrath* vorgeschrieben, welche die gemeinsame stöchiometrisch angesetzte Lösung von Arsenittrioxyd und Natronlauge bis zum Ausfallen von Salzen mit Alkohol versetzten⁴.

Nach der von *Quick* und *Adams* modifizierten *Meyerschen* Herstellungsvorschrift sind eine ganze Reihe von Arson- und Arsinsäuren der aliphatischen Reihe gut herstellbar. Schwierigkeiten ergaben sich jedoch durch die geringen Reaktionsgeschwindigkeiten, die die Herstellung bestimmter Arsonsäuren in größerer Menge geradezu unmöglich machen. Bereits *Quick* und *Adams* machen dafür die vorhandenen Halogene wie auch die verschiedene Löslichkeit der RX verantwortlich. Ein Absinken der Reaktionsgeschwindigkeit mit zunehmendem Molekulargewicht, aber auch, daß Isopropylbromid langsam reagiert, während die Umsetzung des *n*-Propylbromides rasch vor sich geht, bestätigten *Banks* und Mitarbeiter⁶, die allgemein fanden, daß primäre aliphatische Halogenide schnell, sekundäre langsam und tertiäre überhaupt nicht mit Arsenit reagieren. Nach der von ihnen unter Verwendung alkohol. Lösungen von Natriumarsenit angegebenen Herstellungsvorschrift ergaben sich für Arsonsäuren Umsetzungszeiten von 70—200 Stdn.

Unsere Untersuchungen sollen dazu dienen, einzelne für die Umsetzung wichtige Faktoren näher zu untersuchen und ihre Auswirkungen auf die Umsetzung nach der Vorschrift von *Quick* und *Adams* zu studieren, um auf diesem an sich einfachen Wege auch die Herstellung höherer unverzweigter aliphatischer Arsonsäuren durchführen zu können.

Die zu den Untersuchungen verwendete Apparatur bestand aus einem 250 ml-Rundkolben mit Rückflußkühler und KPG-Flügelrührer. Die Temperatur des Heizbades wurde durch ein Kontaktthermometer konstant ge-

³ *V. Auger*, C. r. hebdomad. Sé. Acad. Sci. **137**, 952 (1903).

⁴ *M. Dehn* und *S. J. McGrath*, J. Amer. Chem. Soc. **28**, 347 (1906).

⁵ *A. J. Quick* und *R. Adams*, J. Amer. Chem. Soc. **44**, 805 (1922).

⁶ *C. K. Banks*, *J. F. Morgan*, *R. L. Clark*, *E. B. Hatfield*, *F. H. Kahler*, *H. W. Paxton*, *F. J. Cragoe*, *R. J. Andres*, *B. Elpern*, *R. F. Coles*, *J. Lawhead* und *C. S. Hamilton*, J. Amer. Chem. Soc. **69**, 927 (1947).

halten, auch die Umdrehungszahl des Rührers war konstant. Der Fortgang der Umsetzungen durch wiederholte Arsentitrationen kontrolliert.

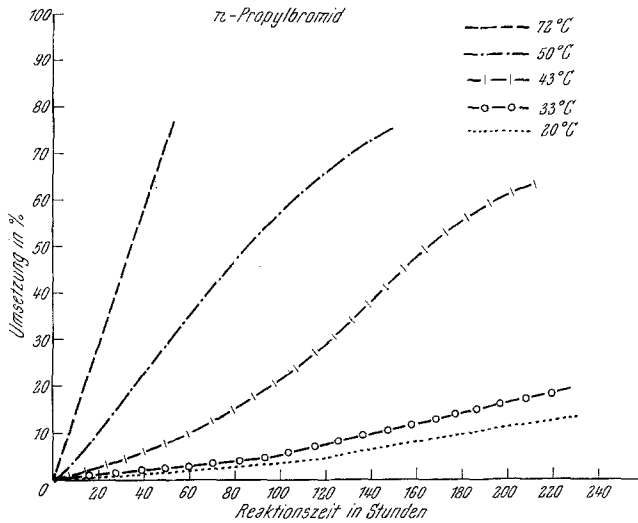


Abb. 1. Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von *n*-Propylbromid von der Arbeitstemperatur

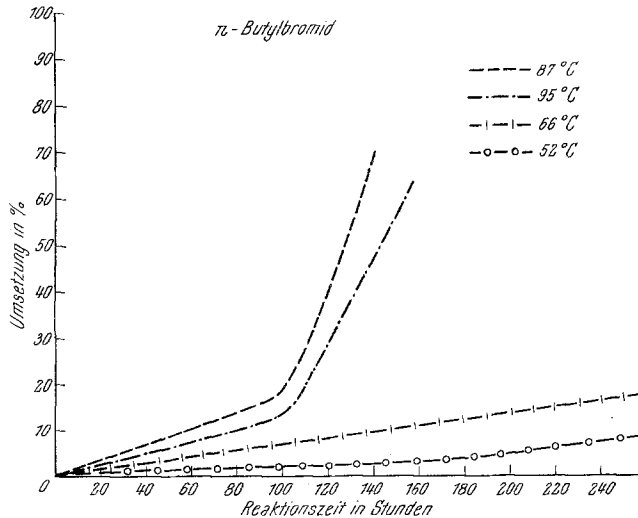


Abb. 2. Umsetzungsverlauf von Trinatriumarsenit in wässriger Lösung mit *n*-Butylbromid

Wie zu erwarten, zeigte sich eine Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Temperatur, der Rührgeschwindigkeit und der Länge der aliphatischen Reste der jeweils zugesetzten Bromide. Die als Beispiel wiedergegebenen Abb. 1 und 2 zeigen einerseits die Abhängigkeit

der unter gleichen Rührbedingungen durchgeführten Umsetzungen von *n*-Propylbromid und *n*-Butylbromid von der Temperatur und die Verlangsamung der Reaktionsgeschwindigkeit mit zunehmender Kettenlänge.

Trägt man die für einen bestimmten gewählten Umsatz bei den einzelnen Temperaturen erforderlichen Reaktionszeiten gegen die Arbeitstemperaturen auf, so ergibt sich für jedes Bromid eine optimale Arbeitstemperatur, bei deren Überschreiten keine wesentliche Geschwindigkeitssteigerung mehr eintritt; bei Bromiden mit über drei Kohlenstoffatomen treten sogar Verlangsamungen auf.

Die Abb. 3 zeigt dies am Propylbromid.

Diese optimalen Arbeitstemperaturen liegen etwa 20°C unter den Siedetemperaturen der jeweilig zur Umsetzung gelangenden Alkylbromide, d. h., solange noch genug Halogenid an der Grenzfläche der Flüssigkeiten verfügbar ist. Aus analogen Gründen darf dabei der Siedepunkt der Natriumarsenitlösung nicht überschritten werden, um Ausfällen von Arsenit zu vermeiden. Wir fanden, daß zwischen festen Salzen und Halogenalkylen keine Reaktion eintritt. Da jedoch die Umsetzungszeiten solcher Alkylbromide mit wässrigen Trinatriumarsenitlösungen bereits hoch liegen, kommt diesem Umstand, so lange unter normalem Druck gearbeitet wird, wenig Bedeutung zu.

Die optimalen Arbeitstemperaturen sind nach den gewonnenen Ergebnissen für *n*-Propylbromid ca. 50°, für *n*-Butylbromid ca. 85°C und für *n*-Amylbromid ca. 100°C.

Beim Butylbromid ist jedoch noch eine weitere interessante Beobachtung zu machen (Abb. 2), die analog auch bei anderen Alkylbromiden wiederkehrt. In den Reaktionskurven, die einer Arbeitstemperatur von 87°C bzw. 95°C entsprechen, ist bis zu einer Reaktionszeit von rund 100 Stunden kein nennenswert schneller verlaufender Umsatz zu beobachten, als dies auch bei niederen Temperaturen der Fall ist. Erst nach dieser Zeit wird die Reaktionsgeschwindigkeit wesentlich höher. Diese Beschleunigung der Umsetzung tritt bei *n*-Amylbromid bei 80°C erst nach rund 250 Stunden und bei 93°C nach 180 Stunden ein. Besonders zu betonen ist, daß es sich nicht um eine allmähliche Änderung der Reaktionsgeschwindigkeit handelt, sondern um eine relativ plötzliche, die außerdem in gewissem Umfange sowohl von der Länge der aliphatischen Kette der Bromide als auch von der Arbeitstemperatur abhängig ist.

Dies führt zwangsläufig zur Vermutung, daß entweder am Anfang der Umsetzung ein die gewünschte Reaktion hemmender Stoff vorhanden ist,

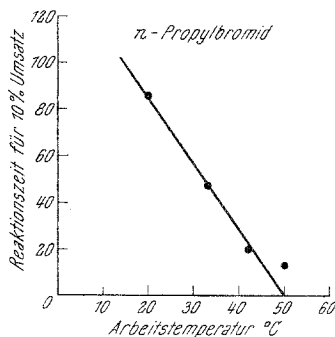


Abb. 3. Umsetzungszeiten für einen 10proz. Umsatz in Abhängigkeit von der Arbeitstemperatur

der erst durch eine Nebenreaktion verbraucht werden muß, oder daß in einer Nebenreaktion ein die Hauptreaktion beschleunigender Stoff gebildet wird. Auch deckt sich diese Beobachtung mit der praktisch gemachten Erfahrung, daß trotz kräftigen Rührens und Erhitzens die Umsetzungen höherer Alkylbromide nur sehr schleppend in Gang kamen. Waren sie jedoch einmal in Gang gekommen, so war die Umsetzung relativ rasch zu Ende. Daß beim Propylbromid kein derartiger Knick zu beobachten ist, darf nicht verwundern, wenn man den Unterschied in der Zeit des Eintretens der Geschwindigkeitssteigerungen im Falle Butyl- und Amylbromid bedenkt. Durch die Verlängerung der Kette um eine CH_2 -Gruppe sind die Beschleunigungen, abgesehen vom Temperatureinfluß, erst um mehr als 80 Stdn. Reaktionszeit später eingetreten. Bei einer annähernd ähnlichen Veränderung zwischen Propyl- und

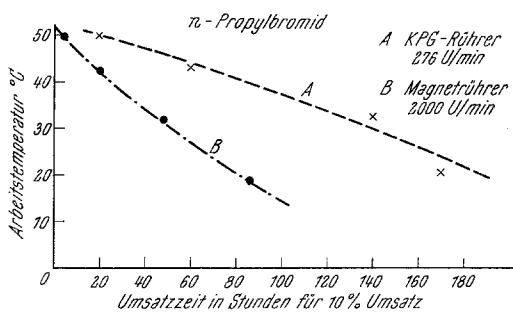


Abb. 4. Abhängigkeit der zur Erzielung eines 10proz. Umsatzes von Propylbromid mit Trinatriumarsenit notwendigen Reaktionszeit von der Art des Rührens bei verschiedenen Temperaturen

Butylbromid tritt demnach die Beschleunigung bei Propylbromid sozusagen unmittelbar nach Reaktionsbeginn ein. Im übrigen zeigen ja auch die Neigungen der Reaktionskurven von Propylbromid bei höherer Temperatur und jene von Butylbromid bei höherer Temperatur nach Eintritt der Beschleunigung sehr große Ähnlichkeit.

In analoger Weise wurden unter Konstanthaltung von Temperaturen,

die unterhalb der optimal günstigen Arbeitstemperatur lagen, auch Versuche angestellt, um den Einfluß der Rührgeschwindigkeit zu untersuchen. Erwartungsgemäß wird durch stärkeres Rühren, das ja eine bessere Durchmischung und gegenseitige Verteilung der Phasen zur Folge hat, die Reaktionsgeschwindigkeit beschleunigt. Die Kurve A in der Abb. 4 zeigt den Reaktionsverlauf bei Rühren mit einem KPG-Flügelrührer mit 276 U/Min., die Kurve B den Reaktionsverlauf, wenn die Durchmischung mit Hilfe eines Magnet-rührers bei 25 mm Stablänge und 2000 U/Min. erfolgte, wodurch ein vollständiges Emulgieren der Phasen erreicht wurde. Die Kurven zeigen, daß die durch intensiveres Rühren erzielbare Verkürzung der an sich durch die Arbeitstemperatur gegebenen notwendigen Reaktionszeit zur Erzielung eines bestimmten Umsatzes unabhängig von der Temperatur den annähernd gleichen Bruchteil ausmacht. Damit wird einerseits bei Arbeitstemperaturen, die weit von der optimalen entfernt sind, die Bedeutung eines möglichst intensiven Rührens hervorgehoben, andererseits aber auch gezeigt, daß im Falle ohnedies sehr schnell vor sich gehender Reaktionen dem Rühren keine besondere Bedeutung zukommt.

Bei anderen Alkylhalogeniden waren die Ergebnisse analog, jedoch hing das Ausmaß der durch schnelles Rühren erzielbaren Verkürzung der Um-

setzungszeiten jeweils auch von der Art des verwendeten Rührers ab. Eine Untersuchung der Auswirkung der Rührgeschwindigkeit auf die Verteilung zeigte, daß sich bei Erhöhung der Rührgeschwindigkeit die Größe der Tröpfchen der Alkylbromide in der wäßrigen Arsenitlösung kaum verändert, wenn man die Umdrehungszahl des Rührers auf das über Zehnfache steigert. Hingegen steigt die Anzahl der in einem bestimmten Volumen der Mischung vorhandenen Tröpfchen bei einer Erhöhung der Tourenzahl des Rührers bis zu etwa 500 U/Min. proportional mit der Umdrehungszahl, um erst bei weiterer Steigerung konstant zu bleiben. Dies zeigt, daß die Wirkung des Rührens nicht so sehr in der Feinheit der Verteilung als in ihrer Vollständigkeit liegt. Dadurch gewinnt nicht nur die Frage der praktischen Durchführung des Rührvorganges Bedeutung, sondern auch die Frage der Trenngeschwindigkeit der beiden zu mischenden Phasen bzw. die Möglichkeit der Stabilisierung einer einmal erhaltenen möglichst innigen Verteilung. Versuche, solche erhaltene Verteilungen durch Aufsaugen in verschiedenen Medien zu stabilisieren, schlugen fehl, da durch die verwendeten Stoffe, vermutlich durch verschiedene Grenzflächenwirkungen auf die gemischten Flüssigkeiten, die Entmischung sogar gefördert wurde.

Um die Wirkung der Anwesenheit von Alkohol in den Reaktionsgemischen zu untersuchen, wurden Versuche angesetzt, in Lösungen mit konstanter Konzentration an Trinatriumarsenit einen mehr oder weniger großen Teil des Wassers durch Methanol zu ersetzen. Diese Versuche wurden sowohl im Hinblick auf die in Herstellungsvorschriften angegebenen Zusätze von Alkohol unternommen als auch wegen der durch den Methanolzusatz sich ergebenden Dichteveränderungen der Lösungen, die auf die Entmischung der beiden flüssigen Phasen von Einfluß sind. Methanol wurde in allen Fällen herangezogen, weil es die beste Mischbarkeit mit wäßrigen Trinatriumarsenitlösungen bietet.

Bei der Herstellung der an Trinatriumarsenit analog konzentrierten wäßrigen Lösungen, die lediglich im Gesamtflüssigkeitsvolumen einen bestimmten Volumsanteil Methanol enthielten, zeigten sich mehrere bemerkenswerte Erscheinungen, die im voraus besprochen werden sollen.

Wie bei der Mischung von Wasser mit Methanol tritt auch bei der konz. Trinatriumarsenitlösung eine starke Erwärmung auf; wenn der Methanolzusatz 40 Vol% übersteigt, scheiden sich aus den vollkommen klaren Lösungen beim Erkalten große, äußerst transparente Kristallnadeln aus, die sich als $\text{Na}_3\text{AsO}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ erweisen, wie bereits berichtet wurde⁷. Eine ähnliche Abscheidung von Kristallnadeln erfolgt auch beim Abkühlen von Ansätzen zur Herstellung von aliphatischen Arsonsäuren nach der Vorschrift von *Quick* und *Adams*, wenn bereits mehr als 20% des jeweiligen Ansatzes umgesetzt waren. Diese Salzausscheidung kann zur visuellen Kontrolle des Reaktionsfortganges dienen. Es besteht nun durchaus die Möglichkeit, daß zwischen diesen beiden Kristallausscheidungen ein Zusammenhang besteht. Die Ausscheidung von $\text{Na}_3\text{AsO}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ wird vermutlich durch Bindung des als

⁷ R. Pietsch und P. Ludwig, Z. anorg. allgem. Chem., **331**, 344 (1964): „Zur Existenz des tertiären Natriumarsenits“.

Lösungsmittel vorhandenen Wassers an das zugesetzte Methanol erreicht, und ein ähnlicher Vorgang scheint auch bei den Kristallauscheidungen in den Umsetzungen nach *Quick* und *Adams* vorzuliegen. Da diese Kristallauscheidung immer kurz nach der bereits früher besprochenen Beschleunigung der Reaktionsgeschwindigkeit erfolgt, besteht die Möglichkeit, daß eine Bindung von Wasser die Geschwindigkeitserhöhung verursacht. Zur Kontrolle durchgeführte Bromidbestimmungen in den wäßrigen Lösungen zeigten jedoch im Rahmen der möglichen Genauigkeiten keine über den Reaktionsfortgang hinausgehenden Bromidmengen, die eine parallel mit der Umsetzung gehende Verseifung der Alkylbromide begleiten müßten. Allerdings muß betont werden, daß hiebei nur sehr geringe Bromidmengen auf diese Neben-

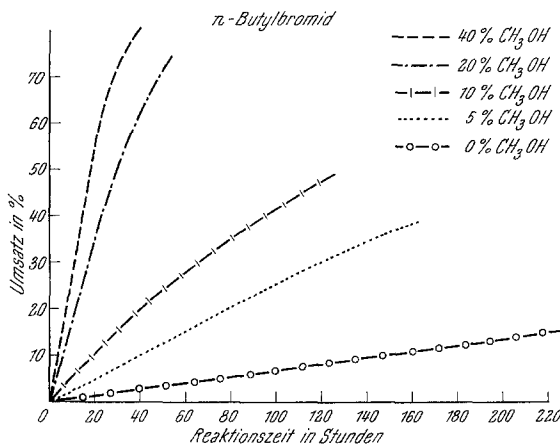


Abb. 5. Reaktionsablauf zwischen *n*-Butylbromid und wäßrig-methanol. Lösungen von Trinatriumarsenit

reaktion entfallen würden, während die Hauptmenge von der Arsonsäurebildung stammt. Gaschromatographische Untersuchungen der organischen Schichten zeigten zwar das mit dem Fortgang der Reaktion vermehrte Auftreten neuer organischer Stoffe aus Nebenreaktionen an, ließen jedoch ebenfalls keinen sicheren Schluß auf die Art dieser Verbindungen zu.

Die methanolhaltigen Lösungen wurden nun mit den Alkylbromiden in der gleichen Weise zur Umsetzung gebracht wie die vorher beschriebenen rein wäßrigen Lösungen. Es wurden bei konstanten Rührbedingungen die Reaktionsabläufe bei verschiedenen Arbeitstemperaturen verfolgt und auch der Einfluß des Rührens überprüft. Die Arbeitstemperaturen wurden hiebei so nieder gewählt, daß bei rein wäßrigen Lösungen bei dieser Temperatur noch keine wesentliche Reaktionsgeschwindigkeit vorlag. Die Abb. 5 zeigt die Umsetzungen von *n*-Butylbromid mit Trinatriumarsenitlösungen von verschiedenem Methanolgehalt bei 66°C.

Aus der Kurvenschar ist der starke Einfluß des Methanolgehaltes auf die Reaktionsgeschwindigkeit zu erkennen, der bereits in wenigen Stunden Umsetzungen erlaubt, die sonst nur nach sehr langer Zeit erreicht werden könnten. Man kann auch erkennen, daß sich die Reaktions-

geschwindigkeit besonders bei niederen Methanolgehalten sehr stark ändert. Die Abbildung 6 zeigt die Abhängigkeit der zur Erreichung eines 10proz. Umsatzes notwendigen Reaktionszeit vom Methanolgehalt der Arsenitlösungen (bei 66°C).

Bemerkenswert ist, daß bei einem Methanolgehalt von 30–40 Vol. % fast keine weitere Steigerung der Reaktionsgeschwindigkeit durch weiteren Methanolzusatz eintritt. Es ist dies jener Methanolgehalt, bei dem in der Kälte gerade noch keine Ausscheidung von kristallisiertem Trinatriumarsenit eintritt.

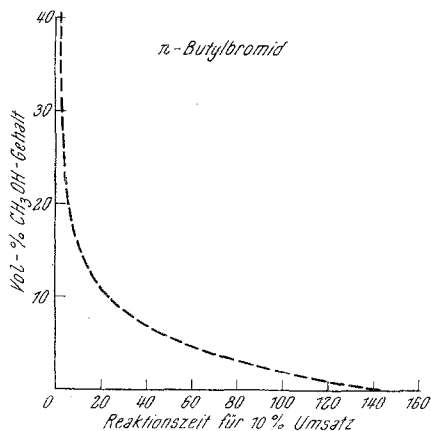


Abb. 6

Abb. 6. Abhängigkeit der Reaktionszeit vom Methanolgehalt der Arsenitlösungen

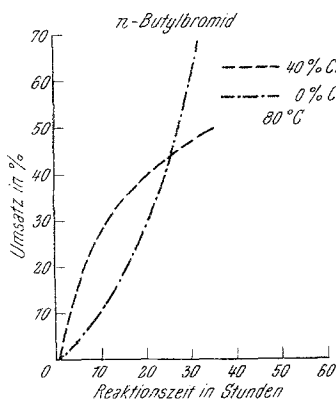


Abb. 7

Abb. 7. Reaktionsverlauf der Umsetzung von *n*-Butylbromid mit wäßriger und methanol. Arsenitlösung

Man sieht also, daß man durch Zusatz von Methanol die Reaktionsgeschwindigkeit der Umsetzung von Trinatriumarsenit und *n*-Alkylbromiden wesentlich steigern kann, besonders unter solchen Reaktionsbedingungen, die an sich noch keine rasch verlaufende Umsetzung gestatten würden. In diesen Fällen ist die erreichbare Verbesserung sehr groß. Wenn hingegen die Arbeitstemperatur so liegt, daß auch in rein wäßrigen Lösungen eine genügend hohe Reaktionsgeschwindigkeit vorliegt, so ist die Beschleunigung zwar auch noch vorhanden, wirkt sich hingegen nicht mehr so stark aus.

Die Beschleunigung der Reaktion tritt vor allem am Beginn der Umsetzung auf, erlaubt also einen raschen Start. Im weiteren Verlauf verursacht die Ätherbildung, die in allen Fällen zu beobachten war und auch bei früheren Bearbeitungen dieser Umsetzung beschrieben wurde, Verlangsamung der Reaktion durch zusätzlichen Verbrauch von Halogenid. Abb. 7 vergleicht die Reaktionsabläufe einer rein wäßrigen Arsenitlösung und einer solchen mit 40 Vol. % Methanol mit *n*-Butylbromid bei optimaler Arbeitstemperatur und starkem Rühren.

Dies läßt Schlüsse auf die Verwendbarkeit der methanol. Lösungen bei diesen Synthesen zu. In allen Fällen, in denen die Umsetzungen in rein wäßrigen Lösungen genügend rasch vor sich gehen, ist die Zweckmäßigkeit der Verwendung methanol. Lösungen sehr fraglich.

Wenn jedoch die Umsetzungsreaktionen in den zur Verfügung stehenden Temperaturgebieten überhaupt nicht oder erst nach zu langer Zeit in Gang kommen, so ist durch den Methanolzusatz eine starke Beschleunigung zu erwarten.

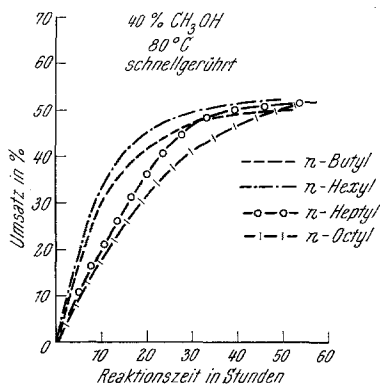


Abb. 8. Umsetzung höherer Alkylbromide in 40proz. methanol. Arsenitlösung bei 80°C und schnellem Rühren

Durch Zusatz von Methanol zu den Arsenitlösungen sinkt jedoch die Siedetemperatur der Arsenitlösungen: Eine 40proz.-methanol. Trinatriumarsenitlösung siedet bereits bei rund 80°C. Dadurch kann die vom Siedepunkt der umzusetzenden Alkylbromide aus optimal höhere Reaktions-temperatur oft nicht erreicht werden.

Eine Überprüfung ergab, daß die bei *n*-Butylbromid erarbeiteten Erkenntnisse auch auf höhere Homologe in analoger Weise zutreffen. Die

Abb. 8 zeigt den Reaktionsverlauf von Umsetzungen, die unter den besten möglichen Bedingungen an Methanolgehalt, Arbeitstemperatur und Durchmischung mit höheren Halogenalkylen durchgeführt wurden.

Während die Umsetzungen mit den 40proz.-methanol. Arsenitlösungen und stöchiometrischem Zusatz von Alkylbromid nach 30 Stunden praktisch zu Ende gegangen sind, ist die Umsetzung in rein wäßrigen Lösungen zu diesem Zeitpunkt kaum über 5% hinausgegangen. Die Isolierung und Reinigung der Produkte bietet keinerlei Schwierigkeiten. Durch kontinuierlichen Austausch und Zusatz größerer Mengen an Alkylbromiden wird sich, falls dies notwendig sein sollte, auch die Gesamtausbeute der Umsetzungen bei Verwendung methanol. Lösungen noch steigern lassen.