

WALTER WALISCH¹⁾ und JACQUES EMILE DUBOIS²⁾

Anwendungen einer coulometrischen Bromierungsapparatur, I

Kinetische Untersuchungen über die Bromaddition an Olefine

Aus dem Chemischen Institut der Universität des Saarlandes

(Eingegangen am 19. August 1958)

Es wird das Prinzip einer Meßanordnung angegeben, die es gestattet, durch Aufrechterhaltung einer kleinen, konstanten Bromkonzentration die Geschwindigkeitskonstanten zweiter Ordnung der Addition von Brom an Olefine zwischen 50 und 50000 //Mol·min in methanolischer Natriumbromidlösung mit einer Genauigkeit von $\pm 5\%$ zu bestimmen. Die Ergebnisse orientierender Messungen über die Beziehungen zwischen Konstitution und Reaktivität ungesättigter Verbindungen werden mitgeteilt. Es wird eine eindeutige Abhängigkeit der Aktivierungsenthalpie von der Anzahl und der Anordnung der Substituenten nachgewiesen. Das Experiment ergibt ferner einen gut meßbaren Unterschied zwischen der Reaktivität der *cis*- und der *trans*-Form der gleichen ungesättigten Verbindung. Einige triviale Regeln über den Einfluß kleiner Unterschiede in der Konstitution auf die Reaktivität der C=C-Doppelbindung werden aufgestellt.

Die Meinungsverschiedenheiten über die Halogenaddition, die z. B. in den zusammenfassenden Darstellungen von G. WILLIAMS³⁾, S. W. ANANTAKRISHNAN und R. VENKATARAMAN⁴⁾ und P. B. D. DE LA MARE⁵⁾ zum Ausdruck kommen, sind zum Teil auf die geringe Quantität der kinetischen Untersuchungen der Additionsreaktion zurückzuführen^{1,6)}. Das Fehlen geeigneter empirischer Daten ist durch das Problem an sich bedingt, da einfache Olefine in den Lösungsmitteln, die einen reproduzierbaren Ablauf der Additionsreaktion gewährleisten, meistens so schnell bromiert oder chloriert werden, daß die klassische Titrationsmethode für kinetische Messungen nicht mehr in Frage kommt. Warum die von C. K. INGOLD und Mitarbb.⁷⁻⁹⁾ mit der Vergleichsmethode bei einigen einfachen, ungesättigten Kohlenwasserstoffen bestimmten relativen Geschwindigkeitskonstanten der Bromierung möglicherweise nicht eindeutig sind, wurde schon näher ausgeführt^{1,6)}.

¹⁾ Teil der Dissertat. W. WALISCH, Universität des Saarlandes, Saarbrücken 1956; derzeit. Anshr.: W. WALISCH, Universität des Saarlandes, Institut für Organische Chemie, Saarbrücken.

²⁾ J. E. DUBOIS (von 1949–1957 Direktor des Chemischen Instituts der Universität des Saarlandes); derzeit. Anshr.: Université de Paris, Laboratoire de Chimie VIII, 12 Rue Cuvier, Paris V^e.

³⁾ Trans. Faraday Soc. 37, 749 [1941].

⁴⁾ Chem. Reviews 33, 27 [1943].

⁵⁾ Quart. Rev. (chem. Soc., London) III, 126 [1949].

⁶⁾ W. WALISCH, Annales Univ. Saraviensis VII, 289–325 [1958].

⁷⁾ C. K. INGOLD und E. H. INGOLD, J. chem. Soc. [London] 1931, 2354.

⁸⁾ S. W. ANANTAKRISHNAN und C. K. INGOLD, J. chem. Soc. [London] 1935, 984.

⁹⁾ S. W. ANANTAKRISHNAN und C. K. INGOLD, J. chem. Soc. [London] 1935, 1396.

Im Rahmen unserer Untersuchungen über Keto-Enol-Gleichgewichte wurde eine coulometrische Strömungsapparatur zur Bromierung entwickelt¹⁰⁾, welche alle Vorteile der von G. SCHWARZENBACH und Mitarbb.¹¹⁾ beschriebenen Strömungsmethode aufweist, aber wesentlich einfacher zu handhaben ist. Die angestrebte große Genauigkeit ließ sich jedoch auch mit dieser Strömungsapparatur nicht realisieren. Für die in Aussicht genommenen Untersuchungen wurde deshalb ein halbdynamisches, coulometrisches Bromierungsverfahren entwickelt. Neben der guten Anwendbarkeit der auf diesem Verfahren basierenden Apparatur auf Probleme der Keto-Enol-Tautomerie besitzt die Anordnung alle Eigenschaften, die zur Untersuchung des kinetischen Verlaufs der Bromaddition an Olefine erforderlich sind. Da eine eingehende Beschreibung dieser Apparatur und der Meßmethode bereits vorliegt^{1,6)}, können wir uns auf eine kurze Zusammenfassung der wichtigsten prinzipiellen und apparativen Eigenheiten dieser Anordnung beschränken.

Die Reaktionslösung — als Lösungsmittel wurde im allgemeinen 0.2 normale methanolische Natriumbromidlösung verwandt — wird durch elektrolytisch erzeugtes Brom auf einer konstanten, sehr kleinen Bromkonzentration gehalten. Falls unter den gegebenen Bedingungen ein „normaler“ Ablauf der Reaktion gewährleistet ist — diese Voraussetzung wurde von den meisten von uns untersuchten Stoffen erfüllt —, so ist die *RG* in jedem Moment nur noch proportional der Olefinkonzentration, und die Reaktion verläuft zudem sehr langsam. Durch Messen des Halogenverbrauchs als Funktion der Zeit kann der gesamte Reaktionsablauf zudem sehr leicht verfolgt werden. Durch Untersuchung des Reaktionsablaufs bei einer anderen — während des Versuchs ebenfalls konstanten — Halogenkonzentration kann der Einfluß dieser „Arbeitskonzentration“ und damit eventuell die Ordnung der Reaktion in bezug auf die Halogenkonzentration bestimmt werden. Die Einstellung der Arbeitskonzentration erfolgt durch Vorgabe einer gemessenen Strommenge. Die Aufrechterhaltung dieser Konzentration geschieht mittels eines umgebauten TITRAVIT-Geräts¹²⁾, das bei Absinken der Bromkonzentration unter den Sollwert einen elektronisch sehr genau stabilisierten Elektrolysestrom einschaltet und diesen Strom bei Überschreiten des Sollwertes wieder ausschaltet.

Bedeutet X die konstant gehaltene Arbeitskonzentration, a die Stromflußzeit zur Zeit t , a' die Stromflußzeit zur Zeit $t + \varepsilon$, α_0 die Stromflußzeit für den Vorlagestrom I_0 , V das Reaktionsvolumen, k' die zu messende *RG*-Konstante erster Ordnung und n die Ordnung der Reaktion in bezug auf die Bromkonzentration, so wird¹³⁾:

$$\log(\alpha' - a) = -k''t + \text{const.} \quad \text{mit: } k' = 2.303 \cdot k'' = k(X)^n \quad \text{und: } X = \alpha_0 I_0 / 1.93 \cdot 10^5 \cdot V$$

Ist für zwei verschiedene Arbeitskonzentrationen X_1 und X_2 $k'_1/X_1 = k'_2/X_2 = k$, so muß zwangsläufig $n = 1$ sein, und k ist eine *RG*-Konstante zweiter Ordnung mit der Dimension ($l/\text{Mol} \cdot \text{min}$).

¹⁰⁾ J. E. DUBOIS und W. WALISCH, J. Chim. physique **52**, 775 [1955].

¹¹⁾ G. SCHWARZENBACH und K. LUTZ, Helv. chim. Acta **23**, 1147 [1940]; G. SCHWARZENBACH und E. FELDER, ebenda **27**, 1044 [1944]; G. SCHWARZENBACH und CH. WITTEW, ebenda **30**, 656 [1947].

¹²⁾ J. E. DUBOIS und W. WALISCH, C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **242**, 1289 [1956]; W. WALISCH, Chim. analytique **39**, 63 [1957]; J. E. DUBOIS, Chimie Analytique et Analyse Bromatologique, J. A. Gautier, librairie Masson 1957, S. 135–159.

¹³⁾ Die komplette Ableitung ist in l. c. ^{1,6)} durchgeführt.

Liest man a in gleichen Zeitabständen ab und stellt dann den für ein beliebiges ε — am günstigsten ist es, ε annähernd gleich der Halbwertszeit der Reaktion zu wählen — errechneten Ausdruck $\log(a' - a)$ als Funktion der Zeit graphisch dar, so erhält man, falls die Bromierungsgeschwindigkeit in jedem Moment proportional der Olefinkonzentration ist, eine Gerade mit dem Anstieg $-k''$. Aus k'' kann die gesuchte RG -Konstante k nach den oben angegebenen Beziehungen errechnet werden. Ein anomaler Verlauf der Bromierung macht sich dadurch bemerkbar, daß man für $\log(a' - a) = f(t)$ keine Gerade erhält, oder daß die für zwei verschiedene Arbeitskonzentrationen bestimmten RG -Konstanten zweiter Ordnung voneinander verschieden sind.

Wie von uns an anderer Stelle^{1,6)} näher ausgeführt wurde und wie aus den im folgenden mitgeteilten Resultaten hervorgeht, können auf die beschriebene Weise RG -Konstanten zweiter Ordnung zwischen 50 und 50000 (l/Mol·min) mit einer relativen Genauigkeit von $\pm 5\%$ bestimmt werden, ohne daß die Anfangskonzentration an Olefin bekannt sein muß und ohne daß das Reaktionsende abgewartet wird.

EINFLUSS DER REAKTIONSBEDINGUNGEN

Aus den Arbeiten anderer Autoren konnte geschlossen werden, daß die Reaktionsbedingungen einen sehr wesentlichen Einfluß auf den Verlauf der Additionsreaktion ausüben können. Ferner war zu erwarten, daß ein reproduzierbarer Verlauf der thermischen Anlagerung nur in einem polaren Lösungsmittel gewährleistet sein würde.

Wegen der geringen Wasserlöslichkeit der meisten Olefine wählten wir als Lösungsmittel den Methylalkohol, der zudem eine für die coulometrische Methode ausreichende Bromidkonzentration ermöglichte und mit dem wir schon bei Bromzahlbestimmungen gute Erfahrungen gemacht hatten¹⁴⁾.

Wasserkonzentration: Da absolut trockenes Methanol nur sehr mühsam dargestellt werden kann, zogen wir es vor, das nach der Destillation über Brom¹⁵⁾ noch im Methanol vorhandene Wasser im Alkohol zu belassen und den Einfluß von Wasser auf die Bromierungsgeschwindigkeit an verschiedenen Olefinen zu untersuchen. Hierbei stellten wir fest, daß bei allen Olefinen, bei denen die Addition normal verläuft — linearer Verlauf von $\log(a' - a) = f(t)$ und Proportionalität zwischen k' und X —, die RG -Konstante mit größer werdendem Wassergehalt zunimmt, und zwar ändert sich $\log k$ linear mit der Wasserkonzentration. Da die Zunahme der RG -Konstanten bei den verschiedenen untersuchten Substanzen annähernd gleich groß ist, kann damit gerechnet werden, daß die RG -Konstanten, die unter den gewählten Bedingungen (bei einem Wassergehalt von ca. 1%) bestimmt wurden, alle um etwa 20% größer sind, als sie es in trockenem Methanol wären (falls eine Extrapolation auf kleinere Wassergehalte erlaubt ist; was von uns noch nicht bewiesen wurde). Änderungen im Wassergehalt bis zu 0.1% sind zulässig, ohne daß dadurch die angenommenen Fehlergrenzen für k merklich beeinflußt werden.

Natriumbromid: Die zur Durchführbarkeit des Meßverfahrens unbedingt erforderliche Anwesenheit von NaBr bedingt, daß die so gemessenen Ergebnisse kleiner sind, als sie in ein-

¹⁴⁾ Die von ANANTAKRISHNAN⁴⁾ aufgestellte Behauptung, daß Alkohole als Lösungsmittel unbrauchbar sind, weil sie mit Brom reagieren, trifft sicher für Methanol — man denke an die für Bromtitrationen übliche Kaufmannsche Lösung — nicht zu.

¹⁵⁾ Um alle eventuell mit Brom reagierenden Verunreinigungen aus dem Methanol zu entfernen, wurde dieses nach Zugabe von einigen Tropfen Brom in einer einfachen Kolonne destilliert.

fachem Methanol ohne NaBr-Zusatz ausfallen würden. Eine genaue Untersuchung dieser Abhängigkeit ist mit der Versuchsanordnung nicht möglich, da die NaBr-Konzentration nicht innerhalb größerer Intervalle verändert werden kann, ohne daß hierdurch die Ausbeute der Coulometrie gestört wird.

Für Undecen-(1)-al-(11) (III) wurde die *RG*-Konstante für 25°C bei drei verschiedenen NaBr-Konzentrationen gemessen, und es ergab sich eine Abnahme der *RG*-Konstanten von 20% bei einer Zunahme der NaBr-Konzentration um 0.1 Mol/l. Da die NaBr-Konzentration ausreichend genau eingestellt werden kann, sind von dieser Seite aus keine Fehler zu erwarten.

Bromwasserstoff: Voruntersuchungen haben gezeigt, daß in einer 0.03 *n* HBr die Reaktion nur 20% schneller verläuft als in vorher nicht angesäuertem Methanol. Da die Anfangskonzentration an Olefin in fast allen Fällen kleiner als 0.005 Mol/l war, kann der möglicherweise freiwerdende Bromwasserstoff die Bromierungsgeschwindigkeit kaum verändern. Im übrigen deutet auch ein linearer Verlauf von $\log(a' - a) = f(t)$ an, daß während der Reaktion keine Veränderung der *RG* durch neu auftretende Stoffe hervorgerufen worden ist.

Nachdem die Reproduzierbarkeit gesichert war, wurde für die Serienmessungen als Lösungsmittel das über Brom destillierte Methanol ohne weiteren Wasserzusatz benutzt. Die Konzentration an Natriumbromid betrug 0.2 Mol/l. Die Ergebnisse dieser Versuche sind mit Angabe der wichtigsten Daten im Versuchsteil angeführt. Falls nichts Gegenteiliges ausgesagt wird, war der Ablauf der Reaktion normal und die Linearität von $\log(a' - a) = f(t)$ gut. Alle Substanzen wurden mindestens einmal bei zwei verschiedenen „Arbeitskonzentrationen“ untersucht, so daß sowohl die Proportionalität zwischen *RG* und Bromkonzentration als auch die Proportionalität zwischen *RG* und Olefinkonzentration bei allen „normal“ reagierenden Olefinen experimentell bestätigt wurde.

Bei den Olefinen, die in Konjugation zur C=C-Doppelbindung eine C=O-Doppelbindung besitzen, wurde dagegen ein „anomales“ Verhalten festgestellt, das sich dadurch äußerte, daß die Reaktion in trockenem Methanol mit einer Anlaufperiode verlief, daß die *RG* durch Zusatz von Wasser sehr stark herabgesetzt wurde und daß der Bromverbrauch im Gegensatz zu den „normal“ reagierenden Olefinen am Ende der Bromierung wesentlich größer war als 100% des theoretischen Wertes. Da aus diesen Gründen mit unserer Anordnung keine auswertbaren kinetischen Messungen bei derartigen „anomal“ reagierenden Olefinen durchzuführen waren, und die Meßmethode größere Veränderungen in den Reaktionsbedingungen nicht zuließ, verzichteten wir auf eine eingehendere Untersuchung dieses Sonderfalles.

EINFLUSS DER TEMPERATUR

Da uns die Aktivierungsgrößen, die sich mit Hilfe der Arrheniusschen Gleichung oder der Stoßtheorie ermitteln lassen, theoretisch nicht ausreichend fundiert zu sein schienen, werteten wir unsere Meßresultate nach der „Transition state“-Theorie aus¹⁶⁾. Die einzelnen Aktivierungsgrößen wurden mit Hilfe der nachstehenden Beziehungen und Abbild. 1 ermittelt und sind in Tab. 1 mit Angabe des Größtfehlers angeführt.

¹⁶⁾ Eine Diskussion in den gebräuchlichen Begriffen wie Bindungsenergie, Resonanzenergie usw. ist bei dieser Art der Ermittlung allerdings nur dann erlaubt, wenn der experimentell nur schwer zu bestätigende Fall $\Delta S^\ddagger = 0$ gegeben ist (bei vergleichenden Betrachtungen genügt schon die Gleichheit von ΔS^\ddagger). Dem Sonderfall — Gleichheit von ΔH^\ddagger , Unterschied in ΔS^\ddagger — dürfte allerdings ebenfalls eine gewisse Bedeutung zukommen, auch wenn sich diese im Moment noch nicht formal fassen läßt.

$$\Delta G^\ddagger = 4.57 \cdot T' (12.097 - y)$$

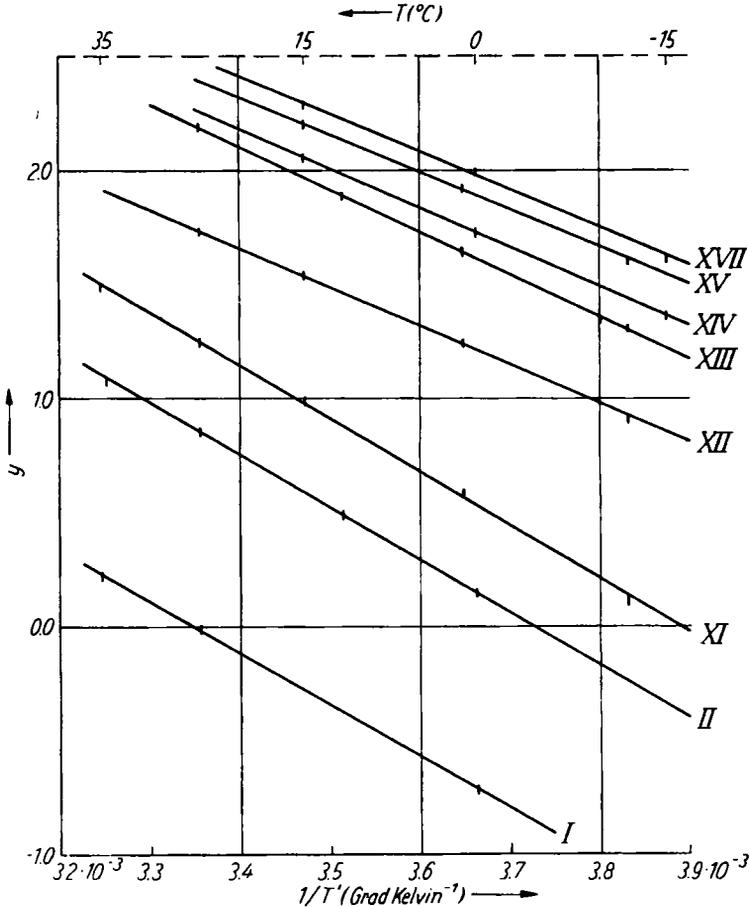
$$\text{mit: } y = \log \bar{k}_r - \log T'$$

$$\Delta S^\ddagger = (\Delta H^\ddagger - \Delta G^\ddagger)/T'$$

\bar{k}_r = korrigierter Mittelwert der RG-Konstanten bei absoluter Temperatur T'

$$\Delta H^\ddagger = -4.57 \cdot c$$

c = Steigung der in Abbild. 1 gezeichneten Geraden $y = f(1/T')$



Abbild. 117). $y = \log \bar{k}_r - \log T'$
als Funktion von $1/T'$ für die Bromaddition an die Olefine I, II, XI–XVII

Bei der Betrachtung der Abbild. 1 fällt auf, daß sich, bei Berücksichtigung der Fehlergrenzen für y , alle Meßpunkte noch eben durch eine Gerade verbinden lassen, daß aber eine leicht nach unten gekrümmte Kurve die Meßpunkte besser verbinden würde. Die von der Theorie verlangte Temperaturabhängigkeit von ΔH^\ddagger und ΔS^\ddagger ist also in diesem Falle so klein, daß sie wegen des Fehlerintervalls für die RG-Konstante nicht genau nachgewiesen werden kann.

¹⁷⁾ Die Kurven für Undecen-(1)-al-(11) (III) und für Hexen-(1) (IV) wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht eingezeichnet.

Tab. 1. Aktivierungsgrößen für die Bromaddition an Olefine bei 15° C

Olefin	$\gamma \pm 0.02$	$\Delta G^\ddagger \pm 30$ (cal/Mol)	ΔH^\ddagger (cal/Mol)	ΔS^\ddagger (cal/Mol·Grad)
Allylkohol	(I) -0.283	16300	10370 ± 350	-20.6 ± 1.3
Undecen-(1)-säure-(11)	(II) 0.587	15160	10430 ± 310	-16.4 ± 1.2
Undecen-(1)-al-(11)	(III)			
Hexen-(1)	(IV) 0.567	15180	10770 ± 450	-15.3 ± 1.6
Diisobutylen	(XI) 0.983	14630	10400 ± 250	-14.7 ± 1.0
2.6-Dimethyl-hepten-(3)	(XII) 1.541	13900	7930 ± 290	-20.7 ± 1.1
Cyclohexen	(XIII) 1.972	13330	8620 ± 280	-16.4 ± 1.1
Elaidinsäure	(XIV) 2.052	13230	7870 ± 390	-18.6 ± 1.4
Hepten (XV) od. (XVI)	2.207	13020	7630 ± 420	-18.7 ± 1.5
Ölsäure (XVII)	2.293	12910	7550 ± 160	-18.6 ± 0.7

Daß eine Diskussion des Substituenteneinflusses auf die Reaktivität, die lediglich auf der Messung der *RG*-Konstanten bei einer Temperatur beruht, leicht zu Trugschlüssen führen kann, geht deutlich aus Abbild. 1 hervor. Eine Verlängerung der Geraden für XIII würde nämlich bei höherer Temperatur zu einem Schnittpunkt mit der Geraden für XIV und bei tiefer Temperatur zu einem Schnittpunkt mit der Geraden für XII führen. In diesen Schnittpunkten würde sich die Reihenfolge der *RG*-Konstanten verändern. Eine Diskussion, die nur auf *RG*-Konstanten für eine Temperatur beruhte, ergäbe also für eine andere Temperatur ein anderes Ergebnis.

Die in der Tabelle der Aktivierungsgrößen angegebenen Fehlerintervalle sind mit Hilfe einer Größtfehlerbetrachtung ermittelt, und es kann damit gerechnet werden, daß die angegebenen Werte im Durchschnitt hinsichtlich ihrer Genauigkeit wesentlich besser sind.

EINFLUSS DER KONSTITUTION

Die bisher mit der Methode des stationären Zustandes durchgeführten Messungen waren in erster Linie orientierender Natur. Dies trifft sowohl auf die Auswahl der untersuchten Stoffe als auch auf die Behandlung der Reaktionsbedingungen zu. Da die Art der Messung keine größeren Variationen in den Reaktionsbedingungen zuläßt, verzichteten wir auf Untersuchungen, die eventuell Einblicke in den oder die Reaktionsmechanismen ermöglicht hätten, und richteten unser Augenmerk vor allem darauf, Bedingungen zu finden, die es gestatten sollten, reproduzierbare Geschwindigkeitskonstanten der Addition von Brom an Olefine zu messen. Die von uns an den verschiedenen Stoffen durchgeführten Messungen sollten dazu dienen, die zufriedenstellende Arbeitsweise der Meßanordnung durch Experimente zu belegen, die Grenzen der Methode festzustellen und ein ungefähres Bild darüber zu gewinnen, welche Punkte bei späteren systematischen Untersuchungen des Substituenteneinflusses auf die Bromierungsgeschwindigkeit besonders zu beachten wären. Trotz dieses orientierenden Charakters konnten einige wichtige Tatsachen bezüglich des Reaktionsablaufes gefunden und einige, zum Teil triviale Regeln bezüglich des Substituenteneinflusses auf die Bromierungsgeschwindigkeit aufgestellt werden.

Die „normale“ Addition von Brom an Olefine ist in 0.2 *n* methanol. NaBr eine Reaktion zweiter Ordnung. Dabei ist die Bromierungsgeschwindigkeit in dem untersuchten Konzentrations- und Temperaturbereich streng proportional der Olefinkonzentration und streng

proportional der Bromkonzentration. Der Logarithmus der Geschwindigkeitskonstanten nimmt linear mit steigendem Wassergehalt des Methanols zu, und zwar verdoppelt sich die Geschwindigkeitskonstante bei einer Zunahme des Wassergehalts um 4%. Mit zunehmender NaBr-Konzentration sinkt die Bromierungsgeschwindigkeit etwas, nach Zusatz von HBr nimmt sie leicht zu. Auch bei der sehr kleinen Bromkonzentration von 10^{-5} Mol/l erscheint die Additionsreaktion noch irreversibel. Der Bromverbrauch von genau 100% d. Th. läßt darauf schließen, daß keine Nebenreaktion stattfindet.

Befindet sich in Konjugation zur C=C-Doppelbindung eine C=O-Doppelbindung, so gestatten die S. 1031 erwähnten Phänomene, durch Bromtitration eines Isomerengemisches den Bestandteil zu bestimmen, bei dem die C=C-Doppelbindung nicht in Konjugation zur C=O-Doppelbindung steht. Das „anomale“ Verhalten dieser Stoffklasse läßt auf einen von der „normalen“ Addition vollständig verschiedenen Reaktionsmechanismus schließen.

Über den Einfluß der Konstitution auf die Additionsreaktion lassen sich mit den vorliegenden Resultaten nur einige gesicherte Aussagen treffen, da die verschiedenen Verbindungen sich meistens in mehreren Substituenten unterscheiden. Zur Erleichterung der Diskussion sind in Tab. 2 die abgerundeten Endresultate aller Messungen zusammengefaßt. Dem Beispiel von INGOLD folgend, wurden die Strukturformeln so formuliert, daß alle Stoffe als Derivate des Äthylens erscheinen. Hierdurch wird eine Gruppeneinteilung ermöglicht, die auf der Anzahl und der Anordnung der Substituenten beruht.

Tab. 2. Zusammenstellung aller Größen der untersuchten Bromierungsreaktionen für 15°C. k = Geschwindigkeitskonstante in $l/min \cdot Mol$ der Bromierung in Methanol (NaBr-Konzentration 0.2 Mol/l; ΔG^\ddagger = Freie Aktivierungsenthalpie in cal/Mol; ΔH^\ddagger = Aktivierungsenthalpie in cal/Mol; ΔS^\ddagger = Aktivierungsentropie in cal/Mol·Grad. Falls nicht besonders vermerkt, können folgende Fehlergrenzen angenommen werden: $\delta k/k = \pm 5\%$; $\delta \Delta G^\ddagger = \pm 30$ cal/Mol; $\delta \Delta H^\ddagger = \pm 300$ cal/Mol; $\delta \Delta S^\ddagger = \pm 1.2$ cal/Mol·Grad.

Verbindung		Strukturformel		
1.	I Allylkohol	$\begin{array}{c} \text{H} & & \text{H} \\ & \diagdown & / \\ & \text{C} = \text{C} \\ & / & \diagdown \\ \text{H} & & \text{CH}_2\text{OH} \end{array}$	k	150
			ΔG^\ddagger	16300
			ΔH^\ddagger	10400
			ΔS^\ddagger	-20.6
	II Undecen-(1)-säure-(11) (R = OH)	$\begin{array}{c} \text{H} & & \text{H} \\ & \diagdown & / \\ & \text{C} = \text{C} \\ & / & \diagdown \\ \text{H} & & [\text{CH}_2]_9 \cdot \text{CO} \cdot \text{R} \end{array}$	k	1100
			ΔG^\ddagger	15170
			ΔH^\ddagger	10500
			ΔS^\ddagger	-16.0
	IV n-Hexen-(1) (n = 3) V n-Hepten-(1) (n = 4) VI n-Dodecen-(1) usw. bis X n-Hexadecen-(1)	$\begin{array}{c} \text{H} & & \text{H} \\ & \diagdown & / \\ & \text{C} = \text{C} \\ & / & \diagdown \\ \text{H} & & [\text{CH}_2]_n \cdot \text{CH}_3 \end{array} \quad n \geq 3$	k	1100
			ΔG^\ddagger	15170
		ΔH^\ddagger	10500	
		ΔS^\ddagger	-16.0	
2.	XVIII β , γ -Mesityloxyd	$\begin{array}{c} \text{H} & & \text{CH}_3 \\ & \diagdown & / \\ & \text{C} = \text{C} \\ & / & \diagdown \\ \text{H} & & \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3 \end{array}$	k	740
			ΔG^\ddagger	$\pm 20\%$
			ΔH^\ddagger	*
			ΔS^\ddagger	*
	XI 2.2.4-Trimethyl-penten-(4) (Diisobutylen)	$\begin{array}{c} \text{H} & & \text{CH}_3 \\ & \diagdown & / \\ & \text{C} = \text{C} \\ & / & \diagdown \\ \text{H} & & \text{CH}_2 \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_2 \end{array}$	k	2770
			ΔG^\ddagger	14630
			ΔH^\ddagger	10400
			ΔS^\ddagger	-14.7

Verbindung	Strukturformel		
XIX Hexen-(2)-ol-(4)-säure-(6)-tert.-butylester		k	2000 $\pm 30\%$ ΔG^\ddagger *) ΔH^\ddagger *) ΔS^\ddagger *)
XII 2.6-Dimethyl-hepten-(3)		k	10000 ΔG^\ddagger 13900 ΔH^\ddagger 7900 ΔS^\ddagger -20.7
XIV Elaidinsäure		k	32400 ΔG^\ddagger 13230 ΔH^\ddagger 7900 ΔS^\ddagger -18.6
3. XV Hepten-(3) oder XVI Hepten-(2)		k	46500 ΔG^\ddagger 13020 ΔH^\ddagger 7600 ΔS^\ddagger -18.7
XVII Ölsäure		k	56500 ΔG^\ddagger 12910 ΔH^\ddagger 7500 ΔS^\ddagger -18.6
XIII Cyclohexen		k	27000 ΔG^\ddagger 13330 ΔH^\ddagger 8600 ΔS^\ddagger -16.4
4. XX 2.4-Dimethyl-hexen-(2)-ol-(4)-säure-(6)-tert.-butylester		k	300000 $\pm 30\%$ ΔG^\ddagger *) ΔH^\ddagger *) ΔS^\ddagger *)
XXI 2.3-Dimethyl-butadien		k	>10 ⁶ ΔG^\ddagger *) ΔH^\ddagger *) ΔS^\ddagger *)
XXII 2.3-Dimethyl-buten-(2)		k	>10 ⁶ ΔG^\ddagger *) ΔH^\ddagger *) ΔS^\ddagger *)

*) Nicht gemessen.

1. *Ein Substituent*: Abgesehen vom Allylalkohol haben alle Verbindungen dieser Gruppe mit ziemlicher Genauigkeit die gleiche Bromierungsgeschwindigkeit und die gleichen Aktivierungsgrößen. Lediglich Hexen-(1) wird möglicherweise etwas langsamer bromiert (s. dazu Tab. 1 und 3). Es lassen sich demnach folgende triviale Regeln aufstellen:

Die Kettenlänge eines aus einer n-Alkylgruppe bestehenden Substituenten hat keinen Einfluß auf die Reaktivität der Doppelbindung, falls der Substituent mindestens aus vier C-Atomen gebildet wird.

Jeder beliebige Substituent wirkt wie eine n-Alkylgruppe, wenn die Verknüpfung mit der Doppelbindung über eine genügend lange CH₂-Kette erfolgt.

Im Gegensatz dazu wird der Allylkohol mindestens 7mal langsamer bromiert, obwohl die Aktivierungsenthalpie nahezu die gleiche ist, wie bei den anderen Verbindungen dieser Gruppe. Die Änderung kann also auf einen Entropieeffekt zurückgeführt werden.

2. *Zwei Substituenten an einem C-Atom der Doppelbindung*: Da von der Neopentylgruppe in XI keine so wesentliche Vergrößerung der Reaktivität zu erwarten ist, muß die geringe Bromierungsgeschwindigkeit von Mesityloxyd (XVIII) auf die Nachbarschaft der CO-Doppelbindung zurückgeführt werden. Hiermit stimmt überein, daß, trotz der Einführung eines zweiten Substituenten, XVIII langsamer reagiert als IV. Die in bezug auf IV 2.5mal größere Bromierungsgeschwindigkeit von XI scheint, bei Gleichheit der Enthalpiewerte, auf einem Entropieeffekt zu beruhen.

3. *Zwei Substituenten an verschiedenen C-Atomen der Doppelbindung*: Auch in dieser Gruppe besteht eine annähernde Gleichheit der Enthalpiewerte. Bezieht man auf die 1. Gruppe, so läßt sich folgende Aussage treffen:

Die symmetrische Einführung einer zweiten Alkylgruppe ruft eine Abnahme der Aktivierungsenthalpie um etwa 3000 cal/Mol hervor¹⁸⁾. Die Aktivierungsentropie wird gleichzeitig um etwa 2.5 cal/Mol·Grad negativer, so daß die Zunahme der Reaktivität nicht der großen Abnahme der Enthalpie entspricht.

Die innerhalb dieser Gruppe bestehenden Unterschiede in der Reaktivität können, wegen der Fehlergrenzen, nicht auf eindeutige Unterschiede in den Aktivierungsgrößen zurückgeführt werden. Mit großer Wahrscheinlichkeit kann jedoch die verhältnismäßig geringe Reaktivität von XII durch einen Entropieeffekt erklärt werden, während die kleinen Unterschiede zwischen XIV, XV (bzw. XVI) und XVII durch Enthalpieeffekte bedingt sein könnten. Eine weitere Interpretation wird dadurch erschwert, daß es sich bei XIX, XII und XV (bzw. XVI) wahrscheinlich um *cis-trans*-Gemische unbekannter Zusammensetzung handelt. Aus den Werten für XIV und XVII geht nämlich hervor:

Die *cis*-Form (Ölsäure) reagiert fast doppelt so schnell wie die *trans*-Form (Elaidinsäure) des gleichen symmetrisch disubstituierten Äthylens.

Unabhängig von den bestehenden Unsicherheiten bezüglich der genauen Struktur kann jedoch — auf Grund der sehr unterschiedlichen Werte für XII und XV — mit ziemlicher Sicherheit ausgesagt werden, daß Verzweigungen der Kohlenstoffkette in der Nähe der Doppelbindung die Reaktivität stark herabsetzen. Die Ursache dürfte wohl in der Hauptsache in einem Entropieeffekt zu sehen sein. Die relativ kleine Reaktivität von XIX deutet wieder einen hemmenden Einfluß der OH-Gruppe an.

4. *Sonderfälle*: Die gegenüber der Verbindung XIX festgestellte sehr große Zunahme der Reaktivität bei XX dürfte durch den dritten Substituenten an der Doppelbindung verursacht werden.

¹⁸⁾ Die von uns mit Sicherheit nachgewiesene große Änderung der Aktivierungsenthalpie infolge der Einführung eines zweiten Substituenten steht in Widerspruch zu der von ANANTAKRISHNAN⁴⁾ gemachten Aussage, daß die von INGOLD und Mitarbb. gemessenen relativen Geschwindigkeitskonstanten substituierter Äthylene unabhängig von der Temperatur sind. Die Temperaturunabhängigkeit relativer *RG*-Konstanten setzt aber Gleichheit der Aktivierungsenthalpiewerte voraus.

Erstaunlich hoch ist auch die bei XXII beobachtete erneute Zunahme der Reaktivität. Die Einführung eines vierten Substituenten erhöht die Geschwindigkeitskonstante mindestens um den Faktor Zehn. Auch dieses Ergebnis stellte für uns eine Überraschung dar, da von INGOLD und Mitarbb. bei der Einführung eines weiteren Substituenten nur eine ungefähre Änderung der relativen Geschwindigkeitskonstanten um den Faktor Zwei beobachtet wurde, während bei unseren Messungen die zusätzliche Einführung von drei Substituenten — Vergleich von XXII mit IV — eine Zunahme der relativen *RG*-Konstanten um mindestens drei Zehnerpotenzen zur Folge hatte.

Seiner Struktur nach ließe sich das Cyclohexen (XIII) in die 3. Gruppe einordnen. Dementsprechend besitzt es auch eine Reaktivität der gleichen Größenordnung wie XIV, XV (bzw. XVI) und XVII. Die gegenüber den Werten der 3. Gruppe größere Aktivierungsenthalpie wirkt sich im Betrag der *RG*-Konstanten nicht sehr stark aus, da die Entropie gleichzeitig positiver wird.

Da anzunehmen ist, daß es sich bei der unmeßbar großen Bromierungsgeschwindigkeit des 2,3-Dimethyl-butadiens (XXI) um eine 1,4-Addition handelt, können vorerst keine Vergleiche angestellt werden.

Zum Abschluß wäre noch zu erwähnen, daß auch die Bromierungsgeschwindigkeiten der Enolformen von Acetessigeste, Acetylaceton und Dimedon so groß sind, daß sie bei -25° und einer Arbeitskonzentration von $5 \cdot 10^{-6}$ Mol/l nicht einmal abgeschätzt werden können. Falls es sich bei der Bromierung von Enolen um eine Reaktion zweiter Ordnung handelt, könnte hieraus geschlossen werden, daß die *RG*-Konstante in diesem Falle mindestens die Größenordnung 10^7 besitzt. Auch durch Zusatz von Wasser zum Methanol — hierdurch wurde bei dem der Enolform von Acetylaceton ziemlich ähnlichen α,β -Mesityloxyd erreicht, daß die Bromierungsgeschwindigkeit praktisch Null wurde — blieb die Bromierungsgeschwindigkeit unmeßbar groß.

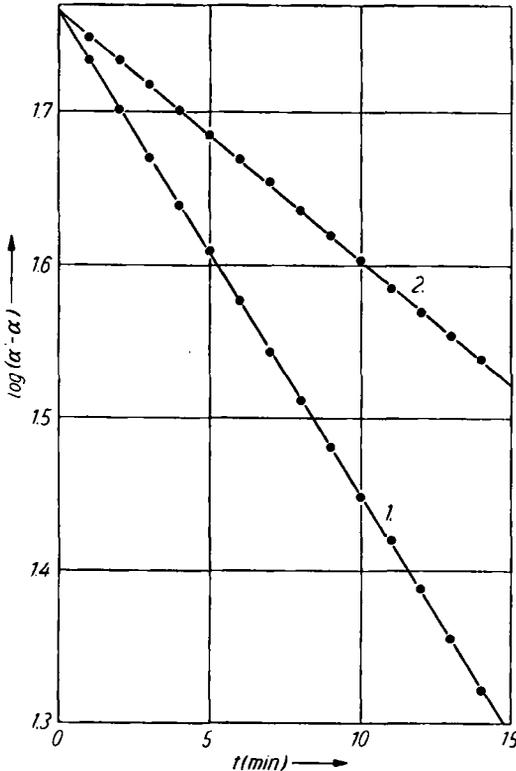
BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

*Meßanordnung*¹⁹⁾: Durch den Deckel des doppelwandigen Reaktionsgefäßes sind ein hochtouriger Rührer (2900 U/min), das Indikatorelektrodensystem (zwei in eine Doppelkapillare eingeschmolzene Platindrähte \varnothing 0,3 mm; Länge 1 cm) und das Elektrolyseelektrodensystem (mit Fritte verschlossenes Glasrohr, unter der Fritte im Reaktionsgefäß die aus „gewedeltem“ Pt-Draht hergestellte großflächige Anode, über der Fritte im Glasrohr die Pt-Draht-Kathode) in das Reaktionsgefäß eingeführt. An den Indikatorelektroden liegt über einen Widerstand von etwa 800 k Ω eine zwischen 2 und 20 Volt variable Gleichspannung *U* an. Weicht die Bromkonzentration im Reaktionsgefäß von einem durch Veränderung von *U* einstellbaren Sollwert (der Arbeitskonzentration) ab, so ändert sich die Potentialdifferenz zwischen den Elektroden *E* fast sprunghaft um einige 100 mV. Dieser Spannungssprung wird durch ein Röhrenvoltmeter stromlos gemessen. Die Ausgangsspannung des Röhrenvoltmeters wird erneut verstärkt und schaltet über ein Relais den Elektrolysestrom. Der Schaltpunkt (und damit auch die Arbeitskonzentration) kann durch Betätigung mehrerer Potentiometer innerhalb

¹⁹⁾ Bis auf die Stoppuhr wurden alle Apparaturen von uns für diesen Zweck hergestellt und zum Teil auch entwickelt.

gewisser Grenzen beliebig eingestellt werden. Der Elektrolysestrom ist elektronisch stabilisiert, so daß „normale“ Änderungen der Netzspannung und „normale“ Änderungen im Widerstand zwischen den Elektroden den Wert des Elektrolysestroms nicht merklich verändern (Stabilität besser als $\pm 0.1\%$). Für den Elektrolysestrom können verschiedene Werte (zwischen 10 und 300 mA) eingestellt werden. Das Relais, das den Elektrolysestrom schaltet, betätigt gleichzeitig eine Stoppuhr (Herstellerefirma: Jaquet, Basel; Genauigkeit: 0.02 sec).

Arbeitsweise: Man füllt 50 ccm $n/5$ methanol. NaBr in das Reaktionsgefäß ein und schaltet die Rührung in diesem und die Thermostatenumlaufpumpe ein. Nach Einstellung des Temperaturgleichgewichts (etwa 1 min) erzeugt man die gewünschte Bromkonzentration durch Vorgabe des Elektrolysestromes I_0 während der Zeit a_0 und stellt den Schaltpunkt auf diese Konzentration ein. Nach dem Einfüllen der zu untersuchenden Verbindung (durch direkte Zugabe einiger Mikrotropfen oder durch Einpipettieren einer methanolischen Lösung) schaltet man die Elektrolysestromsteuerung ein. Der eingestellte Elektrolysestrom beginnt stoßweise zu fließen, die elektrisch gesteuerte Stoppuhr springt vorwärts. Nun liest man die Stromflußzeit α in möglichst gleichen Zeitintervallen als Funktion der Zeit t ab. (Die Strom-



Abbild. 2
 $\log(\alpha' - \alpha)$ als Funktion
 der Zeit für zwei
 verschiedene Brom-
 Arbeitskonzentrationen X
 bei der Addition von Brom
 an Hexen-(1)
 in Methanol bei 25°C.

1. $X = 3.62 \cdot 10^{-5} \text{ Mol/l}$
 $k'' = 0.0316 \text{ min}^{-1}$
 $k' = 0.0726 \text{ min}^{-1}$
 $k = 2010 \text{ l/Mol} \cdot \text{min}$
2. $X = 1.81 \cdot 10^{-5} \text{ Mol/l}$
 $k'' = 0.0162 \text{ min}^{-1}$
 $k' = 0.0372 \text{ min}^{-1}$
 $k = 2040 \text{ l/Mol} \cdot \text{min}$

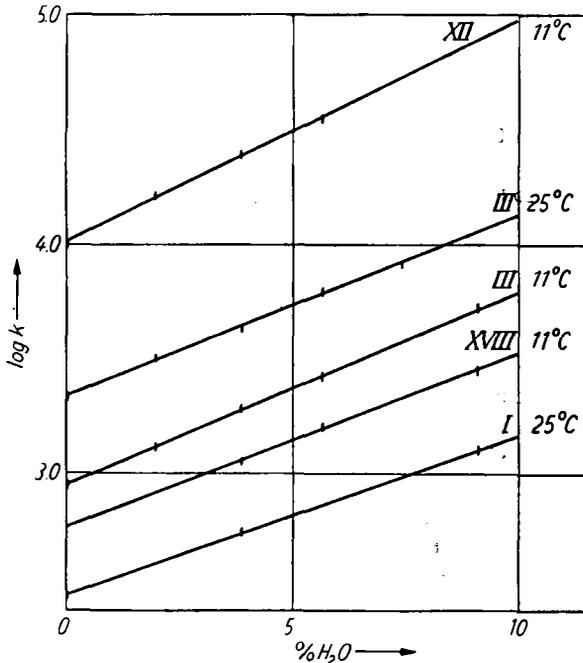
impulse werden mit Fortschreiten der Reaktion immer kürzer und erfolgen in immer längeren Abständen. Die durch den intermittierenden Betrieb bedingten Abweichungen der Bromkonzentration vom Sollwert sind bei Arbeitskonzentrationen größer als $2 \cdot 10^{-5} \text{ Mol/l}$ ohne Bedeutung. Bei noch kleineren Arbeitskonzentrationen wird aber die intermittierende Rege-

lung unbrauchbar, so daß die Meßgenauigkeit bei RG -Konstanten $> 10^5$ stark absinkt.) Die Messung kann abgebrochen werden, wenn die Stromimpulse nur noch in großen Zeitabständen erfolgen.

Beispiel einer Messung: In Abbild. 2 ist $\log(\alpha' - \alpha)$ als Funktion der Zeit für zwei verschiedene Arbeitskonzentrationen aufgetragen. Der gesuchte Anstieg läßt sich mit sehr großer Genauigkeit bestimmen, da die Meßpunkte nur unwesentlich von der Geraden abweichen. Die Übereinstimmung zwischen den RG -Konstanten ist ausgezeichnet, obwohl die Brom-Arbeitskonzentration im 1. Fall doppelt so groß war wie im 2. Fall.

Einfluß der Wasserkonzentration auf die Bromierungsgeschwindigkeit: Die Ergebnisse der Untersuchungen über den Einfluß der Wasserkonzentration im Methanol sind in Abbild. 3 zusammengefaßt.

Abbild. 3
Abhängigkeit der
Bromierungs-
geschwindigkeit
von Allylalkohol (I),
Undecen-(1)-al-(11) (III),
2,6-Dimethyl-
hepten-(3) (XII) und
 β,γ -Mesityloxyd (XVIII)
vom Wassergehalt
des Methanols;
 $k = RG$ -Konstante
2. Ordnung
in $l/Mol \cdot min$



Zusammenfassung aller Meßwerte: In der nachfolgenden Tab. 3 sind alle Meßwerte, die zur Ermittlung der in Tab. 1 und Tab. 2 angegebenen Größen herangezogen wurden, angeführt. Um den Gang der Rechnung zu vereinfachen, wurde die durch den Unterschied zwischen Raum- und Meßtemperatur (die methanol. Bromidlösung wurde bei Raumtemperatur einpipettiert) bedingte Volumenänderung nicht sofort bei Errechnung der Arbeitskonzentration berücksichtigt, sondern die erforderliche Korrektur wurde erst auf die endgültige RG -Konstante angewendet. Wie sich leicht zeigen läßt¹⁾, ist die tatsächliche RG -Konstante k_r bei der Meßtemperatur T : $k_r = k(1 + \gamma)$ mit $\gamma = 1.2 \cdot 10^{-3} \cdot (T - 20)$. Wurden Abweichungen vom „normalen“ Ablauf der Kinetik – z. B. kein linearer Verlauf von $\log(\alpha' - \alpha) = f(t)$, keine Proportionalität zwischen RG und Bromkonzentration, zu hoher oder zu geringer Bromverbrauch nach Beendigung der Reaktion – festgestellt, so wird dies, mit Angabe der möglichen Ursachen, im Anschluß an Tab. 3 mitgeteilt.

Tab. 3. Geschwindigkeit der Bromaddition an die C=C-Doppelbindung in Methanol in Abhängigkeit von Temperatur, Bromkonzentration und Konstitution.

T = Reaktionstemperatur in Grad Celsius; X = Während der Reaktion konstante Bromkonzentration in Mol/l; k = Aus der gemessenen RG -Konstanten erster Ordnung und X errechnete RG -Konstante zweiter Ordnung in l/Mol·min; \bar{k}_r = korrigierter Mittelwert von k .

Verbind.	T	$X \cdot 10^5$	$k \cdot 10^{-4}$	$\log \bar{k}_r$	Verbind.	T	$X \cdot 10^5$	$k \cdot 10^{-4}$	$\log \bar{k}_r$	
I	35.0	5.45	0.0503	2.709	XII	1.0	5.45	0.490	3.680	
	25.0	7.28	0.0284	2.465		1.0	2.72	0.490		
	25.0	9.10	0.0294			-12.0	2.72	0.222	3.323	
	0.0	9.07	0.0053	1.714		-12.0	5.45	0.215		
II	34.4	2.72	0.360	3.564	XIII	25.0	1.51	4.67	4.666	
	25.0	3.05	0.212	3.327		25.0	0.91	4.56		
	25.0	1.82	0.215			11.5	1.23	2.24	4.340	
	25.0	3.70	0.207			11.5	1.63	2.12		
	11.5	3.63	0.0905	2.949		11.5	1.41	2.32		
	11.5	5.45	0.0895			11.5	1.23	2.16		
	0.0	7.26	0.038	2.580		1.0	2.72	1.21	4.076	
	0.0	3.63	0.040			1.0	1.82	1.24		
III	35.0	2.72	0.384	3.592	-10.0	2.03	0.64	3.769		
	25.0	1.99	0.212	3.333	-10.0	3.53	0.58			
	25.0	3.63	0.217		-12.0	3.63	0.543	3.723		
	25.0	3.63	0.214		-12.0	2.72	0.560			
	11.5	5.45	0.089	2.944	XIV	15.0	1.51	3.29	4.515	
IV	25.0	3.63	0.200	3.310		15.0	1.21	3.27		
	25.0	1.81	0.205			15.0	1.82	3.35		
	15.0	5.45	0.109	3.034		0.0	1.82	1.47	4.157	
	0.0	7.26	0.0358	2.546		0.0	2.72	1.47		
	0.0	5.45	0.0363		-15.0	2.72	0.618	3.771		
V	25.0	2.69	0.214	3.333	-15.0	1.82	0.614			
	15.0	2.72	0.108	3.032	XV bzw. XVI	15.0	1.21	4.60	4.660	
VI	25.0	3.63	0.232	3.368		1.0	1.82	2.30	4.357	
	25.0	3.63	0.226	3.357	XVI	1.0	2.72	2.36		
VII	25.0	3.63	0.232	3.368	-12.0	2.72	1.085	4.016		
VIII	25.0	3.63	0.217	3.339	-12.0	1.82	1.080			
IX	25.0	3.63	0.221	3.347	XVII	15.0	1.24	5.40	4.739	
	25.0	3.63	0.221	3.347		15.0	1.54	5.44		
XI	35.0	2.42	0.918	3.971		15.0	1.51	5.61		
	25.0	1.81	0.52	3.719		15.0	1.51	5.57		
	25.0	3.63	0.52			15.0	1.51	5.56		
	15.0	2.87	0.274	3.445	-15.0	2.72	1.09	4.023		
	15.0	4.24	0.288		-15.0	1.82	1.11			
XII	15.0	3.63	0.281		0.0	1.82	2.73	4.426		
	1.0	5.45	0.107	3.019	XVIII	keine Werte unter Normalbedingungen; in Tab. 2 angegebener Wert durch Extrapolation aus Abbild. 3 ermittelt				
	-12.0	5.45	0.0342	2.531		XIX	25.0	3.07	0.36	3.555
	-12.0	9.09	0.0354				25.0	1.60	0.34	
	-12.0	9.09	0.0367				25.0	1.60	0.37	
XII	25.0	1.56	1.53	4.207		XX	-10.0	0.98	6.5	4.796
	25.0	3.01	1.60		-18.0		1.47	3.6	4.452	
	25.0	2.41	1.66		-18.0		1.6	3.7		
	15.0	1.81	1.03	4.001						
	15.0	3.63	1.00							

Zu V: Ursprünglich lag ein Gemisch von n-Heptenen vor. Die Kinetik dieses Produktes verlief nicht normal, d. h. $\log(\alpha' - \alpha) = f(t)$ war stark gekrümmt. Erst gegen Ende der Reaktion ging die Kurve in eine Gerade über, deren Anstieg mit den entsprechenden Werten für die Stoffe II und III identisch war. Nach Destillation mit einer Hochleistungskolonnen (100 theoret. Böden) ergab die Bromierung der dritten Fraktion (Sdp.₇₃₅ 93.5–93.8°) einen befriedigenden Verlauf der Kinetik. Sowohl der Wert der gefundenen Geschwindigkeitskonstanten als auch der Siedepunkt lassen es als sicher erscheinen, daß die 3. Fraktion zum weitaus größten Teil aus Hepten-(1) bestand.

Zu XI: Bekanntlich enthält das handelsübliche Produkt etwa 20% „mittelständiges“ und 80% „endständiges“ Diisobutylen. Der erste Teil der Bromierung (20%) verlief deshalb unmeßbar schnell. Zur Auswertung wurde der letzte Teil der Reaktion benützt, für den $\log(\alpha' - \alpha) = f(t)$ eine gute Gerade ergab.

Zu XII: Laut Katalog handelt es sich bei dieser Substanz um ein Gemisch von *cis*- und *trans*-Isomeren. Damit in Einklang steht der ganz schwach gekrümmte Verlauf von $\log(\alpha' - \alpha) = f(t)$. Zur Auswertung wurde der Anfang der Kurve herangezogen. Die angegebenen Werte gelten wahrscheinlich für die schneller reagierende *cis*-Form.

Zu XV bzw. XVI: 10. Fraktion der bei V erwähnten Destillation (Sdp.₇₃₅ 96.5–96.7°), $\log(\alpha' - \alpha) = f(t)$ leicht gekrümmt. Es handelt sich also um ein Gemisch mehrerer Isomeren mit annähernd gleicher Bromierungsgeschwindigkeit.

Zu XVII: Das laut Katalog 99-proz. Produkt enthielt etwa 20% gesättigte Bestandteile (durch Titration bestimmt). Daß der zu kleine Bromverbrauch nicht auf das eventuelle Vorliegen einer reversiblen Reaktion zurückzuführen ist, wurde folgendermaßen bewiesen: Durchführung einer Titration bei einer Arbeitskonzentration von 10^{-5} Mol/l; wenn die Reaktionsgeschwindigkeit Null geworden ist, Erhöhung der Arbeitskonzentration auf $5 \cdot 10^{-5}$; falls die Reaktion reversibel verlaufen würde, müßte ein merklicher Bromverbrauch einsetzen; dies trifft aber nicht zu, d. h., die Reaktion verläuft praktisch irreversibel.

Zu XVIII: Das vorliegende Isomergemisch (durch Messung der UV-Absorption war ein hoher Prozentsatz an α,β -Mesityloxyd nachgewiesen worden) wurde in einer Kolonne (80 theoret. Böden) destilliert. Die erste Fraktion enthielt 90% des endständigen Isomeren. Es wurden nur Messungen bei höherem Wassergehalt vorgenommen. Der zur Diskussion herangezogene Wert ist aus Abbild. 3 extrapoliert.

Zu XIX: Es stand nur sehr wenig zur Verfügung. Deshalb konnten keine Aktivierungsgrößen bestimmt werden. Die zur Diskussion benutzte Geschwindigkeitskonstante wurde aus dem für 25° gemessenen Wert unter Annahme einer Aktivierungsenthalpie von 10000 cal errechnet.

Zu XX: Die Bromierung verläuft so schnell, daß sie nur bei tiefen Temperaturen genau gemessen werden kann. Der für +15° angegebene Wert ist extrapoliert.

Zu XXI und XXII: Es wurden auch noch Dimethylbutadiene und Dimethylbuten untersucht. Doch erfolgte bei diesen Substanzen die Bromierung auch bei tiefen Temperaturen so schnell, daß eine Messung der Geschwindigkeitskonstanten nicht durchführbar war. Da Werte für k bis zu 10^6 l/Mol·min noch abgeschätzt werden können, ist also sicher in beiden Fällen $k > 10^6$.

Fehlerbetrachtung: Wie aus Tab. 3 hervorgeht, unterscheiden sich die für die *RG*-Konstanten bei einer Meßtemperatur gefundenen Werte höchstens um 10%. Auf Grund der großen Versuchszahl ist es sehr wahrscheinlich, daß diese maximale Differenz mit dem Größtfehlerintervall identisch ist. Da den für 15° C mitgeteilten *RG*-Konstanten eine doppelte Mittelwertbildung zu Grunde liegt – Mittelwert aus verschiedenen Messungen bei gleicher Temperatur und Berücksichtigung der Meßwerte bei anderen Temperaturen mit Hilfe von Abbild. 1 –, ist es wohl berechtigt, anzunehmen, daß: $\delta k/k < \pm 5\%$. Für die Freie Aktivierungsenthalpie ergibt sich dann: $\delta \Delta G^\ddagger < \pm 30$ cal/Mol. Die in Tab. 1 für $\delta \Delta H^\ddagger$ angegebenen Werte wurden durch das Einzeichnen der „Grenzgeraden“ in Abbild. 1 bestimmt. Die in Tab. 1 für $\delta \Delta S^\ddagger$ mitgeteilten Werte wurden mit Hilfe von $\delta \Delta G^\ddagger$ und $\delta \Delta H^\ddagger$ berechnet. Die in Tab. 2 angegebenen Fehlerintervalle stellen abgerundete Mittelwerte dar.