

Die Kinetik der Bromierung des Acetessigesters in wäßriger Lösung

Von

Hermann Schmid, H. Sofer und F. Mikšovsky

Aus dem Institut für Physikalische Chemie der Technischen Hochschule Wien

(Eingegangen am 18. April 1967)

Die *Eyringschen* Aktivierungsgrößen, die für die Aufklärung des Reaktionsmechanismus erforderlich sind, wurden aus den Geschwindigkeitskoeffizienten der beiden Bromierungsstufen des Acetessigesters in wäßriger Lösung bestimmt, ebenso die mittleren Fehler. Die Meßmethoden der Geschwindigkeitskoeffizienten von *K. H. Meyer*⁹, *Pedersen*¹ und *Bell*² wurden überprüft und bewertet.

The *Eyring* activation quantities, which are necessary for the explanation of the reaction mechanism, were calculated from the velocity coefficients of both bromination steps of ethyl acetate in aqueous solution. The mean errors are also determined. The methods of evaluating the rate coefficients given by *K. H. Meyer*⁹, *Pedersen*¹ and *Bell*² are checked and classified.

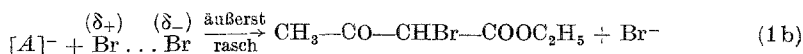
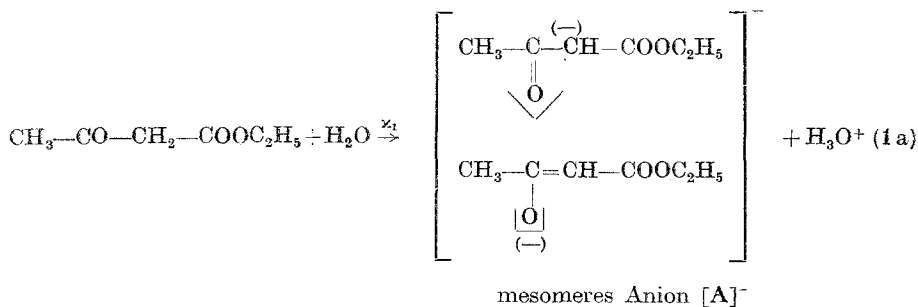
Die Diskrepanz der von *Pedersen*¹ und *Bell*² angegebenen Geschwindigkeitskoeffizienten für die Bromierung von Acetessigesters (*AE*) erforderte neue kinetische Messungen und Abschätzung der Fehlerintervalle.

Die Substitution von Brom in das *AE*-Molekül geht über Zwischenstufen vor sich. Wie sich aus dem Aktivierungsmechanismus (*Schmid*, *Sofer* und *Mikšovsky*³) zeigen läßt, wird die Reaktion durch Wasser katalysiert, nicht jedoch durch H⁺-Ion (*Pedersen*¹ fand die Geschwindigkeitskonstante in 0,1 *n*-HCl nur um 4% größer als in neutraler Lösung).

¹ *K. J. Pedersen*, J. phys. Chem. **37**, 751 (1933); **38**, 601 (1934); Acta Chem. Scand. **2**, 252 (1948).

² *R. P. Bell*, *E. Gelles* und *E. Möller*, Proc. Roy. Soc. [London] **A 198**, 308 (1949).

³ *Hermann Schmid*, *H. Sofer* und *F. Mikšovsky*, Originalmitteilung bei der Tagung der deutschen Bunsengesellschaft am 21. Mai 1966; Z. physikal. Chem. N. F. [Frankfurt] **54**, 166 (1967).



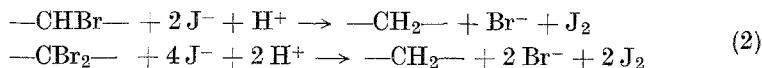
Die Bromkonzentration geht bei Brom\u00fcberschu\u00df daher nicht in das Geschwindigkeitsgesetz ein.

Die mesomeren Grenzstrukturen dieses Anions [A]⁻ wurden von ^{4, 5} und ⁶ als Ketolat (2 isolierte C=O-Doppelbindungen) bzw. Enolat (C=C und C=O zueinander in Konjugation) bezeichnet. Dem Wesen der Mesomerie entsprechend l\u00e4\u00df\u00t sich die Ladung in diesem Anion nicht fixieren. Im Folgenden wird dieses Anion des *AE E* kurz mit „Enolat“ bezeichnet.

In zweiter Reaktionsstufe reagiert der nach (1 b) gebildete α -Monobrom-*AE E* mit H₂O (Geschwindigkeitskoeffizient κ_2) zu einem analogen, in α -Stellung durch Brom substituierten Anion, das nun wieder unme\u00dfbar rasch mit Brom unter Bildung des α, α -Dibrom-*AE E* weiterreagiert.

Da die Konzentration von H₂O in w\u00e4\u00dfriger L\u00f6sung als konstant anzusehen ist, kann die Bromierung als Reaktionsfolge 1. Ordnung beschrieben werden. \u00dcber die mathematische Behandlung der Berechnung der Geschwindigkeitskoeffizienten wurde von *Sofer* und *Mik\u0161ovsk\u00fd*⁷ berichtet.

Der Reaktionsablauf wird durch Bestimmung der in das *AE E*-Molek\u00fcl eingetretenen Brom\u00e4quivalente untersucht. Das \u00fcbersch\u00fcssige Brom wird durch Anilinhydrochlorid gebunden und das in L\u00f6sung befindliche Gemisch aus α -Monobrom- und α, α -Dibrom-*AE E* mit KJ umgesetzt:



Das entstandene Jod wird mit Thiosulfat titriert. (In den mathematischen Beziehungen⁷ ist Jod Indikatorsubstanz, daher $j = 2$.)

⁴ F. Arndt und C. Martius, Ann. Chem. **499**, 252 (1932).

⁵ G. Briegleb und W. Strohmeier, Angew. Chem. **64**, 409 (1952).

⁶ H. Henecka, Chemie der β -Dicarbonylverbindungen, Springer Vlg. Berlin-G\u00f6ttingen-Heidelberg 1950, S. 19.

⁷ H. Sofer und F. Mik\u0161ovsk\u00fd, Mh. Chem. **98**, 109 (1967).

Bei der Bromierung neutraler wäßriger Lösungen ist nach eigenen Messungen und nach Literaturangaben (z. B.⁸) $\epsilon = 0,004$. ϵ ist als der momentan bromierbare Anteil des *AE*E zu Reaktionsbeginn zu verstehen, also Enol und Enolat. Weiters wurden gemäß *Bell*² Versuche durchgeführt, bei denen durch Alkalizusatz der Enolatgehalt zu Beginn der Bromierungsreaktion wesentlich vergrößert war; diese Versuche brachten aber kein befriedigendes Ergebnis.

Ferner wurde auch die Methode von *K. H. Meyer*⁹ untersucht, bei welcher die Ketisierungsgeschwindigkeit von enolreicherem *AE*E ($\epsilon = 0,075$) direkt gemessen werden sollte; es zeigte sich die Undurchführbarkeit dieser Methode.

Experimenteller Teil

α) Bromierung neutraler wäßriger Lösungen

Die Konzentrationen der Reaktionspartner bei *Pedersen*¹ bzw. *Bell*² betragen:

	Volumen ml	[<i>AE</i> E] · 10 ³ Mol/l	[Br] · 10 ³ Val/l	[Br]:[<i>AE</i> E]
<i>Bell</i>	21	0,4	48	120
<i>Pedersen</i>	200	5	21,5	4,3

Unsere Versuchsbedingungen wurden weitgehend denen von *Pedersen*¹ angeglichen:

Von einer *AE*E-Stammlösung (ca. 5 g/l = 0,0384 Mol/l) wurden 20 ml auf 100 ml verdünnt und thermostatiert. Diese Lösung wurde mit 20—30 ml ca. 0,15*n*-Bromlösung versetzt. Nach genau bekannter Zeit (von der Zugabe der Bromlösung an gerechnet) wurde 10proz. Anilinhydrochlorid-Lösung^{10, 11} (10 ml) zugefügt und dadurch die Bromierung abgebrochen. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch mit KJ versetzt, mit 0,1*n*-HCl angesäuert und 10 min in ein Wasserbad von 35° C gestellt; das dabei ausgeschiedene Jod wurde mit 0,05*n*-Na₂S₂O₃ titriert.

Reaktionsstopppung mit Allylalkohol^{1, 2} führt auf fehlerhafte Resultate, da dieser Jod anlagert und dadurch das Ergebnis vom verwendeten Allylalkoholüberschuß abhängt.

β) Bromierung enolatreicher *AE*E-Lösungen²

In alkalischen Lösungen liegt *AE*E in Abhängigkeit von der Alkalikonzentration teilweise als Enolation vor. Nach *Grossmann*¹⁰ kann man durch

⁸ *G. Schwarzenbach* und *E. Felder*, Helv. chim. acta **27**, 1044 (1944).

⁹ *K. H. Meyer*, Ann. Chem. **380**, 212 (1911); *K. H. Meyer* und *P. Kappelmeyer*, Chem. Ber. **44**, 2718 (1911).

¹⁰ *P. Grossmann*, Z. physikal. Chem. **109**, 305 (1924).

¹¹ *A. Hantzsch* und *W. Kröber*, Z. physikal. Chem. **147**, 293 (1930).

Zufügen von saurer Bromlösung erreichen, daß alles Enolat sofort zu α -Brom-*AE*E bromiert wird, ohne daß sich ein Teil des beim Ansäuern in Freiheit gesetzten Enols in Keton umlagern kann. Anschließend wird wie unter α) verfahren. Stark alkalische Lösungen können aber, wie unsere Versuche zeigten, nicht verwendet werden, da die Verseifung und Spaltung des *AE*E bereits in Erscheinung treten (im Gegensatz zu Acetyl- und Benzoylacetone²). In schwach alkalischen Lösungen ($\leq 10^{-2}n$ -NaOH) ist die Stabilität des *AE*E ausreichend, jedoch tritt bei der Auswertung ein anderer schwerwiegender Mangel auf (s. S. 201).

γ) Versuche zur direkten Messung der Ketisierungsgeschwindigkeit⁹

0,5 bis 1 g reiner *AE*E (bei 25°C nach unseren Messungen 7,5% Enol) wurden mit 100 ml H₂O, in dem er sich sofort auflösen sollte, versetzt und dazu nach bestimmter Zeit Brom und unmittelbar darauf Anilinhydrochlorid hinzugefügt. Hierbei zeigte sich nun, daß das vollständige Auflösen des *AE*E in H₂O ebensoviel Zeit benötigt wie zur Einstellung des Keton—Enol-Gleichgewichts in Wasser (0,4% Enol) erforderlich ist.

Die auf Grund dieser Methode von Meyer⁹ angegebenen Resultate lassen sich infolge der zu geringen Auflösungsgeschwindigkeit des *AE*E in H₂O nicht reproduzieren.

Meyer⁹ wendet obendrein die direkte Bromtitrationmethode an: Zugabe einer Bromlösung bekannten Gehaltes, bis eine durch überschüssiges Brom bedingte Gelbfärbung anzeigt, daß alles Enol bromiert ist. Da sich aber der Enolgehalt infolge der sehr rasch verlaufenden Umlagerung von 7,5% auf 0,4% Enol in kurzer Zeit beträchtlich ändert, andererseits der Titrationsvorgang einen — verglichen mit der Dauer der Umlagerung — verhältnismäßig großen Zeitraum erfordert, ist die von Meyer⁹ angegebene direkte Bromtitrationmethode für den vorliegenden Fall nicht geeignet.

(Bezüglich einer apparativ aufwendigen Verbesserung der direkten Bromtitrationmethode s.¹².)

Ergebnisse und Auswertung der Messungen

α) Bromierung neutraler wäßriger Lösungen

Der Enolgehalt ϵ der Lösung zu Beginn der Messung beträgt 0,004, die Bromkonzentration in der Reaktionslösung $30\text{--}35 \cdot 10^{-3}$ Val/l. c = Konzentration des *AE*E in der Reaktionslösung, x = Indikatorsubstanz (Val/l).

Bei höheren Reaktionsumsätzen liegen nach Untersuchungen von Pedersen¹, Bell² und von uns die Titrationsresultate zu tief. Ursache ist die Umlagerung von α -Brom-*AE*E in γ -Br-*AE*E, welche nach Hantzsch¹³ durch den gebildeten Bromwasserstoff katalysiert wird. γ -Br-*AE*E scheidet aus KJ kein Jod aus (Kharasch¹⁴).

Die Berechnung dieser Versuche erfolgte im Sinne von Gl. (3) [= Gl. (9) von⁷].

¹² H. Mauser und B. Nickel, Chem. Ber. **97**, 1745 (1964).

¹³ A. Hantzsch, Chem. Ber. **27**, 355, 3168 (1894).

¹⁴ M. S. Kharasch, E. Sternfeld und F. R. Mayo, J. Amer. Chem. Soc. **59**, 1655 (1937).

Tabelle 1. Bromierung neutraler wäßriger Lösungen

	0° C	18° C	25° C *
$c \cdot 10^2 =$	6,302	6,200	7,086
t (min)	$x \cdot 10^3$	$x \cdot 10^3$	$x \cdot 10^3$
0,5	—	0,352	0,684
1	—	0,712	1,392
2	0,320	1,480	2,957
3	—	2,292	4,576
4	—	3,108	6,171
5	0,760	3,924	7,738
6	—	4,768	9,135
7	—	—	10,446
8	1,200	6,348	11,738
9	—	—	12,923
10	1,508	7,808	14,000
12	—	9,148	—
15	2,340	11,000	18,288
18	—	12,616	—
20	3,140	13,556	—
23	—	14,936	—
25	3,944	15,636	—
30	4,728	17,260	—
35	5,568	—	—
40	6,380	—	—
50	7,824	—	—
60	9,284	—	—
70	10,580	—	—
90	12,848	—	—

* Vgl. 7, Tab. 1.

$$1 - \frac{x}{4c} = \frac{(1 - \varepsilon)(2r - 1)}{2(r - 1)} \cdot e^{-k_1 t} - \frac{1 - r\varepsilon}{2(r - 1)} \cdot e^{-k_2 t}, \text{ worin } r = \frac{k_2}{k_1}. \quad (3)$$

Gemäß Methode 1 b von ⁷ wurden die durch diese Gleichung für jedes (t, x) -Paar dargestellten Funktionen mit Näherungsverfahren berechnet und graphisch dargestellt (vgl. Abb. 1⁷). Aus dem gewogenen Mittel aller dieser Schnittpunkte ergeben sich r und k_1 . Als statistisches Gewicht wurde die Differenz der t -Werte genommen, denn je größer diese ist, um so exakter wird der erhaltene Schnittpunkt der entsprechenden Kurven.

Die Methode nach *Swain*¹⁵, $1/c^7$, diente uns als Kontrolle für die Umsatzpaare $(m, n) = (7\%, 40\%)$ und $(15\%, 25\%)$. Jedoch mußte eine zu Tab. 2 von ⁷ analoge Tabelle für $\varepsilon = 0,004$ neu berechnet werden. Bei

¹⁵ C. G. Swain, J. Amer. Chem. Soc. **66**, 1696 (1944).

vollständiger Bromierung wäre $x = 4c$, daraus ergibt sich x für m % Umsatz und t_m aus Tab. 1 durch Interpolation. Es zeigte sich, daß der Schnittpunkt für (15, 25) [im Gegensatz zu dem für (7, 40)] schleifend ist.

Zur Kontrolle wurden ferner die Zeitverhältnismethoden 1 d für (5, 40) und (20, 30) und 1 e für (20, 50) angewendet. Bezüglich der letzteren vgl. Abb. 3 in ⁷.

Die Darstellung in der $x-t$ -Ebene $2c^7$ konnte vorgenommen werden, da sich $k_2 \gg k_1$ ergab. Gemäß (17)⁷ erhielt man k_1 , die Bestimmung von r aus dem Ordinatenabschnitt war jedoch im vorliegenden Fall ungenauer als nach 1 b⁷ (Abb. 4⁷).

Dies zeigt sich auch formelmäßig, wenn man den Ordinatenabschnitt A für $t = 0$ der rechten Seite von (17)⁷ gleichsetzt:

$$A = \ln \left\{ (1 - \varepsilon) \cdot \left[1 + \frac{1}{2(r-1)} \right] \right\}$$

und durch partielles Differenzieren nach A den Wert $\frac{\delta r}{\delta A}$ berechnet:

$$\frac{\delta r}{\delta A} = -(2r-1)(r-1). \quad (4)$$

Für $r = 12$ (s. Tab. 2) ergibt sich für die Fehlerfortpflanzung:

$$\Delta r = -235 \Delta A.$$

Auf Grund dieser Auswertungsverfahren erhält man folgende Mittelwerte für die beiden Geschwindigkeitskoeffizienten in [min^{-1}], bzw. für ihren Quotienten r :

Tabelle 2. Ergebnisse der Bromierung neutraler AEE-Lösungen

	°C	$k_1 \cdot 10^3$	$k_2 \cdot 10^3$	$r = k_2/k_1$
Eigene Werte	0	8,32 ± 0,05	102 ± 5	12,2 ± 0,6
	18	41,4 ± 0,05	540 ± 12	13,0 ± 0,3
	25	72,3 ± 0,15	811 ± 16	11,2 ± 0,2
Pedersen ¹	0	8,13	97,9	12,0
	18	41,5	474	11,4
		42,7	479	11,2
	25	71,8	884	12,3
Bell ²	25	69,1	345	5,0

Die Konstanten stimmen mit den von Pedersen¹ angegebenen gut überein. Die Berechnung des mittleren Fehlers des Mittelwertes für k_1 und r erfolgte aus den gewogenen Mittelwerten der Schnittpunkte gemäß 1 b⁷ (Abb. 17), für k_2 aus der Fehlerfortpflanzung, basierend auf $k_2 = k_1 r$.

β) Bromierung enolatreicher AEE-Lösungen (18° C)

Durch Alkalizugabe kann der Enolatanteil ϵ' in der Lösung angereichert werden; weil die experimentelle Bestimmung von ϵ' in diesem Fall eine ungenaue Extrapolation erfordert, wird ϵ' aus folgenden Beziehungen berechnet*:

$$K = \frac{[\text{H}^+][\text{A}^-]}{[\text{KH}]}, \quad K_W = [\text{H}^+][\text{OH}^-], \quad \epsilon' = \frac{[\text{A}^-]}{c}, \quad (5)$$

$$[\text{KH}] + [\text{A}^-] = c, \quad [\text{H}^+] + [\text{Na}^+] = [\text{OH}^-] + [\text{A}^-]$$

KH Ketoform (die Enolform wird vernachlässigt)

A⁻ mesomeres Anion, als „Enolat“ bezeichnet

ϵ' = $(c - [\text{KH}])/c$

K = $2 \cdot 10^{-11}$ [Mol · l⁻¹]^{16, 17}

c analytische Konzentration des AEE [Mol/l]

[Na⁺] ≡ Konzentration der zugefügten NaOH.

Eliminiert man die Unbekannten [H⁺], [OH⁻], [KH] und [A⁻] und vernachlässigt man in der resultierenden kubischen Gleichung für ϵ' den sehr kleinen Summanden K/c , so ergibt sich ϵ' aus

$$\epsilon'^2 - \epsilon' \left(\frac{[\text{Na}^+]}{c} + \frac{K_W}{cK} + 1 \right) + \frac{[\text{Na}^+]}{c} = 0. \quad (6)$$

Dadurch kann man Methode 2 d⁷, das Auswertungsverfahren für Variation von ϵ , letzte Gleichung von⁷, anwenden ($j = 2$).

Tabelle 3. Bromierung enolatreicher AEE-Lösungen (18° C)

$c \cdot 10^3$ [Na ⁺] · 10 ³	$\epsilon = 0,004 \xi^*$ 6,20 0	$\epsilon' = 0,823$ 5,58 6,0
	$x \cdot 10^3$	$x' \cdot 10^3$
0,5 min	0,352	9,81
1 min	0,712	11,08
2 min	1,480	12,84
3 min	2,292	14,26

[k_2 (graphisch) = 0,253 min⁻¹; $r = 6,11$]

* Die Aktivitätskoeffizienten von Ionen fallen in der Endformel (6) wieder heraus, weshalb sie in (5) nicht angeführt sind.

** Vgl. Tab. 1.

¹⁶ M. L. Eidinoff, J. Amer. Chem. Soc. **67**, 2072 (1945).

¹⁷ H. Goldschmidt und L. Oslan, Ber. dt. Chem. Ges. **33**, 1140 (1900).

Bei höheren Alkalikonzentrationen werden die Bestimmungen von x und x' [Gl. (7)⁷ und letzte Gleichung von⁷] ungenau, offenbar wegen der Instabilität des *EEE* und seiner Bromierungsprodukte gegen Alkali (S. 197). Man sollte erwarten, daß Versuche mit mittlerem Enolatgehalt (wenig NaOH), eine Bestimmung von k_2 gestatten. Dadurch unterscheiden sich aber ε und ε' und entsprechend x/c und x'/c' usw. der letzten Gleichung von⁷ immer weniger, so daß die erzielbare Genauigkeit wiederum absinkt. *Bell*² fand auch mit etwa 50% Anfangsenolatgehalten ein abweichendes k_2 , welches zusammen mit dem nach $2c^7$ bestimmten k_1 die experimentellen Werte von *Pedersen*¹ und von uns (Tab. 1) nicht befriedigt (*Bell*² selbst gibt keine experimentellen Daten an). Deshalb muß dieses so erhaltene k_2 als unrichtig angesehen und bezüglich der Werte für die Geschwindigkeitskoeffizienten nochmals auf Tab. 2 verwiesen werden; den Werten *Pedersens*¹ ist größere Verlässlichkeit als denen *Bells*² beizumessen.

Aktivierungsgrößen und Diskussion

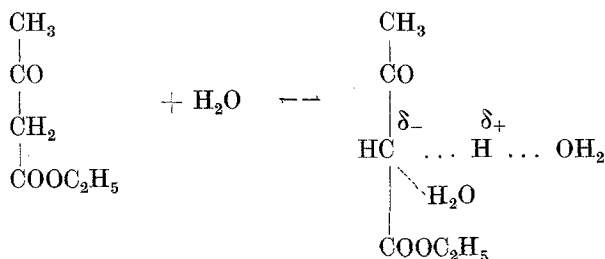
κ_i erhält man aus k_i , indem man auf sec umrechnet und durch die Konzentration von H₂O dividiert. Als Aktivierungsgrößen im Temperaturintervall 0 bis 25° C ergeben sich

für κ_1	für κ_2
$\Delta S_1^* = -34,8 \pm 0,1 \text{ cal/grad Mol}$	$\Delta S_2^* = -32,0 \pm 1,2 \text{ cal/grad Mol}$
$\Delta H_1^* = 13,4 \pm 0,04 \text{ kcal/Mol}$	$\Delta H_2^* = 12,9 \pm 0,3 \text{ kcal/Mol.}$

Über die ausführliche Diskussion dieser Werte siehe³; hier werden kurz die Gedankengänge wiedergegeben:

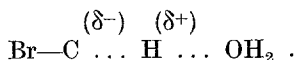
Die kinetischen Untersuchungen der Mutarotation der Glucose von *Schmid* und *Bauer*¹⁸ haben ergeben, daß die Ionisation aktivierter Komplexe unter Bildung des Hydroniumions eine Wasserstoffionkatalyse zur Folge hat, ohne daß sich das Wasserstoffion zwischenzeitlich an das Substrat anlagert. Der Befund *Pedersens*¹, daß H⁺-Ion die Bromierung von *EEE* nicht katalysiert, führt also zu dem Schlusse, daß die stark negativen Aktivierungsentropien nicht auf die Ausrichtung des Lösungsmitteldipols H₂O durch die Ionen der aktivierten Komplexe, sondern lediglich auf Wasserstoffbrückenbindungen zurückzuführen sind, die für den Aktivierungsvorgang der 1. Bromierungsstufe folgendermaßen zu formulieren sind:

¹⁸ *Hermann Schmid*, Mh. Chem. **95**, 454, 1009 (1964); *Hermann Schmid* und *G. Bauer*, Mh. Chem. **95**, 1781 (1964); **96**, 583, 1503, 1508, 1510, 2010 (1965); **97**, 168, 866 (1966); *Hermann Schmid*, *G. Bauer* und *G. Prähauser*, Mh. Chem. **98**, 165 (1967). *Hermann Schmid*, *Chemiker-Ztg.* **90**, 351 (1966); *Hermann Schmid* und *G. Bauer*, Z. Naturforsch. **21 b**, 1009 (1966).



Für die 2. Bromierungsstufe erfolgt der Aktivierungsvorgang ganz analog, nur ist hier an die Stelle eines H am α -C-Atom ein Br zu setzen.

Die Aktivierungsentropie der Bromierung des α -Monobrom-*AE E* zu α, α -Dibrom-*AE E* ist weniger negativ als die der Bromierung des *AE E* zu α -Monobrom-*AE E*. Der Ordnungsgrad der Lösungsmitteldipole in der Umgebung des C-Atoms der CHBr-Gruppe ist offenbar kleiner als in der Umgebung des C-Atoms der CH₂-Gruppe. Dieser Befund kann in der Weise erklärt werden, daß im aktivierten Komplex der 2. Bromierungsstufe die elektrische Ladungsdichte am C-Atom der CHBr-Gruppe wegen des elektronenanziehenden Brom-atoms kleiner ist als am C-Atom der CH₂-Gruppe des aktivierten Komplexes der 1. Bromierungsstufe. Die Aktivierungsenthalpie der 2. Bromierungsstufe ist etwas kleiner als die der 1. Stufe. Das Wasserstoffatom der CHBr-Gruppe ist offenbar wegen des elektronenanziehenden Brom-atoms lockerer gebunden als die der CH₂-Gruppe. Die elektronenanziehende Wirkung des Brom-atoms ist also in zweifacher Weise die Ursache, daß die 2. Bromierungsstufe etwa 12mal rascher verläuft als die erste: Einerseits setzt sie den Ordnungsgrad der Lösungsmitteldipole im aktivierten Komplex herab, andererseits lockert sie die C—H-Bindung der Gruppe



Herr Prof. Dr. *H. J. Stetter* stellte uns für die Berechnungen die Rechenanlage IBM 7040 zur Verfügung, wofür wir an dieser Stelle bestens danken.