

HORST ELIAS, OTHMAR CHRIST und ELKE ROSENBAUM

**Kinetik des homogenen Isotopenaustausches
zwischen stellungsisomeren Hexylhalogeniden
und Halogenid-Ionen in Dimethylsulfoxid**

Aus dem Eduard-Zintl-Institut der Technischen Hochschule Darmstadt,
Lehrstuhl für Kernchemie

(Eingegangen am 18. Dezember 1964)

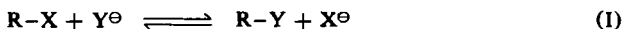
Die Kinetik des homogenen Isotopenaustausches zwischen ^{36}Cl -markiertem 1-Chlor- (I), 2-Chlor- (II) bzw. 3-Chlor-hexan (III) und Chlorid-Ionen sowie zwischen ^{82}Br -markiertem 1-Brom- (IV), 2-Brom- (V) bzw. 3-Brom-hexan (VI) und Bromid-Ionen wurde in Dimethylsulfoxid (DMSO) zwischen 20 und 105° untersucht. Die Geschwindigkeitskonstanten der bimolekular verlaufenden Isotopenaustauschreaktionen stehen bei 25° im Verhältnis

$$k_{\text{I}} : k_{\text{II}} : k_{\text{III}} = 28.4 : 1 : 0.87$$

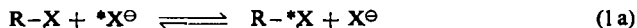
$$k_{\text{IV}} : k_{\text{V}} : k_{\text{VI}} = 22.7 : 1 : 1.30$$

Die auf kinetischem Wege bestimmte Dissoziationskonstante von Lithiumchlorid in DMSO beträgt $K = 2.4 \cdot 10^{-2}$ Mol/Liter. Die Abhängigkeit der Geschwindigkeit des Isotopenaustausches vom Wassergehalt des DMSO wurde gemessen.

Durch Messung von homogenen Austauschreaktionen zwischen organischen Halogeniden RX und Halogenid-Ionen Y^\ominus nach dem Schema



können Aussagen über die Kinetik von Ionen-Dipol-Reaktionen und über die Reaktionsfähigkeit organischer Halogenide gewonnen werden. Die Einfachheit und Übersichtlichkeit solcher Substitutionsreaktionen wird wesentlich erhöht, wenn man anstelle von Y^\ominus isotope Halogenid-Ionen $^*\text{X}^\ominus$ einsetzt,



da sich die chemische Zusammensetzung des Systems während der Reaktion nicht verändert. Der Übergangszustand besitzt ein sehr hohes Maß an Symmetrie, weil eintretender und austretender Substituent praktisch identisch sind (die auftretenden Isotopie-Effekte sind im allgemeinen vernachlässigbar klein).

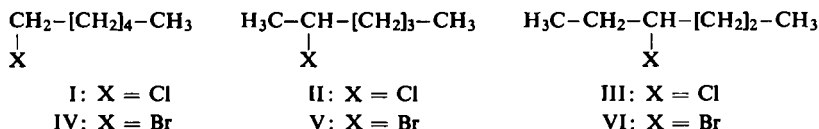
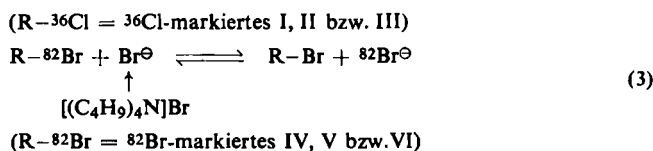
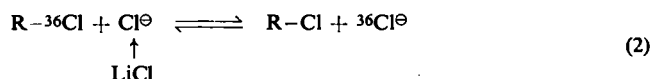
Die Geschwindigkeit und die Temperaturabhängigkeit des Isotopenaustausches werden durch den organischen Rest R, durch das Halogen X und durch das Lösungsmittel bestimmt. Nebenreaktionen der organischen Halogenide RX (z. B. Abspaltung von Halogenwasserstoff während des Isotopenaustausches) können die Ergebnisse leicht verfälschen und müssen daher untersucht und berücksichtigt werden. Da die Halogenid-Ionen X^\ominus in Form von Salzen eingesetzt werden, die je nach Lösungsmittel mehr oder weniger vollständig dissoziieren, ist es darüberhinaus notwendig, die Dissoziationskonstanten der Salze zu ermitteln.

Bei Isotopenaustauschreaktionen gemäß Gl. (1a) sind meist spezielle Einzelfragen untersucht worden¹⁾; die Ergebnisse sind jedoch aufgrund der unterschiedlichen Reaktionsbedin-

¹⁾ Siehe Literaturübersicht bis 1955 bei P. B. D. DE LA MARE, J. chem. Soc. [London] 1955, 3169.

ungen nicht direkt vergleichbar. DE LA MARE und Mitarbb.²⁾ haben systematisch den Halogenaustausch zwischen Alkylhalogeniden und Alkalihalogeniden in Aceton gemessen. Ebenso haben S. F. VAN STRATTEN, R. V. V. NICKOLLS und C. A. WINKLER³⁾ unter konstanten Reaktionsbedingungen die kinetischen Daten des Isotopenaustausches zwischen verschiedenen Cycloalkyljodiden und Natriumjodid bestimmt. In beiden Arbeiten wurden die unvollständige Dissoziation der verwendeten Salze und das Auftreten von Nebenreaktionen nicht berücksichtigt bzw. nicht näher untersucht.

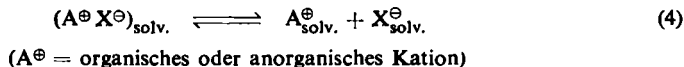
In der vorliegenden Arbeit wurde durch Messung des Isotopenaustausches untersucht, welchen Einfluß die Stellung des reagierenden Halogens in unverzweigten Alkylhalogeniden auf die Reaktionsfähigkeit ausübt. Dazu wurde die Kinetik der folgenden Reaktionen bestimmt und verglichen:



Alle Messungen wurden in dem aprotischen Lösungsmittel Dimethylsulfoxid durchgeführt, dessen Vorteile als Solvens für Finkelstein-Reaktionen bereits beschrieben wurden⁴⁾.

1. BESTIMMUNG DER DISSOZIATIONSKONSTANTEN VON TETRABUTYLAMMONIUMBROMID (TBAB) UND LITHIUMCHLORID IN DIMETHYLSULFOXID (DMSO)

Die Halogenid-Ionen X^{\ominus} in Gl. (1a) werden in Form von gelösten Salzen eingesetzt. Es besteht folgendes Gleichgewicht zwischen solvatisierten Ionenpaaren und freien solvatisierten Ionen:



Grundsätzlich kann der Isotopenaustausch nach Gl. (1a) sowohl mit den freien Halogenid-Ionen als auch mit den Ionenpaaren erfolgen. Es wurde jedoch von verschiedenen Autoren gezeigt⁵⁾, daß die freien Halogenid-Ionen aufgrund ihrer größeren

²⁾ P. B. D. DE LA MARE, L. FOWDEN, E. D. HUGHES, C. K. INGOLD und J. D. H. MACKIE, J. chem. Soc. [London] 1955, 3169–3236.

³⁾ S. F. VAN STRATTEN, R. V. V. NICHOLLS und C. A. WINKLER, Canad. J. Chem. 29, 372 [1951].

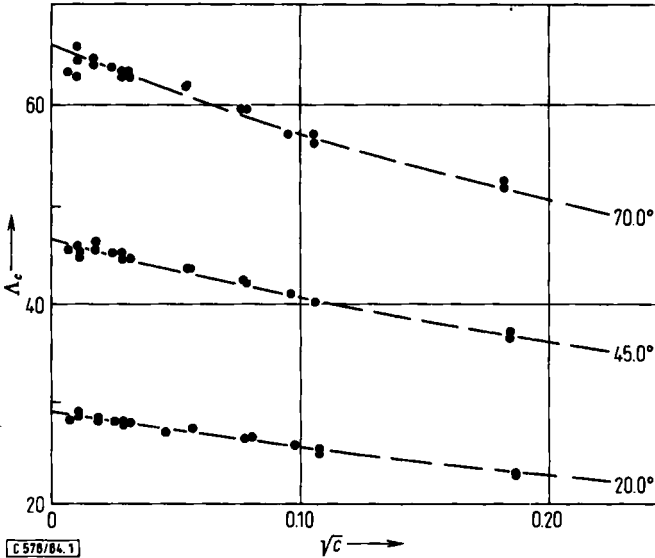
⁴⁾ H. ELIAS und K. H. LIESER, Chem. Ber. 94, 3128 [1961].

⁵⁾ Vgl. dazu Literaturübersicht von S. WINSTEIN, L. G. SAVEDOFF und S. SMITH, Tetrahedron Letters [London] No. 9, 24 [1961], und von Y. PÖCKER in Progress in Reaction Kinetics, (herausgegeben von P. PORTER), Bd. I, S. 222, Pergamon Press, London 1961.

Nucleophilität sehr viel reaktionsfähiger sind als die in Form von Ionenpaaren vorliegenden Halogenid-Ionen. Für die kinetische Untersuchung von derartigen Austauschreaktionen ist es also notwendig, die Dissoziationskonstante bzw. den Dissoziationsgrad des gelösten Salzes unter den jeweiligen Reaktionsbedingungen zu bestimmen.

1.1 Leitfähigkeitsmessungen

Zur Untersuchung der Dissoziation von TBAB in DMSO wurden im Konzentrationsbereich $5 \cdot 10^{-5}$ bis $3 \cdot 10^{-2}$ Mol/l bei 20, 45 und 70° die Leitfähigkeiten gemessen (Abbild. 1).



Abbild. 1. Äquivalentleitfähigkeit von TBAB in DMSO als Funktion der Konzentration.
--- nach FALKENHAGEN berechnete Kurven

Der Dissoziationsgrad α von TBAB wurde aus der Konzentrationsabhängigkeit der Äquivalentleitfähigkeit nach dem Verfahren von SHEDLOVSKY⁶⁾ bestimmt, das auf der BJERRUMSchen Theorie der Ionenassoziation aufgebaut ist. Die Auswertung ergab α -Werte, die um 1 streuten ($0.98 < \alpha < 1.02$), das heißt, TBAB ist in DMSO in dem untersuchten Konzentrations- und Temperaturbereich vollständig dissoziiert.

Unabhängig von diesem Resultat wurde geprüft, ob die Ergebnisse der Leitfähigkeitsmessungen der Gleichung von FALKENHAGEN⁷⁾ genügen. Diese Gleichung, die eine erweiterte ONSAGERSche Grenzgleichung darstellt, ist für vollständig dissoziierte Elektrolyte abgeleitet und gilt im Falle von 1:1-Elektrolyten bis zu Konzentrationen von 0.1 Mol/l. Mit $\tilde{a} = 4 \text{ \AA}$ (\tilde{a} = kleinster Ionenabstand) ergab die Rechnung die in Abbild. 1 gestrichelt eingetragenen

⁶⁾ Siehe H. S. HARNED und B. B. OWEN, *The Physical Chemistry of Electrolytic Solutions*, 3. Aufl., S. 286ff., Reinhold Publishing Corp., New York 1958.

⁷⁾ H. FALKENHAGEN, M. LEIST und G. KELBY, *Ann. Physik* [6] 11, 51 [1952]; siehe auch G. KORTÜM, *Lehrbuch der Elektrochemie*, 2. Aufl., S. 172, Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr. 1957.

Kurven, die bei allen drei Temperaturen sehr gut die experimentell ermittelte Konzentrationsabhängigkeit der Äquivalentleitfähigkeit beschreiben. Das ist ein weiterer Beweis dafür, daß TBAB in DMSO bei Konzentrationen bis 0.03 Mol/l vollständig dissoziiert ist.

Die Eigenleitfähigkeit von reinem DMSO ist bei höheren Temperaturen nicht konstant, sondern steigt ständig an (dieses Verhalten wurde auch von H. L. SCHLÄFER und W. SCHAFFERNICHT beobachtet⁸⁾). Deshalb war es im System LiCl/DMSO zwischen 70 und 90° (Temperaturbereich der kinetischen Messungen) nicht möglich, bei kleinen Konzentrationen zuverlässige Werte für die Äquivalentleitfähigkeit des Lithiumchlorids zu gewinnen. Das Verfahren von SHEDLOVSKY konnte in diesem Fall deshalb nicht angewendet werden.

1.2 Kinetische Bestimmung der Dissoziationskonstanten von Lithiumchlorid

Von P. CASAPIERI und E. R. SWART⁹⁾ wurde am Beispiel LiCl/Dimethylformamid die Dissoziationskonstante durch die kinetische Untersuchung von Isotopenaustauschreaktionen bestimmt. Diese Methode beruht auf folgenden Überlegungen:

Bei einer Isotopenaustauschreaktion nach Gl. (1a) gilt für die Austauschgeschwindigkeit R ^{10, 11)}

$$R = \frac{a \cdot b}{a + b} \cdot \frac{\ln 2}{t_{1/2}} = k_1 \cdot a + k_2 \cdot a \cdot \alpha \cdot b \quad (5)$$

$$\text{bzw. } R/a = k_1 + k_2 \cdot \alpha \cdot b \quad (6)$$

(a = Konzentration an organischem Halogenid; b = Salz-Konzentration; α = Dissoziationsgrad des Salzes; $\alpha \cdot b$ = Konzentration an Halogenid-Ionen; $t_{1/2}$ = Halbwertszeit des Austausches; k_1 bzw. k_2 = Geschwindigkeitskonstanten für eine Reaktion 1. bzw. 2. Ordnung).

Durch Auftragen von R/a gegen $\alpha \cdot b$ lassen sich sowohl k_1 als auch k_2 bestimmen. Der Dissoziationsgrad α ist mit der Dissoziationskonstanten K verknüpft über die Beziehung

$$K = \frac{\alpha^2 \cdot f^2 \cdot b}{1 - \alpha} \quad (7)$$

$$\log f = - \frac{1.82 \cdot 10^6 (\alpha \cdot b)^{1/2} / (\epsilon \cdot T)^{3/2}}{1 + 50.3 \cdot \overset{\circ}{a} \cdot (\alpha \cdot b)^{1/2} / (\epsilon \cdot T)^{1/2}} \quad (8)$$

(ϵ = Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels; $\overset{\circ}{a}$ = kleinster Ionenabstand in Å-Einheiten; f = Aktivitätskoeffizient).

Die Größe $\overset{\circ}{a}$ ist nach der Theorie von BJERRUM auch direkt von K abhängig⁶⁾. Durch Anwendung von Gl. (6), Annahme von Näherungswerten für α und Abschätzung eines $\overset{\circ}{a}$ -Wertes lassen sich aus den R -Werten bei verschiedenen Konzentrationen an b angenäherte Werte für die Dissoziationskonstante K berechnen. Diese angenäherten K -Werte führen zu einem verbesserten $\overset{\circ}{a}$ -Wert und zu verbesserten α - bzw. f -Werten. Durch Iteration bis zur Konstanz aller Parameter kommt man so zu genauen Werten für K , $\overset{\circ}{a}$, α und f .

Zur kinetischen Bestimmung des Dissoziationsgrades von Lithiumchlorid in DMSO wurde die Isotopenaustauschgeschwindigkeit R für den Austausch zwischen ³⁶Cl-

⁸⁾ Angew. Chem. 72, 618 [1960].

⁹⁾ J. chem. Soc. [London] 1961, 4342.

¹⁰⁾ A. C. WAHL und N. A. BONNER, Radioactivity applied to Chemistry, S. 7–11, John Wiley & Sons, New York 1951.

¹¹⁾ L. J. LE ROUX und S. SUGDEN, J. chem. Soc. [London] 1939, 1279.

markiertem 1-Chlor-hexan und Lithiumchlorid in DMSO bei verschiedenen LiCl-Konzentrationen und verschiedenen Temperaturen gemessen. Die Auswertung nach dem beschriebenen Iterationsverfahren führte zu den in Tab. 1 zusammengestellten Werten für α und K .

Die Dissoziationskonstante des Lithiumchlorids wird mit steigender Temperatur kleiner, wie es für Lösungen von Elektrolyten in organischen Lösungsmitteln charakteristisch ist^{9,12}). Die Größe von K entspricht der Dissoziationskonstanten eines starken Elektrolyten. Der nächste Ionenabstand ergibt sich nach BJERRUM aus den Dissoziationskonstanten K zu $\bar{a} = 1.12 \text{ \AA}$. Tab. 1 enthält auch die Geschwindigkeitskonstanten k_2 für die Austauschreaktion 2. Ordnung, die durch Auftragen der Ergebnisse nach Gl. (6) erhalten wurden. Es zeigte sich bei dieser Auftragung, daß die k_1 den Wert Null haben. Bei dem Isotopenaustausch zwischen 1-Chlor-hexan und Chlorid-Ionen in DMSO handelt es sich also um eine reine S_N2 -Reaktion.

Tab. 1. Dissoziationskonstanten K von LiCl in DMSO und Geschwindigkeitskonstanten k_2 für den Isotopenaustausch zwischen 1-Chlor-hexan und LiCl in DMSO

Temp. [°K]	$a \cdot 10^3$ [Mol/l]	$b \cdot 10^3$ [Mol/l]	$R \cdot 10^6/a$ [sec ⁻¹]	α	$K \cdot 10^3$ [Mol/l]	$K \cdot 10^3$ [Mol/l]	$k_2 \cdot 10^3$ [l/Mol·sec]
342.6	0.933	1.18	1.64	0.915	9.80	9.84	1.54
342.6	2.93	3.25	4.00	0.827	9.86		
342.6	5.44	6.12	7.10	0.751	9.82		
342.6	8.65	8.71	9.49	0.705	9.88		
353.6	1.01	1.01	4.07	0.912	8.13	8.11	4.42
353.6	3.03	3.05	10.6	0.810	8.08		
353.6	5.97	6.06	19.5	0.727	8.28		
353.6	9.21	8.82	26.0	0.668	7.93		
362.9	1.00	0.889	7.98	0.907	6.70	6.70	9.90
362.9	2.48	3.28	23.9	0.777	6.71		
362.9	5.19	6.03	40.3	0.694	6.68		
362.9	8.72	8.52	55.2	0.646	6.72		

Durch Auftragen von $\log K$ gegen $1/T$ und Extrapolation kann die Dissoziationskonstante des Lithiumchlorids für andere Temperaturen bestimmt werden. Durch Kombination von Gl. (7) und (8) ist es damit auch möglich, den Dissoziationsgrad für andere Temperaturen und Konzentrationen schrittweise zu berechnen. Solche α -Werte sind besonders bei höheren Konzentrationen mit einem relativ großen Fehler behaftet (etwa $\pm 5\%$). Neben den Fehlern bei der Bestimmung von k_2 und K treten weitere durch Anwendung der Debye-Hückel-Gleichung bei hohen Konzentrationen ($b > 1 \cdot 10^{-2} \text{ Mol/l}$) auf.

P. CASAPIERI und E. R. SWART¹³⁾ bestimmten durch Leitfähigkeitsmessungen im System LiCl/DMSO bei 30° für die Dissoziationskonstante K des Lithiumchlorids den Wert $K_{30} = 25.9 \cdot 10^{-2} \text{ Mol/l}$ und für den kleinsten Ionenabstand $\bar{a} = 3.25 \text{ \AA}$. Die Extrapolation der Ergebnisse der vorliegenden Arbeit auf 30° liefert die Werte $K = 2.41 \cdot 10^{-2} \text{ Mol/l}$ und $\bar{a} = 1.12 \text{ \AA}$. Die durch Leitfähigkeitsmessungen bei 30° bestimmte Dissoziationskonstante ist also

¹²⁾ O. CHRIST und H. ELIAS, Leitfähigkeits-Messungen im System LiCl/Diäthylenglykol, unveröffentlicht.

¹³⁾ J. chem. Soc. [London] 1963, 1254.

um den Faktor 10.7 größer als die zwischen 70 und 90° auf kinetischem Wege bestimmte und auf 30° extrapolierte Dissoziationskonstante. Es ist möglich, daß der zwischen 40 und 60° erfolgende Abbau von DMSO-Assoziaten⁸⁾ für diesen Unterschied verantwortlich ist. Dafür spricht die Tatsache, daß der zwischen 70 und 90° bestimmte kleinste Ionenabstand kleiner ist als der bei 30° bestimmte.

2. NEBENREAKTIONEN

Die Messung des Isotopenaustausches zwischen organischen Halogeniden und Halogenid-Ionen wird durch die bei Nebenreaktionen der organischen Halogenide abgespaltenen Halogenid-Ionen gestört.

Bei der Extraktion der Lösungen von ⁸²Br-markiertem 1-Brom-, 2-Brom- bzw. 3-Brom-hexan in DMSO mit Wasser/Äther-Gemischen, wie sie bei der Aufarbeitung der Reaktionsproben bei den kinetischen Messungen verwendet wurden, findet keine Hydrolyse der drei Bromide statt. Beim Erhitzen der Lösungen werden jedoch in merklichem Umfang Bromid-Ionen abgespalten. Es wurde der Abspaltungsgrad β bestimmt, der angibt, wieviel Prozent des eingesetzten Bromhexans Bromid-Ionen abgegeben haben.

Unter der Annahme einer pseudomonomolekularen Reaktion der Hexylbromide mit dem Lösungsmittel gemäß dem Zeitgesetz

$$\log(1 - \beta) = - \frac{k \cdot t}{2.303} \quad (9)$$

wurde $\log(1 - \beta)$ als Funktion der Reaktionszeit t aufgetragen. Dabei resultierten in allen Fällen Geraden, was eine unter den gegebenen Bedingungen irreversible Reaktion 1. Ordnung bestätigt. Die aus der Steigung bestimmten Geschwindigkeitskonstanten k (Tab. 2). sind für 1-Brom-hexan etwa doppelt so groß wie für 2-Brom-hexan und 3-Brom-hexan.

Tab. 2. Geschwindigkeitskonstanten k für die Abspaltung von Bromid-Ionen im System Bromhexan/DMSO

Verbindung	Temp.	RBr · 10 ² [Mol/l]	$k \cdot 10^6$ [sec ⁻¹]
1-Brom-hexan	20.0°	1.79	0.386
	30.1°	1.82	1.09
	40.0°	1.55	2.97
	49.9°	1.25	7.97
2-Brom-hexan	39.5°	1.47	1.43
	49.9°	1.46	3.60
	60.0°	1.81	9.00
	70.0°	1.71	17.5
3-Brom-hexan	40.0°	1.21	1.20
	50.0°	1.19	3.32
	60.0°	1.22	7.88
	69.8°	1.09	18.6

Analoge Untersuchungen (Tab. 3) zeigen, daß die Abspaltung von Chlorid-Ionen aus den Chlorhexanen während der Aufarbeitung (Extraktion der Lösung mit Wasser/

Tab. 3. Abspaltung von Chlorid-Ionen im System Chlorhexan/DMSO

Verbindung	Temp.	Zeit [Std.n.]	β [%]
1-Chlor-hexan	20°	Aufarbeitung	0.18
	40.0°	25	0.33
	54.2°	6.5	0.36
	85.2°	1.5	0.72
2-Chlor-hexan	20°	Aufarbeitung	0.17
	75.2°	9.5	0.72
	89.6°	4.2	0.84
	105.1°	1.4	0.92
3-Chlor-hexan	20°	Aufarbeitung	0.31
	105.1°	1.4	1.11

Äther-Gemisch) gering ist. Mit steigender Temperatur wird der Abspaltungsgrad β erwartungsgemäß größer, liegt aber selbst bei den höchsten Temperaturen für alle drei Chloride nur bei etwa 1% (die in der Tab. angegebenen Zeiten entsprechen den längsten Reaktionszeiten bei der Untersuchung des Isotopenaustausches).

3. KINETIK DES ISOTOPENAUSTAUSCHES

Der Isotopenaustausch zwischen den stellungsisomeren Hexylhalogeniden und Halogenid-Ionen wurde durch Bestimmung des sog. Austauschgrades F verfolgt, für den folgende Beziehung gilt¹⁰⁾

$$R \cdot t = - \frac{a \cdot b}{a + b} \cdot \ln(1 - F) \quad (10)$$

t = Reaktionszeit, R , a und b siehe Gl. (5)

Durch Kombination von Gl. (10) und Gl. (5) ergibt sich für S_N2 -Reaktionen bzw. S_N1 -Reaktionen

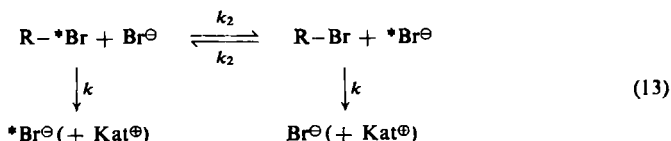
$$\log(1 - F) = - \frac{k_2 \cdot \alpha (a + b)}{2.3} \cdot t \quad (11)$$

$$\log(1 - F) = - \frac{k_1 \cdot (a + b)}{2.3 \cdot b} \cdot t \quad (12)$$

Die Geschwindigkeitskonstanten k_1 bzw. k_2 werden durch Auftragen von $\log(1 - F)$ gegen t bestimmt. Durch Variation von b (Konzentration an Halogenid-Ionen) kann zwischen monomolekularer und bimolekularer Reaktion unterschieden werden.

Bei den Hexylchloriden ist der Umfang der Nebenreaktion (Abspaltung von Chlorid-Ionen) vernachlässigbar klein. Die Isotopenaustauschmessungen im System Hexylchlorid/LiCl wurden deshalb nach Gl. (11) bzw. (12) ausgewertet; die Ergebnisse sind in Tab. 4 enthalten.

Bei den Hexylbromiden ist die Abspaltung von Bromid-Ionen unter den Bedingungen des Isotopenaustausches nicht mehr vernachlässigbar klein. Das vollständige Reaktionsschema hat die Form:



(Das Kation Kat^\oplus wurde nicht näher untersucht.)

Tab. 4. Geschwindigkeitskonstanten k_2 für den Isotopenaustausch im System Chlorhexan/ Cl^\ominus /DMSO

Verbindung	Temp.	$\text{RCl} \cdot 10^2$ [Mol/l]	$\text{LiCl} \cdot 10^2$ [Mol/l]	$\alpha \cdot k_2 \cdot 10^4$ [l/Mol·sec]	$k_2 \cdot 10^4$ [l/Mol·sec]
1-Chlor-hexan	40.8°	1.81	5.11	0.483	0.822
	55.2°	0.960	2.57	2.37	3.88
	68.6°	1.53	2.17	8.92	15.3
	85.6°	1.51	2.14	44.7	83.9
2-Chlor-hexan	57.0°	1.54	1.68	0.145	0.220
	75.5°	1.52	1.65	0.948	1.58
	75.6°	1.52	3.31	0.838	1.67
	75.8°	1.52	5.97	0.603	1.39
	89.1°	1.50	1.64	3.19	5.75
	105.4°	1.48	1.61	13.1	25.5
3-Chlor-hexan	60.0°	1.59	1.68	0.203	0.313
	75.0°	1.57	1.65	0.969	1.62
	76.2°	1.57	3.31	1.03	2.05
	76.2°	1.57	5.95	0.835	1.92
	89.9°	1.55	1.63	4.02	7.31
	105.0°	1.53	1.61	14.3	27.9

Zur Zeit $t = 0$ liegen die folgenden Konzentrationen vor: $[\text{R}^*\text{Br}]_0 = c$; $[\text{RBr}]_0 = a$; $[\text{Br}^\ominus]_0 = b = [\text{TBAB}]_0$ ($\alpha = 1$); $[\text{Br}^\ominus]_0 = 0$. Da das Bromhexan nur sehr geringe Mengen an ^{82}Br -Bromhexan enthält, gilt $c \ll a$ und $c \ll b$.

Wenn zur Zeit t z Mol RBr Bromid-Ionen abgespalten haben, dann gilt für die Bildung von $^*\text{Br}^\ominus$ unter der Annahme einer Reaktion 2. Ordnung:

$$\frac{d[{}^*\text{Br}^\ominus]}{dt} = k_2 \cdot (c - [{}^*\text{Br}^\ominus]) \cdot (b + z) - k_2(a - z) \cdot [{}^*\text{Br}^\ominus] + k \cdot (c - [{}^*\text{Br}^\ominus]) \quad (14)$$

Mit Hilfe der Beziehungen

$$\frac{dz}{dt} = k(a - z) \quad \text{bzw.} \quad z = a \cdot (1 - e^{-k \cdot t}) \quad (15)$$

läßt sich Gl. (14) in eine lineare Differentialgleichung 1. Ordnung umformen, deren Lösung zu dem Ausdruck führt:

$$\log A = - \frac{k_2 \cdot t(a + b)}{2.3} \quad (16)$$

mit

$$A = \frac{(a + b) \left(1 - \frac{[{}^*\text{Br}^\ominus]}{c}\right) \cdot e^{k \cdot t} - a}{b} = \frac{(a + b) \left(1 - \frac{s}{s_0} \cdot \frac{b}{a}\right) \cdot e^{k \cdot t} - a}{b} \quad (17)$$

(s_0 und s bezeichnen die spezifische Impulsrate des Bromhexans bei Versuchsbeginn und die spezifische Impulsrate der Bromid-Ionen zu einer beliebigen Zeit t ; beide Impulsraten müssen unter den gleichen Bedingungen gemessen sein.)

Gl. (16) geht für $k = 0$ (keine Nebenreaktion) in Gl. (11) über, die für normale Isotopenaustauschreaktionen gilt. Im Gegensatz zu Gl. (11) ist in Gl. (16) der Dissoziationsgrad nicht mehr enthalten, weil Gl. (16) für den speziellen Fall der vollständigen Dissoziation von TBAB abgeleitet wurde.

Durch Auftragen von $\log A$ als Funktion der Reaktionszeit t wurde k_2 nach Gl. (16) bestimmt (Tab. 5). Die für die Berechnung von A benötigten k -Werte (Nebenreaktion) wurden Tab. 2 entnommen.

Tab. 5. Geschwindigkeitskonstanten k_2 für den Isotopenaustausch im System Bromhexan/ Br^\ominus /DMSO

Verbindung	Temp.	$\text{RBr} \cdot 10^2$ [Mol/l]	$\text{Br}^\ominus \cdot 10^2$ [Mol/l]	$k_2 \cdot 10^3$ [l/Mol·sec]
1-Brom-hexan	20.0°	1.35	1.16	0.672
	30.1°	1.75	1.16	2.01
	30.1°	1.64	2.30	2.17
	30.1°	1.73	3.42	2.16
	40.0°	1.24	1.15	5.55
	49.9°	1.22	1.14	13.8
2-Brom-hexan	39.5°	1.34	1.15	0.238
	49.9°	1.23	1.14	0.707
	49.9°	1.28	2.26	0.718
	49.9°	1.23	3.37	(0.797)
	60.0°	1.31	1.11	1.60
	70.0°	1.29	1.11	4.21
3-Brom-hexan	40.0°	1.18	1.16	0.333
	50.0°	1.16	1.14	0.882
	50.0°	2.24	2.30	0.912
	50.0°	3.35	3.40	0.908
	60.0°	1.21	1.22	2.25
	69.8°	1.17	1.10	4.98

In Tab. 6 sind die Aktivierungsenergien E , die Frequenzfaktoren k_0 und die Geschwindigkeitskonstanten (bei 25°) für die einzelnen Austauschreaktionen zusammengestellt. Die Geschwindigkeitskonstanten sind mit einem Fehler von ± 4 bis $\pm 5\%$ behaftet. Der Fehler für die Aktivierungsenergien liegt bei ± 2 bis $\pm 3\%$. Die Fehlergrenze für die Frequenzfaktoren beträgt etwa $\pm 40\%$.

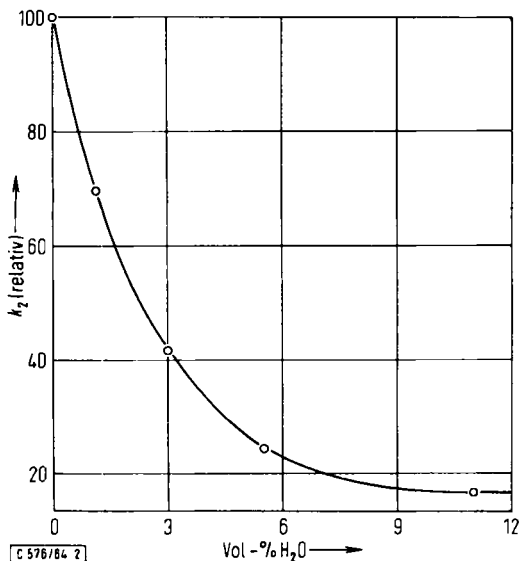
Tab. 6. Zusammenstellung der Geschwindigkeitskonstanten und Arrhenius-Parameter für den Isotopenaustausch in den Systemen Chlorhexan/ Cl^\ominus /DMSO und Bromhexan/ Br^\ominus /DMSO

Verbindung	k_2 bei 25° [l/Mol·sec]	E [kcal/Mol]	$\log k_0$
1-Chlor-hexan	$1.23 \cdot 10^{-5}$	22.4	11.5
2-Chlor-hexan	$4.34 \cdot 10^{-7}$	24.2	11.4
3-Chlor-hexan	$3.77 \cdot 10^{-7}$	25.0	11.9
1-Brom-hexan	$1.19 \cdot 10^{-3}$	18.9	11.0
2-Brom-hexan	$5.25 \cdot 10^{-5}$	19.6	10.2
3-Brom-hexan	$6.84 \cdot 10^{-5}$	19.4	10.1

4. MESSUNGEN IN WASSERHALTIGEM DMSO

Um zu prüfen, in welchem Maße die Geschwindigkeit der untersuchten Austauschreaktionen durch kleine Mengen Wasser im Lösungsmittel DMSO beeinflusst wird,

wurde der Isotopenaustausch zwischen ^{36}Cl -markiertem 1-Chlor-hexan und Chlorid-Ionen in Abhängigkeit vom Wassergehalt des Lösungsmittels untersucht (bei 71.7°). Die Konzentrationen der Reaktionspartner lagen bei etwa 0.02 Mol/l . In Abbild. 2 ist der Verlauf der Geschwindigkeitskonstanten k_2 in relativen Einheiten als Funktion



Abbild. 2
Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten k_2 vom Wassergehalt des Dimethylsulfoxids

des Wassergehaltes von DMSO aufgetragen. Bei einem Wassergehalt von nur 1 Vol.-% ist die Geschwindigkeitskonstante bereits um etwa 30% kleiner. Bei höherem Wassergehalt (etwa 10 Vol.-%) scheint k_2 einem konstanten Wert zuzustreben. Im System Aceton/Wasser wurden bei Isotopenaustauschreaktionen mit Bromid-Ionen bzw. Jodid-Ionen ganz ähnliche Ergebnisse erhalten^{14, 15}.

Die Abnahme der Reaktionsgeschwindigkeit in DMSO in Gegenwart von Wasser kann verschiedene Ursachen haben.

a) Die Hydratisierung des Chlorid-Ions vermindert dessen Nucleophilie. Bei Zusatz von 1 Vol.-% Wasser sind bereits etwa 25 H_2O -Moleküle pro LiCl -Molekül vorhanden.

b) Durch Zusatz von Wasser zu DMSO wird die Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels erhöht, was bei Reaktionen des vorliegenden Typs zu einer Erniedrigung der Geschwindigkeitskonstanten führt¹⁶.

Da die Geschwindigkeitskonstante bei höheren H_2O -Konzentrationen in DMSO einem Endwert zustrebt (s. Abbild. 2), ist wahrscheinlich die Hydratisierung der Chlorid-Ionen der entscheidende Vorgang.

¹⁴ L. J. LE ROUX und S. SUGDEN, J. chem. Soc. [London] 1939, 1279.

¹⁵ E. A. S. CAVELL und J. A. SPEED, J. chem. Soc. [London] 1960, 1453.

¹⁶ A. J. PARKER, J. chem. Soc. [London] 1961, 4398.

5. DISKUSSION

Der Isotopenaustausch zwischen 1-Chlor-hexan (I) und Chlorid-Ionen in DMSO ist eine S_N2 -Reaktion, wie aus den kinetischen Messungen hervorgeht, die zur Bestimmung der Dissoziationskonstanten von LiCl im System I/LiCl/DMSO durchgeführt wurden (siehe Abschnitt 1.2). Auch die Austauschreaktionen zwischen den übrigen Chlor- bzw. Brom-hexanen II–VI und Chlorid- bzw. Bromid-Ionen sind erwartungsgemäß reine S_N2 -Reaktionen (s. Tab. 4 und 5). Bei wechselnden Konzentrationen an Halogenid-Ionen bleiben die nach Gl. (11) bzw. Gl. (16) bestimmten Geschwindigkeitskonstanten k_2 innerhalb der Fehlergrenze konstant (im Gegensatz dazu sind die k_1 -Werte, die für die Reaktionen 1. Ordnung gelten, nicht konstant).

Die Geschwindigkeitskonstanten für den bimolekularen Isotopenaustausch zwischen den Hexylchloriden I, II bzw. III und Chlorid-Ionen in DMSO stehen bei 25° in dem Verhältnis

$$k_I : k_{II} : k_{III} = 28.4 : 1 : 0.87$$

Entsprechend gilt für die Hexylbromide IV, V bzw. VI und Bromid-Ionen bei 25°

$$k_{IV} : k_V : k_{VI} = 22.7 : 1 : 1.30$$

Im Einklang mit der Erfahrung genießen die primären Halogenide einen Vorzug vor den sekundären.

Bei den Chloriden ist der Unterschied in den Geschwindigkeitskonstanten zwischen der 1- und 2-Stellung etwas größer (Faktor 28) als bei den Bromiden (23). Es ist von Interesse, ob es sich hier um einen systematischen Gang innerhalb der Reihe der Halogene handelt. Versuche mit 1-Jod-hexan zeigten jedoch, daß diese Verbindung außerordentlich instabil ist; sie spaltet in DMSO schon bei 20° innerhalb weniger Minuten beträchtliche Mengen Jod ab.

In Tab. 6 stehen den Abstufungen der Geschwindigkeitskonstanten entsprechende gegenläufige Abstufungen der Aktivierungsenergien E gegenüber. Der Fehler von etwa 40%, mit dem die Frequenzfaktoren k_0 behaftet sind, ist zu groß, um aus den Unterschieden in k_0 systematische Einflüsse abzuleiten.

Bei 25° tauschen die Hexylbromide etwa um den Faktor 100 schneller das Halogen aus als die entsprechenden Chlorverbindungen. Da Anionen in DMSO nicht stark solvatisiert sind, dürfte die unterschiedliche Solvatisierung der Bromid- und Chlorid-Ionen keine große Rolle für das Reaktivitätsverhältnis spielen. Man muß vielmehr die unterschiedliche Nucleophilie und Polarisierbarkeit von Bromid- und Chlorid-Ion sowie die verschiedene Festigkeit der zu spaltenden Halogen-Kohlenstoff-Bindungen verantwortlich machen.

Die Reaktionsfähigkeit stellungsisomerer Alkylhalogenide ist häufig untersucht worden^{2, 17–24}). Ein direkter Vergleich unserer Ergebnisse mit den Ergebnissen der zitierten Arbeiten ist aufgrund der unterschiedlichen Reaktionsbedingungen nicht möglich.

Wir danken Herrn Prof. Dr. K. H. LIESER für wertvolle Diskussionen und Anregungen.

17) G. CHAMBERS und A. R. UBBELOHDE, J. chem. Soc. [London] 1955, 285.

18) H. A. C. MCKAY, J. Amer. chem. Soc. 65, 702 [1943].

19) G. A. ELLIOTT und S. SUDGEN, J. chem. Soc. [London] 1939, 1836.

20) H. SEELIG und D. E. HULL, J. Amer. chem. Soc. 64, 940 [1942].

21) FR. ASINGER und H. ECKOLDT, Chem. Ber. 76, 579 [1943].

22) FR. ASINGER, G. GEISELER und H. ECKOLDT, Chem. Ber. 89, 1233 [1956].

23) G. GEISELER und FR. ASINGER, Chem. Ber. 90, 1786 [1957].

24) FR. ASINGER, G. GEISELER und G. MÜLLER, Chem. Ber. 93, 2491 [1960].

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

a) *Reinigung von Dimethylsulfoxid (DMSO)*: Die fraktionierte Destillation von DMSO (Fa. Union Rheinische Braunkohlenkraftstoffe-AG) wurde bereits beschrieben⁴⁾. Die für die kinetischen Messungen verwendeten Fraktionen hatten spezifische Leitfähigkeiten zwischen $1.5 \cdot 10^{-7}$ und $4 \cdot 10^{-7} [\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}]$.

Für die Leitfähigkeitsmessungen wurde das DMSO zweimal destilliert; die dabei erreichte Leitfähigkeit hatte bei 20° den Wert $5.9 \cdot 10^{-8} [\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}]$.

b) *Lithiumchlorid*: Das Lithiumchlorid (reinst; Merck) wurde vor seiner Verwendung einige Stdn. bei 120° i. Hochvak. getrocknet.

c) *Tetrabutylammoniumbromid (TBAB)*: Eine Lösung von 0.17 Mol frisch dest. *Tributylamin* und 0.17 Mol frisch dest. *Butylbromid* in 150 ccm Äthanol wurde 20 Stdn. auf 70° erhitzt. Der Alkohol sowie nicht umgesetztes Butylbromid und Tributylamin wurden anschließend i. Vak. abgezogen. Der zurückgebliebene Kristallbrei wurde viermal aus Essigester und zweimal aus Benzol/Petroläther umkristallisiert und i. Hochvak. bei 60° getrocknet. Schmp. 105° (Lit.²⁵⁾: 101–102° für die metastabile und 118° für die stabile Form). Die Bromid-Bestimmung nach MOHR mit 0.1 n AgNO₃ ergab 100% des ber. Wertes.

d) *1-Chlor-hexan* (Schuchardt) wurde in einer mit Raschig-Ringen gefüllten 70-cm-Säule bei einem Rücklaufverhältnis 1:10 i. Vak. fraktioniert destilliert. Die Hauptfraktion ging bei 58.2–58.4°/46 Torr über.

e) *2-Chlor-hexan*: *2-Chlor-* und *3-Chlor-hexan* wurden ähnlich wie *1-Chlor-hexan*²⁶⁾ dargestellt.

110 g frisch dest. *Thionylchlorid* (925 mMol) wurden innerhalb von 2 Stdn. tropfenweise unter Rühren und Kühlen mit Leitungswasser zu 50 g *Hexanol-(2)* (488 mMol; Fa. Fluka) gegeben, danach wurde 2 Stdn. bei Raumtemperatur weitergerührt, dann fraktioniert destilliert. Bei 48–51°/61–62 Torr ging die Hauptfraktion *2-Chlor-hexan* über; sie enthielt noch etwas Thionylchlorid, das mit wenig Wasser und festem Natriumhydrogencarbonat zersetzt wurde. Das rohe *2-Chlor-hexan* wurde zweimal mit wenig Wasser gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet und erneut fraktioniert destilliert. Die Hauptfraktion ging bei 53.5°/62 Torr über; Ausb. 59%.

f) *3-Chlor-hexan*: Aus *Hexanol-(3)* (Fluka) mit *Thionylchlorid* analog *2-Chlor-hexan*; nach der 2. Destillation Ausb. 37%, Sdp.₇₃ 51.0°.

g) ³⁶Cl-markiertes *1-Chlor-, 2-Chlor- und 3-Chlor-hexan*: Die drei *Hexylchloride* wurden in DMSO durch Isotopenaustausch mit Li³⁶Cl markiert, das aus H³⁶Cl (spezif. Akt. 343 μC/g Chlor) und Lithiumcarbonat dargestellt worden war⁴⁾. Etwa 25 mg Li³⁶Cl und etwa 2.5 ccm Hexylchlorid in etwa 30 ccm DMSO wurden, in einer Glasampulle abgeschmolzen, im Thermostaten erhitzt (*1-Chlor-hexan* 3 Stdn. bei 70°; *2-Chlor- und 3-Chlor-hexan* 6 Stdn. bei 90°). Dann wurde mit Wasser und Äther versetzt, geschüttelt, die äther. Phase abgetrennt, mit Wasser gewaschen und mit Natriumsulfat getrocknet. Darauf wurde die Hauptmenge des Äthers vorsichtig abgezogen und der Rückstand portionsweise gaschromatographisch bei 120° an einer präparativen Säule (O-Säule der Fa. Perkin-Elmer; Säulenfüllung: Silikonfett DC auf Chromosorb R; Säulenlänge 2.70 m) getrennt. Ausbeuten etwa 60–70%. Mit einer K-Säule (Fa. Perkin-Elmer; Säulenfüllung: Polyäthylenglykol 1500 auf Celite 575; 120°; Säulenlänge 1 m) waren keine Verunreinigungen mehr nachweisbar.

h) ⁸²Br-markiertes *1-Brom-, 2-Brom- und 3-Brom-hexan*: 135–200 mg i. Hochvak. bei 140° getrocknetes Lithiumbromid (p. a., Merck) wurden in kleine Quarzampullen eingeschmolzen

²⁵⁾ H. M. DAGGETT JR., E. J. BAIR und CH. A. KRAUS, J. Amer. chem. Soc. 73, 800 [1951].

²⁶⁾ A. J. VOGEL, J. chem. Soc. [London] 1943, 638.

und im Reaktor Frankfurt/Main (10^{11} Neutronen/cm²·sec) 8 Stdn. bestrahlt. Dabei entstanden durch (n,γ)-Reaktionen die radioaktiven Nuklide ⁸Li, ⁸⁰Br, ⁸⁰Br^m und ⁸²Br. Tritium — durch (n,α)-Reaktion aus ⁶Li — entstand nur mit verschwindend geringen Aktivitäten.

Das markierte Lithiumbromid wurde 20 Stdn. nach der Bestrahlung in einer Lösung von 3.5 ccm Hexylbromid in 10 ccm Aceton (fraktioniert dest.) gelöst. Nach 60 Stdn. im geschlossenen Gefäß bei 25° waren die Aktivitäten von ⁸⁰Br^m und ⁸⁰Br abgeklungen.

Der größte Teil des Acetons wurde anschließend zwischen 200 und 300 Torr bei Raumtemperatur in ein mit flüssiger Luft gekühltes Gefäß überdestilliert. Dann wurde die Vorlage gewechselt, das markierte Hexylbromid, vermischt mit etwas Aceton, i. Hochvak. vom Lithiumbromid abdestilliert und wie die markierten Hexylchloride gaschromatographisch an einer präparativen Säule gereinigt (Säulenfüllung: Silikonfett DC auf Chromosorb R; Temp. 120°; Säulenlänge 2.70 m).

i) *Bestimmung der spezifischen Aktivitäten:* Die markierten *Hexylhalogenide* wurden in einer Parr-Bombe mit *Natriumperoxid* und etwas Äthylenglykol aufgeschlossen. Man löste in dest. Wasser, filtrierte nach Ansäuern mit Salpetersäure Reste von nicht verbranntem Kohlenstoff ab, fällte die Halogenid-Ionen als Silberhalogenid, löste den Niederschlag in konz. Ammoniak und fällte nach erneutem Filtrieren wieder durch Ansäuern aus. Die Weiterbehandlung der Niederschläge wurde bereits beschrieben⁴⁾. ³⁶Cl wurde mit einem Methandurchflußzähler und ⁸²Br mit einem Szintillationszähler gemessen.

k) *Leitfähigkeitsmessungen:* Tetrabutylammoniumbromid (TBAB) wurde in einem mit Phosphorpentoxid getrockneten Handschuhkasten in DMSO gelöst und die Konzentration der Stammlösung durch Tritation des Bromids nach MOHR bestimmt. Durch Zuwägen von DMSO zu gewogenen Mengen der TBAB-Stammlösung wurden Konzentrationsreihen hergestellt. Die reziproken Widerstandswerte der Lösungen wurden bei 20, 45 und 70° in einer verschließbaren Glasmesszelle bestimmt, nachdem die Lösungen jeweils 15 Min. thermostatisiert worden waren ($\pm 0.1^\circ$). Die Zellkonstante der mit frisch platinieren, rechteckigen Platin-elektroden versehenen Meßzelle wurde mit $m/10$ KCl zu 0.395/cm ermittelt. Die Messungen erfolgten mit dem Leitfähigkeitsmeßgerät der Fa. Wissenschaftliche Technische Werkstätten, Typ LBR.

Die für die Auswertung der Messungen benötigten Werte für die Dielektrizitätskonstante und Viskosität von DMSO wurden der Literatur entnommen⁸⁾.

l) *Untersuchung der Nebenreaktionen:* Die markierten Hexylhalogenide wurden in DMSO erhitzt und die dabei abgespaltenen markierten Halogenid-Ionen nach Zusatz von inaktiven Halogenid-Ionen ausgefällt; ihre Aktivität wurde gemessen.

m) *Kinetische Messungen:* Im Falle der Hexylchloride wurde der Isotopenaustausch in abgeschmolzenen Proberöhrchen aus Pyrex-Glas untersucht. Diese Versuchstechnik wurde bereits im einzelnen beschrieben⁴⁾. Davon abweichend wurden die Reaktionslösungen nach dem Erhitzen mit angesäuertem Eiswasser (0.5n HNO₃) und Äther geschüttelt. Durch das Ansäuern wurde eine schnellere Trennung der Phasen erreicht.

Waren die LiCl-Konzentrationen klein ($< 1.4 \cdot 10^{-2}$ Mol/l), so wurde nach dem Öffnen der Ampullen mit einer gewogenen Menge inaktiver LiCl-Stammlösung versetzt, um eine konstante Menge AgCl-Niederschlag zu erhalten (konstante Selbstabsorption).

Der Isotopenaustausch der n-Hexylbromide wurde in einem 170-ccm-Reaktionsgefäß untersucht, das mit drei Hähnen versehen war. Zwei Hähne dienten dazu, getrockneten Stickstoff während der Probenahme durch das Gefäß zu leiten und auf diese Weise den Eintritt von Wasser zu verhindern. Durch den dritten Hahn wurden die Proben mit einer 10-ccm-Pipette entnommen.