

FRIEDRICH ASINGER, BERNHARD FELL, GUIDO STEFFAN¹⁾
und GEORG HADIK²⁾

Über die relativen Reaktivitäten der Doppelbindung
in stellungs- und konfigurationsisomeren höhermolekularen n-Olefinen, II³⁾

**Die Bromierung und Hydrobromierung der stellungs-
und konfigurationsisomeren n-Undecene**

Aus dem Institut für Technische Chemie der Technischen Hochschule Aachen
(Eingegangen am 12. Dezember 1963)

Unter vergleichbaren Bedingungen wurden alle theoretisch möglichen n-Undecene bromiert bzw. hydrobromiert. Bei den *cis*- und *trans*-n-Undecenen besitzen alternierend jeweils die 3- und 5-Isomeren größere Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten als die 2- und 4-Isomeren.

Im Rahmen systematischer Untersuchungen über den Zusammenhang zwischen Reaktivität und Doppelbindungslage sowie geometrischer Konfiguration bei höhermolekularen n-Olefinen studierten wir am Beispiel sämtlicher theoretisch möglicher n-Undecene die Bromaddition und die heterolytische Bromwasserstoffaddition.

Die Bromaddition an die olefinische Doppelbindung ist seit ihrer Entdeckung durch die holländischen Chemiker DEIMAN, BONDT, VAN TROOSTWYK und LAUWERENBURG⁴⁾ außerordentlich häufig untersucht worden⁵⁾. WALISCH⁶⁾ hat bereits darauf hingewiesen, daß ein großer Teil der kinetischen Untersuchungen wegen ihrer nicht reproduzierbaren Ergebnisse wertlos ist. Vor allem bei der sehr schnell verlaufenden Umsetzung der unsubstituierten Olefine mit Brom in polaren Lösungsmitteln war nur eine grobe Untersuchung der Reaktionskinetik möglich. In unpolaren Lösungsmitteln läuft die Reaktion zwar erheblich langsamer und damit besser meßbar ab, doch werden hier keine reproduzierbaren Ergebnisse erhalten. Reproduzierbare Werte der zu erwartenden Geschwindigkeitskonstanten bei der Bromaddition an einfache Olefine erhielt erstmals WALISCH⁶⁾ mit Hilfe eines von ihm entwickelten, nach dem Prinzip der Spannungspolarimetrie arbeitenden, sog. „Titrvit“, der mit einem Stromstabilisator kombiniert ist. WALISCH⁶⁻⁸⁾ bestimmte die Geschwindigkeitskonstanten mit großer Genauigkeit und berechnete hieraus die Aktivierungsgrößen der Reaktionen. Systematische Untersuchungen der Abhängigkeit der Reaktionsfähigkeit der Doppelbindung in höhermolekularen n-Olefinen von der Lage und geometrischen Konfiguration liegen bisher nicht vor.

1) Teil der Dissertat. G. STEFFAN, Techn. Hochschule Aachen 1963.

2) Teil der Dissertat. G. HADIK, Techn. Hochschule Aachen 1963.

3) I. Mittel.: F. ASINGER, B. FELL und G. STEFFAN, Chem. Ber. **97**, 1555 [1964], vorstehend.

4) Crelle Annalen **2**, 200 [1795].

5) vgl. z. B. S. V. ANANTAKRISHNAN und R. VENKATARAMAN, Chem. Reviews **33**, 27 [1943]; G. WILLIAMS, Trans. Faraday Soc. **37**, 749 [1941]; P. B. D. DE LA MARE, Quart. Rev. (chem. Soc., London) **3**, 126 [1949].

6) W. WALISCH, Dissertat., Univ. Saarbrücken 1956.

7) W. WALISCH und J. E. DUBOIS, Chem. Ber. **92**, 1028 [1959].

8) W. WALISCH, Ann. Univ. Saraviensis **7**, 289 [1958].

Wir konnten mit der von WALISCH beschriebenen und nur geringfügig modifizierten Apparatur die Geschwindigkeitskonstanten der Bromaddition an die n-Undecen-Isomeren sowie an die *trans*-n-Octene mit einem Fehler von ± 3 bis 10% — je nach der Größe des Wertes — ermitteln. In Tab. 1 sind die bei verschiedenen Temperaturen erhaltenen Konstanten und die Aktivierungsgrößen (für 0°) zusammengefaßt.

Die Ergebnisse zeigen, daß die *trans*-n-Undecene 30–50mal schneller reagieren als das n-Undecen-(1). Die *cis*-n-Undecene wiederum reagieren ungefähr doppelt so schnell wie die *trans*-n-Undecene. Besonders auffällig ist das Alternieren der Geschwindigkeitskonstanten: Das 3-Isomere reagiert schneller als das 2-Isomere und das 5-Isomere schneller als das 4-Isomere. Vor allem das 3-Isomere nimmt eine Spitzenstellung ein. Bei der Bromierung der drei *trans*-n-Octene*) zeigt sich dieselbe Erscheinung. Die Hydrobromierung der n-Undecene, über die unten berichtet wird, zeigt z. T. ebenfalls unverkennbar dieses Alternieren der Geschwindigkeitskonstanten.

Die Addition von Bromwasserstoff an die olefinische Doppelbindung kann nach einem homolytischen oder heterolytischen Mechanismus erfolgen. Wir untersuchten unter streng vergleichbaren Bedingungen die heterolytische Addition an die n-Undecene.

Wegen der undefinierten Reaktionsordnung der Bromwasserstoffaddition an Olefine werden in der Literatur nur relative Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten angegeben, wie man sie z. B. durch Vergleich der prozentualen Umsätze in Gemischen verschiedener Olefine erhält^{9–15}). Eine systematische Untersuchung der Bromwasserstoffaddition an alle theoretisch möglichen Stellungs- und *cis-trans*-Isomeren eines höhermolekularen n-Olefins wurde bisher nicht durchgeführt.

Als Reaktionsmedium für die Hydrobromierung wählten wir Nitrobenzol. Durch Hydrochinonzusatz sowie Ausschluß von Luft und Licht sicherten wir den heterolytischen Ablauf der Addition. Aus den genannten Gründen verzichteten wir darauf, Absolutwerte für die Geschwindigkeitskonstanten zu ermitteln. In Tab. 2 sind die relativen Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten, bezogen auf den Wert des am langsamsten reagierenden *trans*-n-Undecens-(5), zusammengefaßt.

Bemerkenswertestes Ergebnis ist auch hier wiederum die ausgezeichnete Stellung der 3-Isomeren. Das *cis*-n-Undecen-(3) reagiert sogar noch schneller als das sonst am schnellsten reagierende n-Undecen-(1). Bei den 5-Isomeren ist allerdings der alternierende Effekt nicht mehr zu bemerken.

*) Diese wurden von Dipl.-Chem. K. THEIN, Dr. G. SAMOW und Dr. R. JANSSEN in unserem Institut synthetisiert.

9) M. S. KHARASCH und F. R. MAYO, J. Amer. chem. Soc. **55**, 2468 [1933].

10) M. S. KHARASCH und J. A. HINCKLY JR., J. Amer. chem. Soc. **56**, 1212 [1934].

11) S. F. O'CONNOR, L. H. BALDINGER, R. R. VOGT und G. F. HENNION, J. Amer. chem. Soc. **61**, 1454 [1939].

12) G. F. HENNION und C. F. IRWIN, J. Amer. chem. Soc. **63**, 860 [1941].

13) M. S. KHARASCH und C. W. HANNUM, J. Amer. chem. Soc. **56**, 712 [1934].

14) M. S. KHARASCH, C. WALLING und F. R. MAYO, J. Amer. chem. Soc. **61**, 1559 [1939].

15) M. S. KHARASCH, J. A. HINCKLY JR. und M. M. GLADSTONE, J. Amer. chem. Soc. **56**, 1642 [1934].

Tab. 1. Geschwindigkeitskonstanten und Aktivierungsgrößen (für 0°) der Bromaddition an die n-Undecene und trans-n-Octene

Verbindung	k_{r10} (//Mol·min)	k_{r10} (//Mol·min)	k_{r-20} (//Mol·min)	ΔG_0^+ (cal/Mol)	ΔH_0^+ (cal/Mol)	ΔS_0^+ (cal/Mol·Grad)
n-Undecen-(1)	1 500	342	64.1	14980	11 000	-14.6
trans-n-Undecen-(2)	44 200	13 870	3 140	12 980	9 110	-14.2
trans-n-Undecen-(3)	66 500	19 500	4 960	12 800	8 940	-14.1
trans-n-Undecen-(4)	41 800	13 030	3 190	13 000	8 990	-14.7
trans-n-Undecen-(5)	47 800	14 260	3 690	12 960	8 890	-14.9
cis-n-Undecen-(2)	71 200	23 150	5 870	12 700	8 650	-14.8
cis-n-Undecen-(3)	112 000	36 600	9 920	12 450	8 370	-14.9
cis-n-Undecen-(4)	72 800	24 550	7 110	12 670	8 020	-17.0
cis-n-Undecen-(5)	81 200	24 850	7 320	12 660	8 090	-16.7
trans-n-Octen-(2)	43 100	14 060	3 240	12 970	8 980	-14.6
trans-n-Octen-(3)	62 500	20 300	5 360	12 770	8 480	-15.7
trans-n-Octen-(4)	34 500	12 000	2 950	13 060	8 530	-16.6

Tab. 2. Relative Reaktionsgeschwindigkeiten der Bromwasserstoffaddition an die n-Undecene (*trans*-n-Undecen-(5) = 1)

Verbindung	k_{rel20°	k_{rel36°	50-proz. Umsatz nach t Min. bei 20°	bei 36°
n-Undecen-(1)	2.40	2.34	122	86
<i>trans</i> -n-Undecen-(2)	1.08	1.09	268	184
<i>trans</i> -n-Undecen-(3)	1.38	1.36	212	148
<i>trans</i> -n-Undecen-(4)	1.21	1.18	241	170
<i>trans</i> -n-Undecen-(5)	1.00	1.00	292	201
<i>cis</i> -n-Undecen-(2)	1.74	1.72	168	116
<i>cis</i> -n-Undecen-(3)	7.10	6.92	38	29
<i>cis</i> -n-Undecen-(4)	1.97	1.82	148	110
<i>cis</i> -n-Undecen-(5)	1.33	1.31	210	153

Über einen alternierenden Effekt, ähnlich dem von uns in der isologen Reihe der n-Undecene gefundenen, sind in der Literatur in anderem Zusammenhang Hinweise zu finden. Bei der Zersetzung von alkylsubstituierten Azonitrilen reagieren nach C. G. OVERBERGER und Mitarbb.¹⁶⁾ die Äthyl- und Butyl-Verbindungen langsamer als die übrigen. Bei der Addition von Methylradikalen an 1-Olefine reagieren Buten-(1) und n-Hexen-(1) schneller als Propen und n-Penten-(1)¹⁷⁾. Die Reaktionswärme bei der Hydrierung von Buten-(1) ist größer als die von Propen und auch von n-Hepten-(1)¹⁸⁾. Die Dipolmomente der homologen 1-Olefine vom Propen bis zum n-Dodecen-(1) alternieren so, daß die geradzahligten Olefine ein kleineres Dipolmoment haben als die ungeradzahligten¹⁹⁾.

Die Ergebnisse der Bromierungs- und Hydrobromierungsversuche an den n-Undecenen lassen erkennen, daß die π -Elektronen einer olefinischen Doppelbindung durch geradzahlige n-Alkylgruppen stärker gelockert, d. h. aktiviert werden als durch ungeradzahlige²⁰⁾. Es fällt hier natürlich nur der Einfluß der kürzerkettigen Alkylgruppen ins Gewicht. Dieselbe Beobachtung konnte auch bei der Hydrierung der n-Undecene mit Hydrazin sowie bei der Epoxydierung mit Benzopersäure, über die in der folgenden Arbeit berichtet werden soll, gemacht werden.

Dem LANDESAMT FÜR FORSCHUNG BEIM MINISTERPRÄSIDENTEN DES LANDES NORDRHEIN-WESTFALEN danken wir für die Finanzierung dieser Arbeit.

Dem VERBAND DER CHEMISCHEN INDUSTRIE danken wir für die Spende von Chemikalien.

¹⁶⁾ C. G. OVERBERGER, M. T. O'SHAUGHNESSY und H. SHALIT, J. Amer. chem. Soc. **71**, 2661 [1949].

¹⁷⁾ R. J. CVETANOVIC, J. chem. Physics **30**, 19 [1959].

¹⁸⁾ vgl. H. A. STAAB, Einführung in die theoretische organische Chemie, 1. Auflage, S. 176, Verlag Chemie, Weinheim 1959.

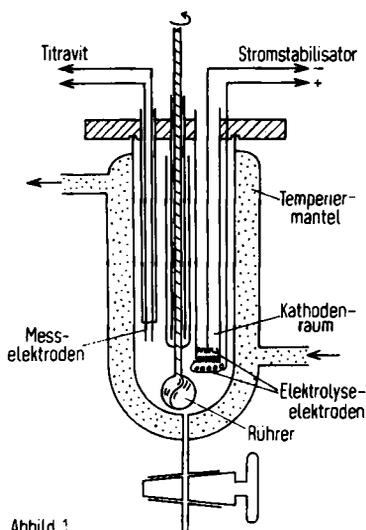
¹⁹⁾ G. GEISELER und E. PILZ, Chem. Ber. **95**, 96 [1962].

²⁰⁾ vgl. die Berechnungen von S. SATO und R. J. CVETANOVIC, J. Amer. chem. Soc. **81**, 3223 [1959], und K. TUKUI, T. YONEZAWA, H. SHINGER und C. NAGATA, J. chem. Physics **20**, 722 [1952]; **21**, 174 [1953] und **22**, 1433 [1954].

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

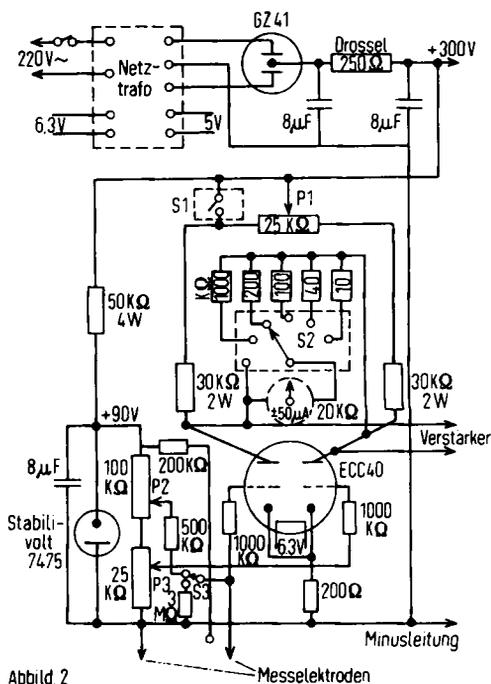
Ausgangsmaterial: Als Olefine standen die in der 1. Mitteilung³⁾ beschriebenen n-Undecene zur Verfügung. Von ähnlicher Reinheit wie die n-Undecene waren die bei den Bromierungsversuchen verwendeten trans-n-Octene.

Bromaddition an die n-Undecene: Die Reaktion wird in der geringfügig modifizierten Apparatur von W. WALISCH^{6,8)} durchgeführt. Als Motor für das notwendige starke Rühren im Reaktionsgefäß (vgl. Abbild. 1) wird ein kleiner 40-Watt-Motor mit 3000 U/Min. gewählt. Die Rührwelle besitzt eine Schutzglocke, die das Eindringen der Reaktionslösung in das Lager der Welle verhindert. Die Kathode des Elektrolysensystems wird aus einem Platindraht angefertigt, der in Form einer kleinen Rechteckkurve gebogen und dann so zu einer lockeren Spirale aufgewickelt wird, daß die Rechteckflächen senkrecht auf der Kathodenfritte stehen. Bei dieser Anordnung können die bei Stromfluß entstehenden Wasserstoffbläschen ungehindert nach oben entweichen. Bei Verwendung einer eng gewickelten und flach auf der Kathodenfritte aufliegenden Spirale aus glattem Platindraht können sich gelegentlich die Wasserstoffbläschen zu einer größeren Blase vereinigen, die dann den Stromfluß unterbricht.



Abbild. 1

Abbild. 1. Reaktionsgefäß der Bromierungsapparatur



Abbild. 2

Abbild. 2. Schaltplan des Titravitt nach WALISCH

Die Durchführung der Bromaddition und die Auswertung der Meßergebnisse geschieht wie von W. WALISCH^{6,8)} beschrieben. Die Abbild. 2 zeigt den Schaltplan des „Titravitt“ nach WALISCH. Bezüglich des übrigen Aufbaus der Apparatur vergleiche die Dissertat. W. WALISCH⁶⁾.

Hydrobromierung der n-Undecene: Von allen Olefinen werden 0.48 m Lösungen in Nitrobenzol, das 0.2 g/l Hydrochinon enthält, hergestellt. Durch Einleiten von Bromwasserstoff in 500 ccm Nitrobenzol mit gleicher Hydrochinonkonzentration wird eine ca. 0.3 m HBr-Lösung frisch bereitet. Die Lösungen werden auf die gewählte Temperatur gebracht und unter Argon in einem dunklen Reaktionsgefäß je 25 ccm der 0.48 m n-Undecen-Lösung mit 50 ccm der Bromwasserstofflösung versetzt. Die Reaktionsgefäße werden dicht verschlossen. Die nach bestimmten Zeiten entnommenen 10-ccm-Proben werden zu 25 ccm n_{10} NaOH gegeben und die Reaktion durch kräftiges Schütteln des verschlossenen Gefäßes unterbrochen. Der Umsatz wird durch Zurücktitrieren der Natronlauge mit n_{10} HCl gegen Methylrot bestimmt. Der beim Öffnen des Reaktionsgefäßes zur Probenahme entweichende Bromwasserstoff wird in Blindversuchen bestimmt und berücksichtigt. Unter den eingehaltenen Bedingungen bleibt der Bromwasserstoffverlust unter 5%.
