

Horst Elias und Helmut Strecker

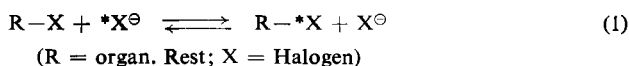
## Kinetik des homogenen Isotopenaustausches zwischen Isopropylchlorid und Chlorid-Ionen in Dimethylformamid

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

(Eingegangen am 3. September 1965)

Die Kinetik des homogenen Isotopenaustausches zwischen  $^{36}\text{Cl}$ -markiertem Isopropylchlorid und Chlorid-Ionen (Tetrabutylammoniumchlorid) wurde in Dimethylformamid (DMFA) zwischen 75 und 100° untersucht. Der Isotopenaustausch erfolgt nach einer  $\text{S}_{\text{N}}2$ -Reaktion ( $\Delta H^\ddagger = 22.9$  kcal/Mol); eine  $\text{S}_{\text{N}}1$ -Reaktion ist nicht beteiligt. Isopropylchlorid bildet in DMFA in einer wahrscheinlich pseudomonomolekular verlaufenden Nebenreaktion ( $\Delta H^\ddagger = 17.1$  kcal/Mol) in geringem Umfang Chlorid-Ionen. — Die durch Leitfähigkeitsmessungen bestimmte Dissoziationskonstante von Tetrabutylammoniumchlorid in DMFA beträgt  $K = 4.1 \cdot 10^{-2}$  Mol/l bei 30°. Die Dichte, Viskosität und Dielektrizitätskonstante von DMFA wurden zwischen 30 und 120° gemessen.

Homogene Isotopenaustauschreaktionen des Typs



eignen sich auf Grund ihrer Einfachheit und Symmetrie besonders gut für vergleichende kinetische Untersuchungen<sup>1-4</sup>).

Nucleophile Substitutionen gemäß Gl. (1) können  $\text{S}_{\text{N}}1$ - oder  $\text{S}_{\text{N}}2$ -Reaktionen sein; dies hängt vom organischen Rest R, vom Lösungsmittel und vom Halogen X ab.

Casapieri und Swart<sup>5</sup>) haben die Kinetik des Isotopenaustausches in den Systemen Diphenylchlormethan/LiCl/DMFA und Benzylchlorid/LiCl/DMFA untersucht; im Falle des Diphenylchlormethans überlagern sich  $\text{S}_{\text{N}}1$  und  $\text{S}_{\text{N}}2$ , während im Falle des Benzylchlorids eine reine  $\text{S}_{\text{N}}2$ -Reaktion vorliegt. Im System tert.-Butylbromid/LiBr/Aceton fanden Le Roux und Swart einen gemischten  $\text{S}_{\text{N}}1/\text{S}_{\text{N}}2$ -Mechanismus<sup>6</sup>). Im System Isopropylbromid/LiBr/Aceton wurde dagegen neben  $\text{S}_{\text{N}}2$  ein sehr geringer und zudem unsicher bestimmter  $\text{S}_{\text{N}}1$ -Anteil beobachtet<sup>6</sup>).

Das Ziel der vorliegenden Arbeit war zu prüfen, ob bei dem Isotopenaustausch zwischen Isopropylchlorid und Chlorid-Ionen in wasserfreiem DMFA auch eine  $\text{S}_{\text{N}}1$ -Reaktion beteiligt ist. Die Chlorid-Ionen wurden in Form von Tetrabutylammoniumchlorid mit dem langlebigen Isotop  $^{36}\text{Cl}$  eingesetzt.

1) P. B. de la Mare, E. D. Hughes, C. K. Ingold, J. D. H. Mackie und L. Fowden, J. chem. Soc. [London] 1955, 3169—3236.

2) H. Elias, O. Christ und E. Rosenbaum, Chem. Ber. 98, 2725 (1965).

3) O. Christ und H. Elias, Chem. Ber. 99, 1 (1966).

4) H. Elias und K. H. Lieser, Chem. Ber. 94, 3128 (1961).

5) P. Casapieri und E. R. Swart, J. chem. Soc. [London] 1961, 4342.

6) L. J. Le Roux und E. R. Swart, J. chem. Soc. [London] 1955, 1475.

## 1. Bestimmung der Dissoziationskonstanten von Tetrabutylammoniumchlorid (TBAC) in Dimethylformamid (DMFA)

Um genaue Angaben über die Konzentration an Chlorid-Ionen in der Reaktionslösung machen zu können, mußte die Dissoziationskonstante von TBAC in DMFA im Temperaturbereich der kinetischen Messungen ermittelt werden. Deshalb wurden Leitfähigkeitsmessungen durchgeführt, deren Auswertung die Bestimmung der Dichte, Viskosität und Dielektrizitätskonstanten von DMFA notwendig macht.

Die Dichte  $d$  von DMFA ist nur zwischen 0 und 20° bekannt<sup>7)</sup>. Sie wurde im Bereich 25–125° bestimmt (Tab. 1). Für die Viskosität  $\eta$  von DMFA ist nur ein Wert bei 30° bekannt<sup>5)</sup>;  $\eta$  wurde mit einem Höppler-Viskosimeter zwischen 30 und 120° ermittelt. Auch für die Dielektrizitätskonstante  $\epsilon$  – bisher nur zwischen 15 und 35° gemessen<sup>8)</sup> – wurden Ergänzungen zwischen 36 und 116° ausgeführt (Tab. 1).

Tab. 1. Dichte  $d$ , Viskosität  $\eta$  und Dielektrizitätskonstante  $\epsilon$  des Dimethylformamids

Temp.	$d$ (g/cm <sup>3</sup> )	Temp.	$\eta$ (cP)	Temp.	$\epsilon$
25.0°	0.9457	30.0°	0.758	36.0°	35.01
40.0°	0.9313	45.0°	0.642	49.5°	33.00
60.3°	0.9114	60.0°	0.555	58.6°	32.65
80.1°	0.8924	79.2°	0.472	78.0°	29.25
99.8°	0.8739	89.3°	0.436	89.5°	27.90
119.1°	0.8539	97.7°	0.414	98.7°	26.94
		110.0°	0.385	108.0°	25.99
		119.0°	0.365	116.1°	25.24

Die Leitfähigkeit von TBAC in DMFA wurde im Konzentrationsbereich  $1 \cdot 10^{-5}$  bis  $2 \cdot 10^{-2}$  Mol/l bei 30, 60, 90 und 120° gemessen (Abbild. 1).

Nach dem Verfahren von *Shedlovsky*<sup>9)</sup>, dessen Anwendung bereits beschrieben worden ist<sup>3)</sup>, wurden die Dissoziationskonstante  $K_D$  und der Wert für den kleinsten Ionenabstand  $\bar{a}$  aus der Konzentrationsabhängigkeit der Äquivalentleitfähigkeit bei 30 und 120° ermittelt.  $K_D$ -Werte für dazwischenliegende Temperaturen wurden nach *Fuoss* und *Kraus*<sup>10)</sup> berechnet:

Temperatur	30.0°	60.3°	90.0°	120.5°
$10^2 K_D$ (Mol/l)	4.1	3.4	2.8	2.3

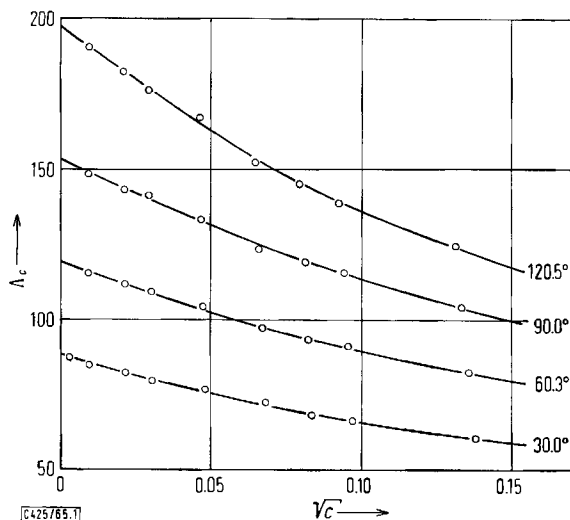
Man sieht, daß TBAC in DMFA zwischen 30 und 120° weitgehend dissoziiert ist.  $K_D$  wird mit steigender Temperatur kleiner, wie es für Lösungen von Elektrolyten in organischen Lösungsmitteln charakteristisch ist<sup>2,3,5)</sup>.  $K_D^{30}$  ist für TBAC größer als für Lithiumchlorid (LiCl in DMFA<sup>5)</sup>:  $K_D^{30} = 1.71 \cdot 10^{-2}$  Mol/l). Der erhaltene  $\bar{a}$ -Wert von 2.76 Å ist erwartungsgemäß etwas größer als der  $\bar{a}$ -Wert für LiCl in DMFA<sup>5)</sup> (1.87 Å). Der Dissoziationsgrad  $\alpha$  wurde aus  $K_D$  in der üblichen Weise berechnet<sup>2)</sup>.

<sup>7)</sup> A. Weissberger und E. S. Proskauer, Organic Solvents, S. 244, Interscience Publishers, New York 1955.

<sup>8)</sup> R. Leader und J. F. Gormly, J. Amer. chem. Soc. 73, 5731 (1951).

<sup>9)</sup> Siehe H. S. Harned und B. B. Owen, The Physical Chemistry of Electrolytic Solutions, 3. Aufl., S. 286ff., Reinhold Publishing Co., New York 1958.

<sup>10)</sup> R. M. Fuoss und Ch. A. Kraus, J. Amer. chem. Soc. 55, 1019 (1933).



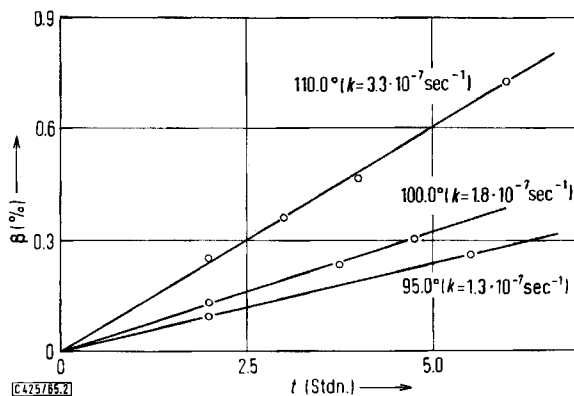
Abbild. 1. Äquivalentleitfähigkeit von Tetrabutylammoniumchlorid (TBAC) in DMFA als Funktion der Konzentration für verschiedene Temperaturen

## 2. Kinetische Messungen

### 2.1 Nebenreaktionen

Nebenreaktionen, bei denen Halogenid-Ionen gebildet werden, können die Auswertung des Isotopenaustausches bei Systemen vom Typ Gl. (1) leicht verfälschen<sup>2,3</sup>. Bei der Aufarbeitung der Kinetik-Proben (Extraktion der Lösungen von Isopropylchlorid in DMFA mit Wasser/Äther) spalten im Mittel 0.026 % des Isopropylchlorids Chlorid-Ionen ab. Um diese Abspaltung zu berücksichtigen, wurde bei jeder Versuchsreihe eine nicht erhitzte Vergleichsprobe aufgearbeitet und deren spezifische <sup>36</sup>Cl-Impulsrate von der der erhitzten Proben abgezogen.

Die Bildung von Chlorid-Ionen beim Erhitzen wurde in drei Versuchsreihen bei 95, 100 und 110° mit Lösungen von [<sup>36</sup>Cl]Isopropylchlorid in DMFA untersucht



Abbild. 2. Bildung von Chlorid-Ionen aus Isopropylchlorid in Dimethylformamid

(Abbild. 2;  $\beta = [\text{Cl}^-]/[\text{Isopropylchlorid}]_0$ ). Man sieht, daß der Anteil an Chlorid-Ionen sehr klein ist und linear mit der Zeit ansteigt.

Für die Bildung der Chlorid-Ionen gilt das Zeitgesetz einer Reaktion 1. Ordnung:

$$\ln(1 - \beta) = -k \cdot t \quad (2)$$

Im vorliegenden Fall ist  $\beta \ll 1$ ; damit vereinfacht sich Gl. (2):

$$\beta = k \cdot t \quad (2a)$$

Aus den in Abbild. 2 angegebenen Werten für  $k$  erhält man eine Aktivierungsenthalpie  $\Delta H^\ddagger$  von  $17.1 \pm 0.4$  kcal/Mol. Es ist anzunehmen, daß die Chlorid-Ionen durch eine pseudomonomolekulare Reaktion des Isopropylchlorids mit DMFA gebildet werden.

## 2.2 Isotopenaustausch

Der Isotopenaustausch zwischen  $^{36}\text{Cl}$ -markiertem Isopropylchlorid und Tetra-butylammoniumchlorid in DMFA wurde bei 75, 85 und  $100^\circ$  gemessen. Bei  $100^\circ$  wurde in 5 Versuchsreihen die Konzentration an TBAC zwischen  $1 \cdot 10^{-2}$  und  $2 \cdot 10^{-3}$  Mol/l variiert. Das Konzentrationsverhältnis [Isopropylchlorid]: [TBAC] lag bei etwa 1 : 1 (Tab. 2).

Tab. 2. Geschwindigkeitskonstanten für den Isotopenaustausch zwischen Isopropylchlorid und Chlorid-Ionen in DMFA (Fehler für  $k_2$ :  $\pm 2\%$ ; Fehler für  $k_1$ :  $\pm 50\%$ )

Temp.	$[\text{i-C}_3\text{H}_7\text{Cl}] \cdot 10^3$ (Mol/l)	[TBAC] $\cdot 10^3$ (Mol/l)	$\alpha$	$k_2 \cdot 10^4$ (l/Mol·sec)	$k_1$ (sec $^{-1}$ )
$100.0^\circ$	12.5	9.33	0.864	} 17.4	} $2.0 \cdot 10^{-7}$
$100.0^\circ$	10.0	7.40	0.880		
$100.0^\circ$	8.22	6.03	0.893		
$100.0^\circ$	6.33	4.57	0.910		
$100.0^\circ$	2.50	1.83	0.954		
$85.0^\circ$	1.27	9.34	0.870	4.71	—
$75.0^\circ$	1.29	9.48	0.874	1.79	—

Die kinetische Auswertung der Messungen wurde bereits an einem ähnlichen Beispiel beschrieben<sup>3</sup>). Für die Austauschgeschwindigkeit  $R$  gilt bei der Überlagerung einer  $S_N1$ - und einer  $S_N2$ -Reaktion:

$$R = k_1 \cdot a + k_2 \cdot a \cdot \alpha \cdot b \quad (3)$$

( $a = [\text{Isopropylchlorid}]$ ;  $b = [\text{TBAC}]$ ;  $\alpha = \text{Dissoziationsgrad des TBAC}$ ;  $k_1$  bzw.  $k_2 = \text{Geschwindigkeitskonstanten für Reaktion 1. bzw. 2. Ordnung}$ ).

Durch Auftragen von  $R/a$  gegen  $\alpha \cdot b$  erhält man eine Gerade mit  $k_1$  als Ordinatenabschnitt und  $k_2$  als Steigung;  $k_1$  und  $k_2$  wurden durch Ausgleichsrechnung bestimmt. Die Auswertung der Messungen bei 75 und  $85^\circ$ , die nur bei je einer TBAC-Konzentration durchgeführt wurden, erfolgte durch Anwendung der für Reaktionen 2. Ordnung geltenden Beziehung<sup>2</sup>)

$$\log(1 - F) = - \frac{k_2 \cdot \alpha \cdot (a + b)}{2.3} \cdot t \quad (4)$$

d. h., bei diesen Temperaturen wurde nur  $k_2$  ermittelt (zur Begründung siehe Diskussion im folgenden Abschnitt). Tab. 3 enthält die Aktivierungsenthalpie und -entropie.

Tab. 3. Kinetische Daten des Isotopenaustausches zwischen Isopropylchlorid, Benzylchlorid<sup>11)</sup> bzw. Diphenylchlormethan<sup>11)</sup> und Chlorid-Ionen in DMFA

	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CHCl	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub> Cl	(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> CHCl
$k_2^{30}$ (l/Mol·sec)	$(8.4 \pm 0.2) \cdot 10^{-7}$	$2.54 \cdot 10^{-3}$	$1.28 \cdot 10^{-5}$
$\Delta H^\ddagger$ (kcal/Mol)	$22.9 \pm 0.3$	18.0	20.5
$\Delta S^\ddagger$ (Cl/Mol)	$-9.9 \pm 0.8$	-11.0	-13.3

### 3. Diskussion

Tab. 2 zeigt, daß auf Grund der Auswertung nach Gl. (3) neben der S<sub>N</sub>2-Reaktion scheinbar eine S<sub>N</sub>1-Reaktion an dem Austausch beteiligt ist. Dabei muß jedoch berücksichtigt werden, daß die oben beschriebene <sup>36</sup>Cl<sup>⊖</sup> freisetzende Reaktion ohne TBAC, deren Natur nicht näher untersucht wurde, bei kleinem S<sub>N</sub>2-Umsatz formal als S<sub>N</sub>1 in Erscheinung tritt.  $k_1$  und das in Abbild. 2 ersichtliche  $k$  bei 100° stimmen innerhalb der Fehlergrenzen überein ( $2.0$  bzw.  $1.8 \cdot 10^{-7}$  sec<sup>-1</sup>). Das bedeutet, daß der Isotopenaustausch zwischen Isopropylchlorid und Chlorid-Ionen in DMFA als reine S<sub>N</sub>2-Reaktion abläuft. Zwei Methylgruppen in  $\alpha$ -Stellung ermöglichen also in DMFA nicht die Ausbildung eines hinreichend stabilen Carbonium-Ions.

Dieses Ergebnis bestätigt die Erfahrung<sup>3)</sup>, daß es sehr wesentlich ist, bei der Untersuchung der Kinetik von Isotopenaustauschreaktionen auf Nebenreaktionen zu achten. Man kann vermuten, daß auch der im System Isopropylbromid/LiBr/Aceton von *Le Roux* und *Swart*<sup>6)</sup> beobachtete geringe S<sub>N</sub>1-Anteil auf eine Nebenreaktion des Isopropylbromids zurückzuführen ist.

Tab. 3 zeigt, daß Diphenylchlormethan in DMFA etwa 15 mal schneller austauscht als Isopropylchlorid. Die  $\Delta H^\ddagger$ - und  $\Delta S^\ddagger$ -Werte lassen erkennen, daß der Energieaufwand zur Ausbildung des Übergangszustandes beim Diphenylchlormethan geringer ist als beim Isopropylchlorid, daß jedoch die sterische Behinderung des angreifenden Chlorid-Ions beim Diphenylchlormethan größer ist als beim Isopropylchlorid.

Der Isotopenaustausch des Isopropylchlorids ist bereits 1955 in Aceton untersucht worden<sup>1)</sup>. Die angegebene Geschwindigkeitskonstante kann jedoch nicht zum Vergleich herangezogen werden, weil die unvollständige Dissoziation des LiCl in Aceton bei der Auswertung nicht berücksichtigt wurde.

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

### Beschreibung der Versuche

#### a) Darstellung und Reinigung der Substanzen

*Dimethylformamid* (BASF, Ludwigshafen) ging bei der Fraktionierung bei 46–48°/14–15 Torr über. Die Hauptfraktion, die in einem mit P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> getrockneten Handschuhkasten aufbewahrt wurde, hatte bei 25° eine spezifische Leitfähigkeit von  $1.6 \cdot 10^{-7}$   $\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ .

*Tetrabutylammoniumchlorid* (Fluka, Schweiz) wurde aus Benzol/Petroläther umkristallisiert und i. Hochvak. bei 90° geschmolzen, um Reste Wasser zu entfernen; der gelbe Kuchen

<sup>11)</sup> Die Werte für  $\Delta H^\ddagger$  und  $\Delta S^\ddagger$  wurden aus den Messungen von *Casapieri* und *Swart*<sup>5)</sup> berechnet.

schmolz bei 86–88°. Erneutes Umkristallisieren aus Benzol/Petroläther führte zum Schmp. 90–92°, der nicht mehr erhöht werden konnte (Lit.<sup>12</sup>): Schmp. 90–92°. Das äußerst hygroskopische Salz wurde in einem mit P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> getrockneten Handschuhkasten aufbewahrt. Eine Chlorid-Bestimmung nach *Mohr* ergab innerhalb der Fehlergrenze ( $\pm 0.3\%$ ) den ber. Wert.

*Isopropylchlorid* wurde nach *Vogel*<sup>13</sup> aus *Isopropylalkohol* und konz. Salzsäure dargestellt, Sdp.<sub>762</sub> 35°; im Gaschromatogramm (1-m-K-Säule der Fa. Perkin-Elmer, 120°, Polyäthylenglykol 1500 auf Celite 575) und im IR-Spektrum<sup>14</sup> waren keine Verunreinigungen erkennbar.

#### b) Herstellung von <sup>36</sup>Cl-markiertem Isopropylchlorid

Inaktives Isopropylchlorid wurde durch Isotopenaustausch mit Li<sup>36</sup>Cl markiert, das aus 4.1 n H<sup>36</sup>Cl (Amersham, England) mit einer spezif. Aktivität von 343  $\mu\text{C}^{36}\text{Cl}/\text{g Cl}$  nach einem bereits beschriebenen Verfahren<sup>4)</sup> hergestellt wurde. Etwa 80 mg Li<sup>36</sup>Cl in 15 ccm DMFA und 3.5 ccm *Isopropylchlorid* erhitzte man 44 Std. in einer evakuierten und zugeschmolzenen Glasampulle auf 50°. Nach Öffnen der Ampulle wurden das DMFA und das *markierte Isopropylchlorid* i. Hochvak. abgezogen und mit Hilfe von flüssiger Luft kondensiert. Aus diesem Gemisch trennte man das Isopropylchlorid präparativ gaschromatographisch (Silikonfett auf Chromosorb, 140°) „gaschromatographisch rein“ ab (Ausb. 60%).

Zur Bestimmung der spezif. Aktivität bzw. Impulsrate wurden etwa 250 mg markiertes *Isopropylchlorid* in einer konz. Lösung von AgNO<sub>3</sub> in Wasser/Äthanol versieft (15 Std. bei Raumtemperatur; im Dunkeln). Das ausgefallene Ag<sup>36</sup>Cl wurde abfiltriert und gewaschen. Man stellte 4 Standard-Präparate her, die — zur Vermeidung von Meßfehlern durch unterschiedliche Selbstabsorption — etwa konstantes Flächengewicht besaßen (15 mg Ag<sup>36</sup>Cl pro cm<sup>2</sup>).

#### c) Bestimmung der Dichte, Viskosität und Dielektrizitätskonstanten von DMFA

Die Dichte  $d$  von DMFA wurde mit Hilfe eines 50-ccm-Pyknometers im Bereich 25–125° bestimmt; Auftrieb des Pyknometers und Temperaturabhängigkeit des Pyknometervolumens wurden dabei berücksichtigt<sup>15)</sup> (Fehler für  $d$ :  $\pm 0.02\%$ ).

Die Viskosität  $\eta$  von DMFA wurde mit Hilfe eines Höppler-Viskosimeters bestimmt (Kugelfall-Viskosimeter der Firma Haake, Berlin). Aus der Fallzeit  $t$  geeichter Kugeln ( $k_k$  = Kugelkonstante;  $d_k$  = Dichte der Kugel) wurde  $\eta$  nach der Gleichung

$$\eta = k_k \cdot (d_k - d_{\text{DMFA}}) \cdot t$$

berechnet (Fehler für  $\eta$ :  $\pm 0.2\%$ ).

Die Dielektrizitätskonstante  $\epsilon$  von DMFA erhielt man mit dem Multidekometer, Typ TK 06 (Firma Wissenschaftlich Technische Werkstätten, Weilheim) bei einer Meßfrequenz von etwa 100 KHz (Fehler für  $\epsilon$ :  $\pm 0.5\%$ ).

#### d) Durchführung der Leitfähigkeitsmessungen

Man arbeitete mit einer verschleißbaren Meßzelle (platinierete Pt-Elektroden) und einem Leitfähigkeitsmeßgerät der Fa. Wissenschaftlich Technische Werkstätten (Weilheim; Gerätetyp LB 2). Die Meßlösungen wurden aus einer Stammlösung von TBAC in DMFA durch Verdünnen hergestellt. Die Meßzelle wurde zunächst dreimal mit der Meßlösung vorgespült, dann gefüllt und vor der Messung 10 Min. thermostatisiert.

<sup>12)</sup> J. *Bufani* und K. H. *Stern*, J. Amer. chem. Soc. **83**, 4363 (1961).

<sup>13)</sup> A. J. *Vogel*, J. chem. Soc. [London] **1943**, 638.

<sup>14)</sup> Vergleich mit Spektrum der „DMS“-Kartei, Nr. 1732, Verlag Chemie GmbH, Weinheim/Bergstr.

<sup>15)</sup> F. W. *Küster* und A. *Thiel*, Logarithmische Rechentafeln, S. 117, Verlag Walter de Gruyter, Berlin 1958.

*e) Untersuchung der Nebenreaktion*

Zur Untersuchung der *Hydrolyse* des Isopropylchlorids bei der Aufarbeitung wurden Lösungen von  $^{36}\text{Cl}$ -markiertem Isopropylchlorid und TBAC in DMFA ohne vorheriges Erhitzen mit 15 ccm Diäthyläther (peroxidfrei) + 20 ccm Eiswasser extrahiert. Die wäßrige Phase wurde nochmals mit 15 ccm Äther geschüttelt. Anschließend konnten in der wäßr. Phase im Mittel 0.026% der Aktivität des eingesetzten Isopropylchlorids nachgewiesen werden.

Zur Untersuchung der *thermischen Zersetzung* des in DMFA gelösten  $^{36}\text{Cl}$ Isopropylchlorids wurden DMFA-Lösungen (10 ccm) in Ampullen verschieden lang auf 95, 100 und 110° erhitzt. Anschließend wurde die zur Ausfällung von etwa 16 mg AgCl notwendige Menge an TBAC (in DMFA gelöst) zugewogen. Die weitere Behandlung der Reaktionslösungen in Abschnitt f) entsprach der benutzten Technik.

*f) Untersuchung der Kinetik des Isotopenaustausches*

Zunächst wurden durch Einwaage Stammlösungen von  $^{36}\text{Cl}$ -markiertem Isopropylchlorid in DMFA bzw. TBAC in DMFA hergestellt (1.624 mg Isopropylchlorid/g Lösung bzw.  $3.377 \cdot 10^{-2}$  mMol TBAC/g Lösung). Das sehr flüchtige  $^{36}\text{Cl}$ Isopropylchlorid wurde zur Einwaage i. Hochvak. in eine dünnwandige Glasampulle destilliert, die abgeschmolzen, gewogen und dann in einem mit einer gewogenen Menge DMFA gefüllten Kolben zertrümmert wurde.

Zur Herstellung der Reaktionslösungen wurden berechnete Mengen der Stammlösungen und des reinen Lösungsmittels DMFA gewogen und gemischt. Die Reaktionslösungen wurden dann in Mengen von je 10 ccm in Glasampullen gefüllt, die mit einer Abschmelzstelle und – zum Verschließen – mit einem Schliff versehen waren. Die gefüllten und verschlossenen Glasampullen wurden in flüssiger Luft gekühlt und dann abgeschmolzen.

Das Ansetzen der Stammlösungen und Reaktionslösungen sowie das Füllen der Ampullen wurde in einem mit  $\text{P}_2\text{O}_5$  getrockneten Handschuhkasten durchgeführt.

Die Ampullen (i. allg. 7 pro Versuchsreihe) wurden in einem Thermostaten erhitzt und nach den gewünschten Zeiten entnommen, mit flüssiger Luft abgeschreckt und geöffnet. Die Reaktionslösungen wurden zur Erzielung konstanter Mengen an AgCl-Niederschlag je nach TBAC-Gehalt mit berechneten Mengen der TBAC-Stammlösung versetzt und dann mit einem Gemisch von 20 ccm Eiswasser und 15 ccm peroxidfreiem Diäthyläther extrahiert. Die wäßr. Phase wurde darauf nochmals mit 15 ccm Äther extrahiert. In der wäßr. Phase wurden die Chlorid-Ionen mit überschüss. 0.05 n  $\text{AgNO}_3$ -Lösung (1 n  $\text{HNO}_3$ ) ausgefällt. Die weitere Behandlung des Niederschlags ist bereits beschrieben<sup>4)</sup>. Die AgCl-Präparate hatten ein Flächengewicht von etwa 16 mg AgCl/cm<sup>2</sup>. Ihre Aktivität wurde mit einem Methan-Durchflußzähler gemessen. Die gemessenen Impulsraten mußten durch Multiplikation mit dem Verdünnungsfaktor  $f = (m + m_z)/m$  korrigiert werden ( $m$  = Menge Chlorid-Ionen in der Ampulle,  $m_z$  = Menge an zugesetzten Chlorid-Ionen).

[425/65]