

Experimenteller Teil

Objektyp: **Chapter**

Zeitschrift: **Bulletin de la Société Fribourgeoise des Sciences Naturelles =
Bulletin der Naturforschenden Gesellschaft Freiburg**

Band (Jahr): **44 (1954)**

PDF erstellt am: **18.07.2024**

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Inhalten der Zeitschriften. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern.

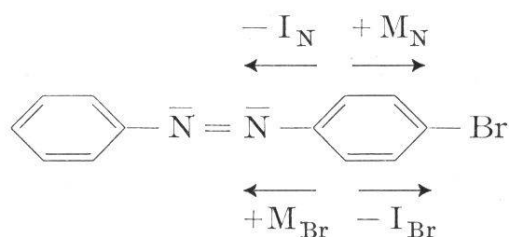
Die auf der Plattform e-periodica veröffentlichten Dokumente stehen für nicht-kommerzielle Zwecke in Lehre und Forschung sowie für die private Nutzung frei zur Verfügung. Einzelne Dateien oder Ausdrucke aus diesem Angebot können zusammen mit diesen Nutzungsbedingungen und den korrekten Herkunftsbezeichnungen weitergegeben werden.

Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Die systematische Speicherung von Teilen des elektronischen Angebots auf anderen Servern bedarf ebenfalls des schriftlichen Einverständnisses der Rechteinhaber.

Haftungsausschluss

Alle Angaben erfolgen ohne Gewähr für Vollständigkeit oder Richtigkeit. Es wird keine Haftung übernommen für Schäden durch die Verwendung von Informationen aus diesem Online-Angebot oder durch das Fehlen von Informationen. Dies gilt auch für Inhalte Dritter, die über dieses Angebot zugänglich sind.

In der Einleitung (Seite 16) wurde ausgeführt, daß das Aktivierungsvermögen eines Substituenten umso größer ist, je weiter der Substituent in der Substituentenreihe von der funktionellen Gruppe entfernt ist. Sind aber der Substituent und die reaktionsfähige Gruppe in der Substituentenreihe nahe beieinander, so darf der Einfluß der funktionellen Gruppe auf den Substituenten nicht mehr vernachlässigt werden. Dem ist besonders dann Rechnung zu tragen, wenn die polaren Effekte des Substituenten und der funktionellen Gruppe einander entgegenwirken. Das ist nun beim p-Bromazobenzol tatsächlich der Fall, was in folgendem Formelbild zur Darstellung gebracht wird :



Sowohl der Substituent als auch die funktionelle Gruppe weisen einen $-I$ und einen $+M$ -Effekt *) auf, was in der Theorie von MILLER nicht berücksichtigt wird. Die hervorgerufenen polaren Effekte suchen sich daher zu kompensieren. Da ein Aktivierungsvermögen der Benzolazogruppe festgestellt wurde, muß der $[-I_N, +M_{\text{Br}}]$ -Effekt den $[+M_N, -I_{\text{Br}}]$ -Effekt überwiegen.

EXPERIMENTELLER TEIL

1. Präparate

Für die kinetischen Untersuchungen wurden para-substituierte Brombenzole



mit folgenden Substituenten X gewählt : H, NO₂, CH₃CO, C₂H₅CO, C₆H₅CO, C₆H₅SO₂, CN, C₆H₅, C₆H₅-N=N, C₆H₅-CH=CH, C₆H₅-CH=CH-CO, NO und (C₆H₅)₂CH. Diese Verbindungen waren alle

*) Der Index N bezieht sich auf den Substituenten, der Index Br auf die funktionelle Gruppe.

bekannt. Außer Brombenzol und p-Bromnitrobenzol, die im Handel erhältlich waren, wurden die Verbindungen meist nach Literaturangaben hergestellt.

Brombenzol wurde mehreremal fraktioniert destilliert, und die Fraktion, welche bei 151° (706 mm Hg) destillierte, verwendet. p-Bromnitrobenzol wurde einigemal aus Alkohol umkristallisiert, Smp. *) 126,5° (Lit. 126°-127°). p-Bromacetophenon ⁴⁶ Smp. 51° (Lit. 49°-50,5°), p-Brompropiofenon ⁴⁷ Smp. 45° (Lit. 45°-46°), p-Brombenzophenon ⁴⁸ Smp. 81° (Lit. 81,5°-82°) und p-Bromdiphenylsulfon ⁴⁹ Smp. 106,5°-107° (Lit. 105,5°) wurden nach FRIEDEL-CRAFTS aus Brombenzol und den entsprechenden Säurechloriden dargestellt. p-Bromanilin war Ausgangsmaterial für p-Brombenzotrinitril ⁵⁰ Smp. 112,5°-113° (Lit. 113°) und p-Bromdiphenyl ⁵¹ Smp. 91° (Lit. 89,5°-90°). Durch Kondensation von Nitrosobenzol mit p-Bromanilin in Alkohol-Eisessig wurde p-Bromazobenzol ⁵² erhalten vom Smp. 90° (Lit. 88°). Für die Darstellung von p-Bromstilben ⁵³ wurde p-Bromanilindiazoniumchlorid mit Zimtsäure in Gegenwart von Kupfer(II)-chlorid gekuppelt, Smp. 139°-139,5° (Lit. 139°). p-Cinnamoylbrombenzol ⁵⁴ vom Smp. 103,5° (Lit. 102°-103°) erhält man aus p-Bromacetophenon und Benzaldehyd. p-Nitrosobrombenzol ⁵⁵ wurde aus p-Bromnitrobenzol hergestellt, Smp. 92,5°-93° (Lit. 92°-92,5°).

p-Bromtriphenylmethan wurde von TSCHITSCHIBABIN ⁵⁶ durch Reduktion von p-Bromtriphenylbrommethan mit Jodwasserstoff in Eisessiglösung dargestellt. Ich versuchte p-Bromtriphenylmethan durch Kupplung von p-Brombenzhydrol mit Benzol darzustellen nach einem von BISTRZYCKI und GYR ⁵⁷ angegebenen Verfahren für die Darstellung von Diphenyl-p-tolylmethan aus Benzhydrol und Toluol.

26 g ($\frac{1}{10}$ Mol) p-Brombenzhydrol, das in 99 %iger Ausbeute aus p-Brombenzophenon erhalten wurde ⁵⁸, wird in 100 ccm Benzol gelöst, und mit 26 g ($\frac{1}{10}$ Mol) Zinn(IV)-chlorid während 6 Stunden am Rückfluß erhitzt. Nach dem Erkalten versetzt man mit Wasser, trennt die Benzolschicht ab, und schüttelt diese zur Entfernung der letzten Reste Zinn(IV)-chlorid mit Sodalösung und schließlich nochmals mit Wasser. Durch Eindampfen der benzolischen Lösung werden 25 g eines hellgelben, dickflüssigen Öls erhalten. Nach Destillation im Hochvakuum (0,001 mm Hg, Badtemperatur 170°) kristallisiert das para-

*) Alle Schmelzpunkte sind korrigiert.

Bromtriphenylmethan sehr leicht aus Methanol in Form von schwach hellgelb gefärbten Nadeln, die bei 82°-82,5° schmelzen (Lit. 82,5°)⁵⁶. Die Ausbeute an kristallisiertem Produkt beträgt 16,5 g (51 % d. Th.).

Benzol. Als Lösungsmittel wurde kristallisierbares Benzol zur Analyse von Merck verwendet, das über Natrium getrocknet und destilliert wurde. Nach einem geringen Vorlauf destillierte alles Benzol bei 78° (702 mm Hg).

Piperidin. Reinstes Piperidin von Merck wurde ebenfalls über Natrium destilliert. Es wurde die Fraktion verwendet, welche zwischen 103-103,5° (702 mm Hg) destillierte.

2. Apparatur

Als Thermostatengefäß diente ein emaillierter Eisentopf von 30 Liter Inhalt, der mit Glaswolle gut isoliert war. Als Badflüssigkeit wurde dünnflüssiges Paraffinöl verwendet. Wenn sich das Paraffinöl nach längerem Gebrauch dunkelbraun gefärbt hatte, mußte es erneuert werden, weil sich die Zersetzungsprodukte als festhaftende Krusten auf den Heizkörpern ablagerten. Das bedingte eine verschlechterte Wärmeabgabe, und hätte außerdem mit der Zeit ein Durchbrennen der Heizkörper zur Folge gehabt.

Der Temperaturregler « Temfix » (Firma Schiltknecht, Zürich) besteht aus einem durch einen Elektromotor angetriebenen Rührwerk, das sich in einem senkrechten Steigrohr befindet. Außer dem Rührer befinden sich im Steigrohr noch zwei elektrische Heizkörper. Der eine ist dauernd eingeschaltet, während der andere vom Kontaktthermometer aus über ein Relais ein- und ausgeschaltet wird. Der konstant eingeschaltete Heizkörper ist mit einem Schiebewiderstand in Serie geschaltet, sodaß er verschieden stark belastet werden kann. Die jeweilige Belastung des Heizkörpers wird so gewählt, daß das Bad bis auf einige Grade unterhalb der gewünschten Temperatur aufgeheizt wird. Die genaue Temperaturregelung erfolgt mit dem zweiten Heizkörper mittels eines Kontaktthermometers als Temperaturfühler. Durch die große Durchflußgeschwindigkeit der Badflüssigkeit im Steigrohr wird die Wärme rasch von den Heizkörpern abgeführt, und eine gute Durchmischung der Badflüssigkeit erreicht, sodaß Tempe-

raturerschichtungen im Thermostaten ganz vermieden werden. Die Temperaturkonstanz beträgt $\pm 0,1^\circ$ bei einer Badtemperatur von $110-130^\circ$.

Das Thermostatengefäß ist mit einem 5 cm dicken Holzdeckel zugedeckt, der eine Öffnung für das Einsetzen resp. Herausnehmen der Proben enthält. Diese sind mit Stativklammern, welche rund um die Öffnung des Deckels angeordnet sind, befestigt.

Die Reaktion kann im offenen Kolben unter Rückfluß oder im geschlossenen Kolben durchgeführt werden. In Vorversuchen wurde festgestellt, daß der Umsatz in geschlossenen Kolben bedeutend größer ist als in offenen: Im geschlossenen Reaktionsgefäß werden bei 120° in 6 Stunden 75,7 % des p-Bromnitrobenzols mit Piperidin in benzolischer Lösung umgesetzt. Wird hingegen die Reaktion am Rückfluß bei der gleichen Badtemperatur und während der gleichen Zeitdauer ausgeführt, so beträgt der Umsatz nur 61,5 %. Für p-Cinnamoylbrombenzol betragen die entsprechenden Werte bei 140° und 6 Stunden Reaktionsdauer 6,6 % bzw. 1,1 %. Dieser Unterschied erklärt sich dadurch, daß die Reaktionstemperatur im offenen Kolben niedriger ist als im geschlossenen, weil aus dem Kühler ständig kaltes Benzol und Piperidin zurückfließen. Um bei eindeutigen Reaktionsbedingungen arbeiten zu können, wurde die Reaktion im geschlossenen Kolben ausgeführt. Es war noch zu entscheiden, ob die Reaktion im Schliffkolben, der mit einem Glasstopfen verschlossen ist, ausgeführt werden kann. Dabei zeigte sich, daß auch mit best eingeschliffenen Glasstopfen das Benzol (20 ccm) bei einer Badtemperatur von 120° innert 1 - 2 Tagen zum großen Teil verdampfte. Es kamen daher nur zugeschmolzene Kolben in Frage.

Hierzu wurden 50 ccm Jenaer Rundkolben verwendet. Damit dieselben mehreremale benutzt werden konnten, wurde der Hals durch Anschmelzen eines Glasrohrs von 6 mm Durchmesser verlängert, was zugleich das Zuschmelzen und Öffnen der Kolben erleichterte. Vor Gebrauch der Kolben wurden dieselben gründlich mit Wasserdampf ausgedämpft und hierauf gut getrocknet.

Bei einer Temperatur über 120° besteht Explosionsgefahr infolge des hohen Drucks im Kolben. Von 70, bei 130° angesetzten Proben, wurden 4 Kolben durch Explosion zerstört.

3. Kinetische Messungen

Zur Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten der Reaktion von para-substituierten Brombenzolen mit Piperidin in benzolischer Lösung werden jeweils 5 Proben mit gleichem Inhalt hergestellt. In einem 110 ccm Maßkolben *) wird eine genau abgewogene Menge (ca. 0,009 Mol) der Halogenverbindung in Benzol gelöst, worauf mit dem Lösungsmittel bis zur Marke aufgefüllt wird. Zu 20 ccm dieser Lösung werden mittels einer Mikrobürette 5 ccm Piperidin gegeben. Da die angewandte Menge Piperidin in die Gleichung für die Berechnung der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten eingeht, wird bei jedem Ansatz das Gewicht von 5 ccm Piperidin auf der analytischen Waage festgestellt. Die sofort zugeschmolzenen Kolben werden nun in rascher Folge in den Thermostaten gebracht. Als Nullpunkt der Zeitzählung wird der Zeitpunkt gewählt, bei welchem die Proben in das Paraffinbad eingesetzt werden. Je nach der Reaktivität des Halogens werden die einzelnen Kolben nach bestimmten Zeitintervallen aus dem Thermostaten herausgenommen, und sogleich in Eiswasser gekühlt. (Bei dieser Operation besteht ebenfalls Explosionsgefahr). Nach dem Öffnen des Kolbens wird unter Eiskühlung mit 20 ccm 4n Salpetersäure angesäuert. Die wässrige Lösung trennt man nun im Scheidetrichter von der Benzolschicht ab, worauf letztere noch zweimal mit Wasser ausgeschüttelt wird. Ein weiteres Auswaschen der Benzolösung erwies sich als unnötig, da im wässrigen Auszug kein Halogenion mehr nachweisbar ist. In der vereinigten wässrigen Lösung wird das Br' mit n/10 bzw. n/50 Silbernitratlösung potentiometrisch bestimmt unter Verwendung eines Röhrenvoltmeters (« Tena » - p_H-Meßgerät der Meßapparate A.G. Bern).

Die Ergebnisse sind in den nachfolgenden Tabellen zusammengestellt. Der Kopf der Tabelle gibt an, wieviele Mole Halogenverbindung bzw. Piperidin in jeder der 5 Proben enthalten sind. In der ersten Kolonne ist die Reaktionsdauer t in Stunden aufgeführt. Die zweite Kolonne gibt unter % den prozentualen Umsatz des Halogenderivates beim jeweiligen Zeitpunkt der Messung an, der aus der verbrauchten Anzahl ccm Silbernitratlösung berechnet wird. Aus der im Kopf der Tabelle angegebenen Zusammensetzung der Probe und den

*) Sämtliche benutzten Maßkolben und Büretten wurden geeicht. Sie entsprachen den Anforderungen, die an Normalpräzisionsgeräte gestellt werden.

in der zweiten Kolonne aufgeführten Prozenten läßt sich die in der dritten Kolonne angegebene Konzentration x an Br' in Grammion pro Liter berechnen. Hierbei ist zu beachten, daß die angegebene Zusammensetzung der Probe sich auf 25 ccm bezieht. Die letzte Kolonne enthält die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante k in $l \text{ Mol}^{-1}\text{sec}^{-1}$, die nach der Sprungformel (5) berechnet wurde. Aus den einzelnen Werten wurde der mittlere Wert von k , sowie dessen durchschnittlicher Fehler berechnet.

Neben den bei jeder Messung auftretenden zufälligen Fehlern können außerdem noch systematische Fehler, die auf die angewandte Methode zurückzuführen sind, vorkommen. Auf diese systematischen Fehler, welche den Wert von k beeinflussen, sei im folgenden noch näher eingegangen.

Der Dimension nach ist k gegeben durch das Produkt einer reziproken Konzentration mal einer reziproken Zeit. Fehler in der Zeitmessung fallen unter die zufällig auftretenden Meßfehler. Außerdem ist die Bestimmung der Reaktionsdauer, wie sie hier vorgenommen wurde, noch mit einem systematischen Fehler behaftet. Als Beginn der Zeitmessung wurde der Zeitpunkt gewählt, bei welchem die Probe in den Thermostaten eingesetzt, und als Ende der Zeitpunkt, bei welchem die Probe in Eiswasser eingetaucht wurde. Am Anfang der Messung verstreicht eine gewisse Zeit, bis die Reaktionstemperatur erreicht ist, und umgekehrt sinkt die Temperatur beim Abkühlen nicht sofort auf Zimmertemperatur ab. Da die Temperaturänderung in beiden Fällen praktisch dieselbe ist, wird sich der systematische Fehler in der Zeitmessung weitgehend kompensieren. Zudem ist dieser Fehler vernachlässigbar klein im Vergleich zu den langen Reaktionszeiten.

Bei der Berechnung der Konzentration ergeben sich folgende Fehler :

1. Beim Vermischen von 20 ccm Benzollösung mit 5 ccm Piperidin kann eine Volumenänderung eintreten. Das Reaktionsgemisch nimmt dann nicht mehr genau ein Volumen von 25 ccm ein.
2. Bei der Reaktionstemperatur von 110° , 120° bzw. 130° sind bestimmte Mengen Benzol und Piperidin in Dampfform vorhanden. Dadurch ändert sich sowohl die Konzentration der Halogenverbindung, als auch diejenige des Piperidins etwas.
3. Infolge der thermischen Ausdehnung der Lösung ist das Volumen des Reaktionsgemisches bei der Reaktionstemperatur größer als bei Zimmertemperatur, bei welcher die beiden Lösungen miteinander

vermischt werden. Dementsprechend ist auch die Konzentration bei der Reaktionstemperatur verschieden von der Konzentration, die für Zimmertemperatur berechnet und in die Gleichung zur Berechnung von k eingesetzt wurde. Um Fehler dieser Art zu vermeiden, müssen die Lösungen bei der Temperatur, bei welcher die Reaktion stattfindet, abgemessen werden. Wird die Reaktion aber bei höherer Temperatur ausgeführt, so hat man den Nachteil in Kauf zu nehmen, daß die Volummessung ungenau bzw. unmöglich wird wie im vorliegenden Fall, wo die Reaktionstemperatur über dem Siedepunkt des Reaktionsgemisches liegt.

Die unter 1 genannte Fehlerquelle dürfte gegenüber den beiden andern kaum in Betracht fallen. Für die beiden letztgenannten Fehler ist eine Abschätzung insofern schwierig, als die dafür notwendigen Unterlagen nicht vorhanden sind. Qualitative Überlegungen lassen aber erwarten, daß sich diese in entgegengesetztem Sinne auswirken, sodaß ihre Nichtberücksichtigung die Meßergebnisse nur in unbedeutendem Maße beeinflussen dürften.

Eine Berücksichtigung dieser Fehlerquellen wird in der Literatur nur selten gefunden⁵⁹, bei den meisten Arbeiten werden diese Fehlermöglichkeiten überhaupt nicht erwähnt.

Für die Reaktion von *p*-Bromdiphenylsulfon mit Piperidin bei 110° ist im folgenden eine ausführliche Berechnung als Beispiel den Tabellen vorausgeschickt.

110 ccm Lösung enthalten 2,6812 g *p*-Bromdiphenylsulfon, in 20 ccm Lösung sind demnach 0,001640 Mol Halogenverbindung enthalten. 5 ccm Piperidin wiegen 4,3031 g, das sind 0,05055 Mol.

Nach dem Vermischen von 20 ccm Benzollösung mit 5 ccm Piperidin enthält das Reaktionsgemisch in 25 ccm 0,001640 Mol *p*-Bromdiphenylsulfon und 0,05055 Mol Piperidin. Die Anfangskonzentrationen betragen demnach für das Piperidin $0,05055 \times 40 = 2,0220$ Mol pro Liter, und für die Halogenverbindung $0,001640 \times 40 = 0,0656$ Mol/l.

Die für die Berechnung von k notwendigen Unterlagen sind in nachfolgender Tabelle 7 zusammengestellt.

Tabelle 7

t Stunden	ccm n/50 AgNO ₃	% Umsatz	[HBr] ^x in Mol/l
22	11,77	$\frac{11,77 \cdot 100}{50000 \cdot 0,001640} = 14,35$	$0,0656 \cdot 0,1435 = 0,0094$
46	23,38	28,51	0,0187
70	33,47	40,82	0,0268
94	42,03	51,24	0,0336
118	49,45	60,30	0,0396

Hieraus berechnet sich k aus der ersten Messung nach der Sprungformel

$$k = \frac{2,303}{(a-2b)t} \log \frac{(a-2x)b}{(b-x)a},$$

wobei folgende Werte einzusetzen sind:

$$a = 2,0220 \text{ Mol/l}$$

$$b = 0,0656 \text{ Mol/l}$$

$$t = 22 \text{ h} = 79200 \text{ sec}$$

$$x = 0,0094 \text{ Mol/l}$$

$$k = \frac{2,303}{1,8908 \cdot 79200} \log \frac{2,0032 \cdot 0,0656}{0,0562 \cdot 2,0220}$$

$$k = 0,969 \cdot 10^{-6} \text{ l Mol}^{-1}\text{sec}^{-1}$$

Die übrigen Werte von k sind in Tabelle 11 aufgeführt.

Tab. 8. 0,001667 Mol p-Bromnitrobenzol + 0,05012 Mol Piperidin
T = 383°

t	%	x	10 ⁵ k
1,5	11,33	0,0076	1,12
3	22,13	0,0148	1,17
4,5	32,69	0,0218	1,23
6	41,21	0,0275	1,25
7,5	50,08	0,0334	1,31

$$k = 1,22 \pm 0,06 \cdot 10^{-5}$$

Tab. 9. 0,001675 Mol *p*-Bromnitrobenzol + 0,05042 Mol Piperidin
 $T = 393^{\circ}$

t	%	x	$10^5 k$
2	22,49	0,01507	1,77
3,5	38,01	0,0254	1,91
5	50,67	0,0339	1,98
6,5	61,34	0,0411	2,06
8	70,04	0,0469	2,13

$k = 1,97 \pm 0,10 \cdot 10^{-5}$

Tab. 10. 0,001665 Mol *p*-Bromnitrobenzol + 0,05043 Mol Piperidin
 $T = 403^{\circ}$

t	%	x	$10^5 k$
1	16,99	0,0113	2,58
2,5	41,30	0,0275	2,98
4	59,32	0,0395	3,25
5,5	72,81	0,0485	3,36
7	81,68	0,0544	3,46

$k = 3,13 \pm 0,27 \cdot 10^{-5}$

Tab. 11. 0,001640 Mol *p*-Bromdiphenylsulfon + 0,05055 Mol Piperidin
 $T = 383^{\circ}$

t	%	x	$10^6 k$
22	14,35	0,0094	0,97
46	28,51	0,0187	1,01
70	40,82	0,0268	1,05
94	51,24	0,0336	1,07
118	60,30	0,0396	1,10

$k = 1,04 \pm 0,04 \cdot 10^{-6}$

Tab. 12. 0,001668 Mol *p*-Bromdiphenylsulfon + 0,05046 Mol Piperidin
 $T = 393^{\circ}$

t	%	x	$10^6 k$
14	15,52	0,0104	1,68
26	28,05	0,0187	1,76
38	38,68	0,0258	1,80
50	48,12	0,0321	1,84
62	56,30	0,0376	1,88

$k = 1,79 \pm 0,06 \cdot 10^{-6}$

Tab. 13. 0,001665 Mol *p*-Bromdiphenylsulfon + 0,05058 Mol Piperidin
 $T = 403^{\circ}$

t	%	x	$10^6 k$
10	18,40	0,0123	2,83
22	37,09	0,0247	2,93
34	52,16	0,0347	3,03
46	63,49	0,0423	3,09
58	73,24	0,0488	3,22
$k = 3,02 \pm 0,11 \cdot 10^{-6}$			

Tab. 14. 0,001666 Mol *p*-Brombenzonitril + 0,05052 Mol Piperidin
 $T = 383^{\circ}$

t	%	x	$10^7 k$
22	8,01	0,0053	5,18
34	12,04	0,0080	5,18
46	16,07	0,0107	5,27
60	20,47	0,0136	5,27
74	24,51	0,0163	5,26
$k = 5,23 \pm 0,04 \cdot 10^{-7}$			

Tab. 15. 0,001671 Mol *p*-Brombenzonitril + 0,05048 Mol Piperidin
 $T = 393^{\circ}$

t	%	x	$10^7 k$
15	9,33	0,0062	8,98
27	15,71	0,0105	8,78
39	22,01	0,0147	8,85
51	27,84	0,0186	8,90
63	33,53	0,0224	9,04
$k = 8,91 \pm 0,08 \cdot 10^{-7}$			

Tab. 16. 0,001666 Mol *p*-Brombenzonitril + 0,05035 Mol Piperidin
 $T = 403^{\circ}$

t	%	x	$10^6 k$
15	15,48	0,0103	1,56
27	26,00	0,0173	1,55
39	34,69	0,0231	1,53
54	43,69	0,0291	1,50
$k = 1,53 \pm 0,02 \cdot 10^{-6}$			

Tab. 17. 0,001658 Mol *p*-Brombenzophenon + 0,05029 Mol Piperidin
 $T = 383^{\circ}$

t	%	x	10 ⁷ k
24	3,87	0,0026	2,20
48	7,60	0,0050	2,20
72	11,28	0,0075	2,28
96	14,69	0,0097	2,26
120	18,01	0,0119	2,27

$k = 2,24 \pm 0,03 \cdot 10^{-7}$

Tab. 18. 0,001658 Mol *p*-Brombenzophenon + 0,05048 Mol Piperidin
 $T = 393^{\circ}$

t	%	x	10 ⁷ k
15	3,92	0,0026	3,68
39	10,68	0,0071	4,02
63	16,46	0,0109	3,96
87	22,38	0,0148	4,03
111	27,86	0,0185	4,10

$k = 3,96 \pm 0,11 \cdot 10^{-7}$

Tab. 19. 0,001664 Mol *p*-Brombenzophenon + 0,05039 Mol Piperidin
 $T = 403^{\circ}$

t	%	x	10 ⁷ k
15	7,03	0,0047	6,76
39	17,72	0,0118	6,93
63	27,63	0,0184	7,15
87	36,35	0,0242	7,25

$k = 7,02 \pm 0,18 \cdot 10^{-7}$

Tab. 20. 0,001667 Mol *p*-Cinnamoylbrombenzol + 0,05120 Mol Piperidin
 $T = 383^{\circ}$

t	%	x	10 ⁷ k
22	3,36	0,0022	2,09
46	6,66	0,0044	2,06
70	9,59	0,0064	2,00
94	12,65	0,0084	1,99
118	15,33	0,0102	1,96

$k = 2,02 \pm 0,04 \cdot 10^{-7}$

Tab. 21. 0,001665 Mol *p*-Cinnamoylbrombenzol + 0,05043 Mol Piperidin
 $T = 393^{\circ}$

t	%	x	$10^7 k$
15	4,50	0,0030	(4,23)
39	9,31	0,0062	3,47
64	14,23	0,0095	3,34
88	18,56	0,0124	3,25
112	22,97	0,0153	3,24

$k = 3,33 \pm 0,08 \cdot 10^{-7}$

Tab. 22. 0,001696 Mol *p*-Cinnamoylbrombenzol + 0,05042 Mol Piperidin
 $T = 403^{\circ}$

t	%	x	$10^7 k$
15	7,08	0,0048	(6,73)
39	14,71	0,0100	5,67
63	21,32	0,0145	5,31
87	28,06	0,0190	5,26
111	34,07	0,0231	5,23

$k = 5,37 \pm 0,15 \cdot 10^{-7}$

Tab. 23. 0,001660 Mol *p*-Bromacetophenon + 0,05035 Mol Piperidin
 $T = 383^{\circ}$

t	%	x	$10^7 k$
40	4,46	0,0030	1,60
64	6,91	0,0046	1,55
88	9,25	0,0061	1,52
112	11,48	0,0076	1,51

$k = 1,55 \pm 0,03 \cdot 10^{-7}$

Tab. 24. 0,001652 Mol *p*-Bromacetophenon + 0,05051 Mol Piperidin
 $T = 393^{\circ}$

t	%	x	$10^7 k$
15	3,09	0,0020	2,80
39	7,20	0,0048	2,66
63	11,08	0,0074	2,60
87	15,19	0,0100	2,60
111	18,94	0,0125	2,61

$k = 2,65 \pm 0,06 \cdot 10^{-7}$

Tab. 25. 0,001684 Mol *p*-Bromacetophenon + 0,05035 Mol Piperidin
 $T = 403^{\circ}$

t	%	x	$10^7 k$
15	4,93	0,0033	4,63
39	12,03	0,0081	4,56
63	18,59	0,0125	4,53
87	24,88	0,0168	4,59
111	30,70	0,0207	4,61

$k = 4,58 \pm 0,03 \cdot 10^{-7}$

Tab. 26. 0,001658 Mol *p*-Brompropioiphenon + 0,05035 Piperidin
 $T = 383^{\circ}$

t	%	x	$10^7 k$
42	3,38	0,0022	1,03
66	5,20	0,0035	1,13
90	6,95	0,0046	1,10
114	8,79	0,0058	1,10
138	10,64	0,0071	1,14

$k = 1,10 \pm 0,03 \cdot 10^{-7}$

Tab. 27. 0,001653 Mol *p*-Brompropioiphenon + 0,05056 Mol Piperidin
 $T = 393^{\circ}$

t	%	x	$10^7 k$
15	2,21	0,0015	2,10
39	5,38	0,0036	1,97
63	8,50	0,0056	1,93
87	11,65	0,0077	1,96
111	14,68	0,0097	1,97

$k = 1,99 \pm 0,05 \cdot 10^{-7}$

Tab. 28. 0,001659 Mol *p*-Brompropioiphenon + 0,05035 Mol Piperidin
 $T = 403^{\circ}$

t	%	x	$10^7 k$
15	3,68	0,0024	3,49
39	9,32	0,0062	3,48
63	14,64	0,0097	3,48
87	19,71	0,0131	3,52
111	24,90	0,0165	3,58

$k = 3,51 \pm 0,03 \cdot 10^{-7}$

Tab. 29. 0,001664 Mol *p*-Bromazobenzol + 0,05064 Mol Piperidin
 $T = 383^{\circ}$

t	%	x	$10^7 k$
46	2,63	0,0018	0,82
70	3,83	0,0026	0,78
94	5,06	0,0034	0,77
118	6,28	0,0042	0,76
142	7,50	0,0050	0,75
$k = 0,78 \pm 0,02 \cdot 10^{-7}$			

Tab. 30. 0,001657 Mol *p*-Bromazobenzol + 0,05037 Mol Piperidin
 $T = 393^{\circ}$

t	%	x	$10^7 k$
15	1,39	0,0009	1,25
39	3,56	0,0024	1,31
63	5,71	0,0038	1,29
87	7,54	0,0050	1,24
111	9,84	0,0065	1,29
$k = 1,28 \pm 0,02 \cdot 10^{-7}$			

Tab. 31. 0,001670 Mol *p*-Bromazobenzol + 0,05037 Mol Piperidin
 $T = 403^{\circ}$

t	%	x	$10^7 k$
15	2,57	0,0017	2,38
39	6,40	0,0043	2,35
63	10,06	0,0067	2,32
87	13,83	0,0092	2,36
99	15,51	0,0104	2,37
$k = 2,36 \pm 0,02 \cdot 10^{-7}$			

Für die Reaktion des Piperidins mit *p*-Bromstilben, *p*-Bromdiphenyl, *p*-Bromtriphenylmethan und Brombenzol war es wegen des sehr geringen aktivierenden Einflusses der Substituenten nicht möglich, bei Temperaturen bis zu 130° die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante zu bestimmen. Um jedoch eine quantitative Aussage über den Einfluß der Substituenten $\text{CH} = \text{CH} - \text{C}_6\text{H}_5$, C_6H_5 , $\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ und H auf die Reaktivität des Broms in den oben genannten Verbindungen zu erhalten, wurde der prozentuale Umsatz des Halogenderivates mit Piperidin in benzolischer Lösung unter den gleichen Konzentrations-

verhältnissen wie bei den übrigen Messungen bestimmt. Bei 130° und einer Reaktionsdauer von 200 Stunden ergaben sich folgende Werte :

p-Bromstilben	0,85 %
p-Bromdiphenyl	0,65 %
p-Bromtriphenylmethan	0,35 %

Die Reaktion mit Brombenzol verlief unter den gegebenen Bedingungen so langsam, daß es nicht möglich war, einigermaßen genaue Werte zu erhalten.

Schließlich wurde noch versucht, über den Substituenteneinfluß der Nitrosogruppe quantitative Angaben zu erhalten. Nach LE FÈVRE ⁶⁰, der bei der Untersuchung der Reaktion von p-Nitrosobrombenzol mit Silbernitrat feststellte, daß der Einfluß einer Nitrosogruppe auf ein para-ständiges Halogenatom die Wirkung von drei Nitrogruppen in 2, 4, 6-Stellung überwiegt, mußte eine sehr starke Aktivierung erwartet werden. Aus diesem Grunde, sowie wegen der Unbeständigkeit der Nitrosogruppe, wurden die kinetischen Messungen bei 20° ausgeführt.

Da Nitrosoverbindungen mit Aminen leicht kondensieren, sind bei der Reaktion von p-Nitrosobrombenzol mit Piperidin Nebenreaktionen zu erwarten.

Unter denselben Konzentrationsverhältnissen wie bei den übrigen Messungen wurden 5 Proben einer benzolischen Lösung von p-Nitrosobrombenzol mit Piperidin bei 20° angesetzt. Beim Zugeben des Piperidins zur benzolischen Lösung färbte sich diese sofort rotbraun, während bei allen anderen Messungen nach dem Zusatz des Piperidins keine oder nur eine ganz schwache Änderung des Farbtons festzustellen war. In Zeitabständen von 24 Stunden wurde jeweils eine Probe aus dem Thermostaten herausgenommen, um in üblicher Weise das Br' zu bestimmen. Beim Ansäuern der Probe mit Salpetersäure färbte sich die wässrige Lösung tiefblau, eine Erscheinung, die bei keiner der übrigen Messungen beobachtet wurde. (Eine Probe mit Nitrosobenzol und Piperidin zeigte beim Ansäuern dieselbe Blaufärbung.) Die Blaufärbung ist aber nicht beständig. Sie verschwindet nach mehrstündigem Stehenlassen der Lösung, worauf dieselbe gelbbraun gefärbt ist. Die gleiche Beobachtung wurde auch bei der zweiten Probe gemacht. Bei der dritten tritt beim Ansäuern eine schmutzig blau-braune Farbe auf, während die beiden letzten Proben beim Ansäuern keine

Farbänderung mehr zeigen. Der Umsatz der Halogenverbindung betrug nach 24 Stunden bei 20° 5 %, und stieg bei den folgenden Proben nicht weiter an. Daraus muß geschlossen werden, daß die Reaktion zwischen der Nitrosogruppe und dem Piperidin nach einem Tag praktisch quantitativ verlaufen ist. Der an Stelle der Nitrosogruppe getretene Substituent vermag offenbar bei 20° keinen Einfluß mehr auf die Beweglichkeit des Broms auszuüben, denn nach 120 Stunden wurde ebenfalls wie für die erste Probe nur ein Umsatz von 5 % festgestellt.

Obwohl sich infolge von Nebenreaktionen keine genauen Angaben über die Wirkung der Nitrosogruppe machen lassen, wurden dennoch vergleichende Messungen mit p-Nitrobrombenzol und p-Nitrosobrombenzol bei 20° und einer Reaktionsdauer von 24 Stunden ausgeführt.

Der Umsatz betrug hierbei für

p-Nitrosobrombenzol	4,95 %
p-Nitrobrombenzol	1,15 %

Wenn auch der Einfluß der Nitrosogruppe auf das para-ständige Bromatom sich nicht ganz auswirken kann, da mit zunehmender Zeit die Reaktion der Nitrosogruppe mit dem Piperidin den Ersatz des Bromatoms durch den Piperidinrest immer mehr konkurrenziert, so läßt sich doch deutlich der außerordentlich stark aktivierende Einfluß der Nitrosogruppe erkennen.

Literaturverzeichnis

1. Ch. K. INGOLD, Chem. Rev. *15*, 225 (1934).
E. D. HUGHES und Ch. K. INGOLD, Soc. *1935*, 244.
2. L. P. HAMMETT, Am. Soc. *59*, 96 (1937).
L. P. HAMMETT, Physical Organic Chemistry (New York 1940), S. 184 ff.
) H. H. JAFFÉ, Chem. Rev. *53*, 191 (1953).
3. J. F. BUNNETT und R. E. ZAHLER, Chem. Rev. *49*, 276 (1951).
4. J. MILLER, Rev. Pure Appl. Chem. *1*, 171 (1951).
5. R. HUISGEN, A. *559*, 143 (1948).
A. HANTZSCH, B. *30*, 2334 (1897).
6. R. J. W. LE FÈVRE, Soc. *1931*, 810.
D. L. HAMMICK und W. S. ILLINGWORTH, Soc. *1930*, 2358, 2363.
7. A. BREWIN und E. E. TURNER, Soc. *1928*, 334.
C. W. L. BEVAN, Soc. *1951*, 2340.

*) Diese Publikation erschien nach Abschluß der vorliegenden Arbeit.