

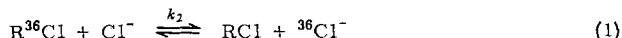
Helmut Strecker und Horst Elias

Zur Lösungsmittelabhängigkeit sekundärer kinetischer H/D-Isotopie-Effekte bei S_N2 -Reaktionen organischer Chloride

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

(Eingegangen am 13. September 1968)

Der sekundäre kinetische H/D-Isotopie-Effekt $k_{2(H)}/k_{2(D)}$ für bimolekulare Isotopenaustauschreaktionen des Typs



wurde mit $\text{RCI} = \text{Isopropylchlorid}$ bzw. $\text{Isopropylchlorid-d}_6$ (1.1.1.3.3.3-Hexadeutero-2-chlor-propan) und Benzylchlorid bzw. Benzylchlorid-d_7 in Dimethylsulfoxid (DMS), Dimethylformamid (DMF), *n*-Butanol und tert.-Pentylalkohol bestimmt. Die $k_{2(H)}/k_{2(D)}$ -Werte zeigen innerhalb der Fehlergrenze keine Lösungsmittelabhängigkeit. Für das System $\text{Benzylchlorid (Benzylchlorid-d}_7)/\text{Cl}^-$ liegen die Werte bei 35° für die verschiedenen Lösungsmittel zwischen 1.08 und 1.12 und für das System $\text{Isopropylchlorid (Isopropylchlorid-d}_6)/\text{Cl}^-$ bei 100° zwischen 1.12 und 1.14. Für den Isotopenaustausch in den Systemen $\text{Isopropylchlorid}/\text{Cl}^-/\text{DMS}$, $\text{Isopropylchlorid}/\text{Cl}^-/\text{tert.-Pentylalkohol}$ und $\text{Benzylchlorid}/\text{Cl}^-/\text{n-Butanol}$ wurden die Geschwindigkeitskonstanten und die Aktivierungsenergien bestimmt. Die Dissoziationskonstanten von LiCl in DMS und von Tetra-*n*-butylammoniumchlorid ($[\text{Bu}_4\text{N}]\text{Cl}$) in *n*-Butanol wurden durch Leitfähigkeitsmessungen ermittelt.

Sekundäre kinetische H/D-Isotopie-Effekte (k_H/k_D) sind bereits bei verschiedenen Typen von S_N -Reaktionen untersucht worden, und zwar vor allem bei Solvolyse-Reaktionen^{1,2)} und bei Austauschreaktionen organischer Verbindungen^{3–5)}.

Dabei hat sich gezeigt, daß der Isotopie-Effekt bei S_N1 -Reaktionen etwa 20% pro α -D-Atom beträgt und bei S_N2 -Reaktionen mit etwa 3% pro α -D-Atom bzw. 1% pro β -D-Atom deutlich kleiner ist (α -D-Atom: D-Atom am C-Atom, das den zur Reaktion gebrachten Substituenten trägt; β -D-Atom: D-Atom am benachbarten C-Atom).

1) L. Melander, *Isotope Effects on Reactions Rates*, S. 89ff., Roland Press Co., New York 1960.

2) A. Streitwieser jr., *Solvolytic Displacement Reactions*, S. 173, McGraw-Hill Book Company, New York 1962.

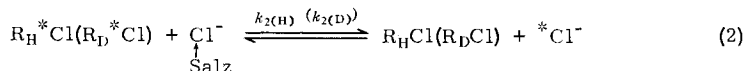
3) K. T. Lefk, *Canad. J. Chem.* **42**, 851 (1964).

4) A. A. Zavitsas und S. Seltzer, *Brookhaven National Laboratory Annual Report*, S. 56, Juli 1963.

5) B. Östman, *J. Amer. chem. Soc.* **87**, 3163 (1965).

Der Einfluß des Lösungsmittels auf die Größe von kinetischen Isotopie-Effekten ist bisher noch nicht systematisch untersucht worden. *Ropp* und *Raaen*⁶⁾ beobachteten bei der Verseifung von Benzoesäure-äthylester (bzw. Benzoesäure-äthylester mit ^{14}C -Carboxyl-Kohlenstoff) innerhalb der Fehlergrenzen eine geringe Erhöhung des $^{12}\text{C}/^{14}\text{C}$ -Isotopie-Effektes beim Übergang von wäßrigem Aceton zu wäßrigem Äthanol. *Zavitsas* und *Seltzer*⁷⁾ untersuchten den H/D-Isotopie-Effekt beim Isotopenaustausch zwischen Jod-markiertem Methyljodid (bzw. CD_3^*J) und Jodidionen und fanden $k_{\text{H}}/k_{\text{D}} = 1.10 \pm 0.04$ in Wasser und $k_{\text{H}}/k_{\text{D}} = 1.05 \pm 0.01$ in Äthanol als Lösungsmittel.

In der vorliegenden Arbeit wurden entsprechend folgendem Reaktionsschema (2)



die Geschwindigkeitskonstanten $k_{2(\text{H})}$ bzw. $k_{2(\text{D})}$ für den bimolekularen Isotopenaustausch zwischen zwei nicht deuterierten bzw. deuterierten organischen Chloriden und Chloridionen in verschiedenen Lösungsmitteln bestimmt. Als Chloride RCl wurden Benzylchlorid bzw. Benzylchlorid- d_7 sowie Isopropylchlorid bzw. Isopropylchlorid- d_6 (1.1.1.3.3.3-Hexadeutero-2-chlor-propan) eingesetzt; sie waren mit dem β^- -Strahler ^{36}Cl markiert ($E_{\text{max}} = 0.71$ MeV; $t_{1/2} = 3 \cdot 10^5$ a). Als Salze wurden Lithiumchlorid und Tetrabutylammoniumchlorid ($[\text{Bu}_4\text{N}]\text{Cl}$) benutzt. Als Lösungsmittel sehr unterschiedlicher Solvatisierungseigenschaften wurden Dimethylsulfoxid (DMS), Dimethylformamid (DMF), tert.-Pentylalkohol und n-Butanol verwendet.

Voraussetzung für die Bestimmung des kinetischen Isotopie-Effektes $k_{2(\text{H})}/k_{2(\text{D})}$ waren Leitfähigkeitsmessungen (Bestimmung der Dissoziationskonstanten der Salze) und kinetische Messungen (Prüfung auf Nebenreaktionen; Bestimmung der Reaktionsordnung und Aktivierungsenergie) in den verschiedenen Lösungsmitteln.

1. Leitfähigkeitsmessungen

Für die Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten der Isotopenaustauschreaktionen gemäß Gl. (2) werden die Dissoziationskonstante K_{D} bzw. der Dissoziationsgrad α der Salze LiCl und $[\text{Bu}_4\text{N}]\text{Cl}$ in den verschiedenen Lösungsmitteln benötigt. Die K_{D} -Werte für die Systeme LiCl/DMF und $[\text{Bu}_4\text{N}]\text{Cl}/\text{DMF}$ sind bekannt^{8,9)}; für das System LiCl/DMS werden zwei unterschiedliche K_{D} -Werte angegeben^{10,11)}.

Deshalb wurden Leitfähigkeitsmessungen in den Systemen LiCl/DMS (bei 20°), $[\text{Bu}_4\text{N}]\text{Cl}/\text{n-Butanol}$ (bei 20°) und $[\text{Bu}_4\text{N}]\text{Cl}/\text{tert.-Pentylalkohol}$ (bei 20, 60 und 100°) durchgeführt (Abbild. 1 und 2). Die Auswertung dieser Messungen geschah nach dem Verfahren von *Shedlovsky*¹²⁾, dessen Anwendung bereits beschrieben worden ist¹³⁾.

6) G. A. Ropp und V. F. Raaen, J. chem. Physics **22**, 1223 (1954).

7) S. Seltzer und A. A. Zavitsas, Brookhaven National Laboratory Report Nr. 10997, 1967.

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

9) H. Elias und H. Strecker, Chem. Ber. **99**, 1019 (1966).

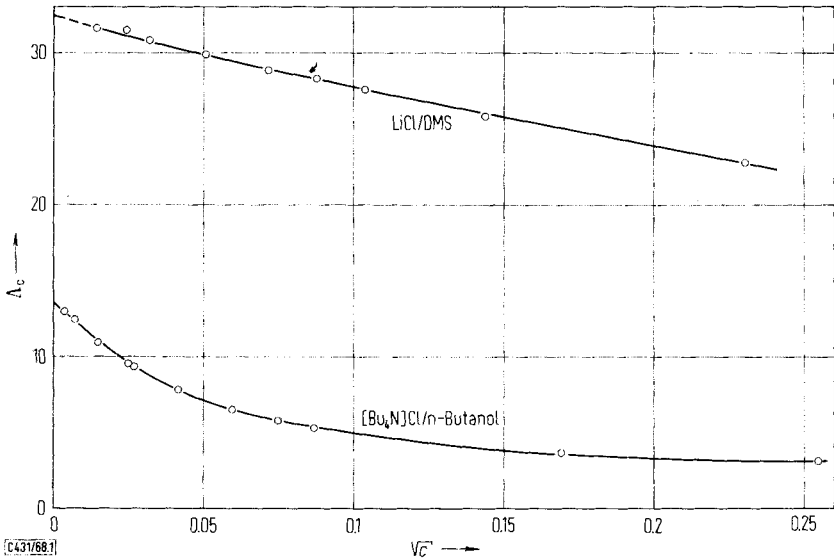
10) P. Casapieri und E. R. Swart, J. chem. Soc. [London] **1963**, 1254.

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

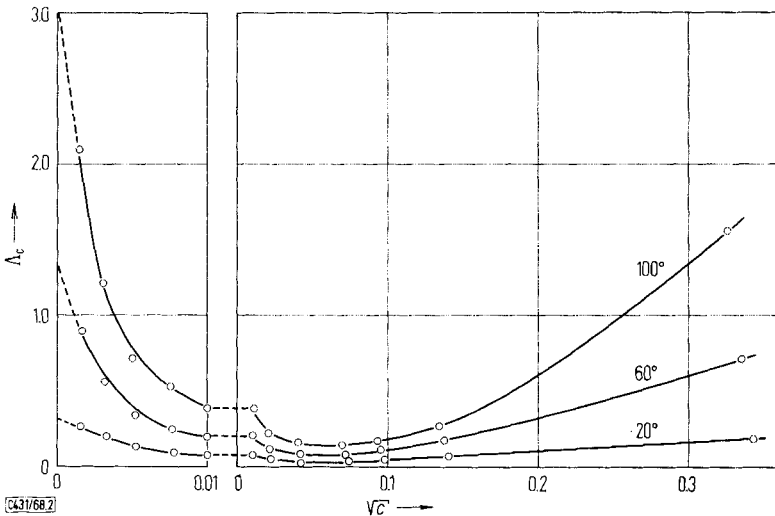
12) S. H. S. Harned und P. B. Owen, The Physical Chemistry of Electrolytic Solutions, Reinhold Publishing Corp., New York 1958.

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

Die Ergebnisse sind in Tab. 1 enthalten (zur Umrechnung der K_D^0 -Werte auf die angegebenen höheren Temperaturen wurden die von Fuoss und Kraus¹⁴⁾ abgeleiteten Beziehungen benutzt; die α -Werte wurden in der üblichen Weise¹¹⁾ berechnet).



Abbild. 1. Äquivalentleitfähigkeit von $[Bu_4N]Cl$ in n -Butanol und $LiCl$ in DMS bei 20° als Funktion der Konzentration



Abbild. 2. Äquivalentleitfähigkeit von $[Bu_4N]Cl$ in tert.-Pentylalkohol bei 20, 60 und 100° als Funktion der Konzentration (Anfangsverlauf der Kurve vergrößert dargestellt)

¹⁴⁾ R. M. Fuoss und C. A. Kraus, J. Amer. chem. Soc. 55, 1019 (1933).

Man sieht, daß die K_D -Werte mit steigender Temperatur fallen; dieses Verhalten ist für die Dissoziation von Salzen in organischen Lösungsmitteln typisch^{8-11,13}). LiCl ist in DMS wesentlich stärker dissoziiert als $[\text{Bu}_4\text{N}]\text{Cl}$ in n-Butanol, was sowohl an den K_D -Werten als auch an den α -Werten zu erkennen ist. Der K_D^{30} -Wert für das System LiCl/DMS ist um 30% kleiner als der von *Casapieri* und *Swart*¹⁰) angegebene ($K_D^{30} = 0.259 \text{ Mol/l}$; $\bar{a} = 2.25 \text{ \AA}$); er ist deutlich verschieden von dem für dieses System auf kinetischem Wege bestimmten K_D -Wert¹¹) ($K_D^{30} = 2.41 \cdot 10^{-2} \text{ Mol/l}$; $\bar{a} = 1.12 \text{ \AA}$).

Tab. 1. Dissoziation in den Systemen LiCl/DMS und $[\text{Bu}_4\text{N}]\text{Cl}/n\text{-Butanol}$

System	Temp. [°C]	Dissoziationskonstante K_D [Mol/l]	Kleinster Ionenabstand \bar{a} [Å]	Dissoziationsgrad α
LiCl/DMS	20.0	0.195	3.38	0.978 (bei $5.18 \cdot 10^{-3} \text{ Mol/l}$)
	50.0	0.165		
	100.0	0.124		
$[\text{Bu}_4\text{N}]\text{Cl}/n\text{-Butanol}$	20.0	$10.7 \cdot 10^{-4}$	3.52	0.548 (bei $5.57 \cdot 10^{-3} \text{ Mol/l}$)
	54.6	$3.26 \cdot 10^{-4}$		
	77.3	$1.26 \cdot 10^{-4}$		

Im System $[\text{Bu}_4\text{N}]\text{Cl}/\text{tert.}-\text{Pentylalkohol}$ durchläuft die Äquivalentleitfähigkeit bei etwa $3 \cdot 10^{-3} \text{ Mol/l}$ Salz ein Minimum; es ist anzunehmen, daß dieser Verlauf auf der Bildung von Tripelionen beruht. Eine Auswertung dieser Messungen im Bereich des Minimums (Bereich der kinetischen Messungen) ist mit dem Verfahren von *Shedlovsky* nicht möglich, weil dabei die Bildung von Tripelionen nicht berücksichtigt wird.

2. Kinetische Messungen

2.1 Nebenreaktionen

Auf Grund früherer Erfahrungen^{9,11,13}) wurde geprüft, ob Benzylchlorid bzw. Isopropylchlorid in Nebenreaktionen Chloridionen bilden.

Bei der Aufarbeitung der Proben (Extraktion der Lösungen mit $\text{H}_2\text{O}/\text{Äther}$, Schütteldauer etwa 1 Min.) fand in geringem Umfang eine Hydrolyse der Chloride statt (0.02–1%). Da sie in allen Proben konstant war, konnte sie vernachlässigt werden.

Es zeigte sich, daß beim Erhitzen der ^{36}Cl -markierten Chloride in den verschiedenen Lösungsmitteln (unter den Bedingungen des Isotopenaustausches) im System Isopropylchlorid/tert.-Pentylalkohol (100°, 7 Std.) keine, in den Systemen Isopropylchlorid/DMS und Isopropylchlorid/n-Butanol in geringem Umfang (0.03–4%) Chloridionen abgespalten werden. Die Abspaltung in den letzteren Systemen nimmt linear mit der Zeit zu.

Unter der Annahme einer quasimonomolekularen Reaktion des organischen Chlorids mit dem Lösungsmittel wurde aus dem Abspaltungsgrad β die Geschwindigkeitskonstante k_A für die Abspaltungsreaktion ermittelt:

$$\ln(1 - \beta) = -k_A \cdot t$$

$$(\beta = [\text{Cl}^-]/[\text{RCl}]_0, t = \text{Reaktionszeit})$$

Tab. 2 enthält die bei verschiedenen Temperaturen für die Systeme Benzylchlorid/n-Butanol und Isopropylchlorid/DMS bestimmten Werte.

In den Systemen Isopropylchlorid/DMF, Benzylchlorid/DMF und Benzylchlorid/DMS wurden die Nebenreaktionen bereits früher untersucht⁸⁻¹⁰.

Durch NMR- und Massenspektrometrie wurde nachgewiesen, daß zwischen Isopropylchlorid-d₆ bzw. Benzylchlorid-d₇ und den verwendeten Lösungsmitteln unter den Bedingungen des Isotopenaustausches kein H/D-Austausch stattfindet.

Tab. 2. Abspaltung von Chloridionen als Funktion der Temperatur

System	Temperatur [°C]	10 ³ · Konzentration [Mol/l]	10 ⁸ k _A [sec ⁻¹]
Benzylchlorid/n-Butanol	35.0	10.42	1.55
	54.6	10.98	23.6
	67.1	7.53	78.9
	77.3	7.45	162
Benzylchlorid-d ₇ /n-Butanol	77.3	3.82	160
Isopropylchlorid/DMS	77.7	13.2	21.7
	89.7	13.1	61.6
	90.6	3.56	70.5
	100.0	13.0	127
	100.0	3.54	143
Isopropylchlorid-d ₆ /DMS	100.0	13.0	133

2.2 Isotopenaustausch und Isotopie-Effekte

Die kinetische Auswertung der Messung des Isotopenaustausches in den verschiedenen Systemen mit Hilfe der *McKayschen* Gleichung wurde bereits beschrieben¹¹.

In den Systemen Isopropylchlorid/DMS und Benzylchlorid/n-Butanol wurde die beim Erhitzen in merklichem Umfang stattfindende Abspaltung von Chloridionen (siehe Abschnitt 2.1) durch Auswertung der Messungen nach einer von *Elias* und Mitarbb.¹¹ abgeleiteten Beziehung berücksichtigt.

In den Tabellen 3–8 sind die Versuchsbedingungen und die Ergebnisse enthalten. Die Dissoziationsgrade α wurden aus den Dissoziationskonstanten berechnet, die zum Teil bekannt⁸⁻¹⁰ und zum Teil in Abschnitt 1. enthalten sind.

Im System Benzylchlorid(Benzylchlorid-d₇)/LiCl/DMS (Tab. 3) läuft der Isotopenaustausch bei 35° hauptsächlich als S_N2-Reaktion (siehe Geschwindigkeitskonstanten k_2) und nur in geringem Umfang als S_N1-Reaktion ab (siehe Geschwindigkeitskonstanten k_1). In allen anderen Systemen handelt es sich bei dem Isotopenaustausch um S_N2-Reaktionen, was aus der Konzentrationsunabhängigkeit der bei konstanter Temperatur gemessenen k_2 -Werte hervorgeht.

Für die Umrechnung der in den Tabellen 4 bzw. 7 angegebenen k_2 -Werte auf 35° bzw. 100° wurden die Aktivierungsenergien 18.6⁸) bzw. 23.6 kcal/Mol⁹) benutzt. Da im System Isopropylchlorid(Isopropylchlorid-d₆)/[Bu₄N]Cl/tert.-Pentylalkohol

Tab. 3. Bestimmung von $k_{1(H)}$ bzw. $k_{1(D)}$ und $k_{2(H)}$ bzw. $k_{2(D)}$ im System Benzylchlorid(Benzylchlorid-d₇)/LiCl/DMS bei 35.0°

[Benzylchlorid] · 10 ³ [Mol/l]	[LiCl] · 10 ³ [Mol/l]	α	$\alpha \cdot [\text{LiCl}] \cdot 10^3$ [Mol/l]	$(R/[\text{Benzylchlorid}]) \cdot 10^6$ [sec ⁻¹]	$10^7 k_1$ [sec ⁻¹], $10^3 k_2$ [l/Mol · sec]
5.87	13.05	0.9583	12.51	22.86	} $k_{1(H)} = 5.6 \pm 1.0$ $k_{1(D)} = 5.6 \pm 0.7$ $k_{2(H)} = 1.78_6 \pm 0.02_1$ $k_{2(D)} = 1.62_8 \pm 0.01_6$
5.63 ^{a)}	12.61	0.9593	12.10	20.24	
5.34	7.10	0.9738	6.91	12.98	
5.28 ^{a)}	6.82	0.9746	6.65	11.33	
5.61	2.74	0.9882	2.71	5.35	
1.71 ^{a)}	3.11	0.9868	3.07	5.57	

a) Benzylchlorid-d₇.Tab. 4. Geschwindigkeitskonstanten und Isotopie-Effekt im System Benzylchlorid(Benzylchlorid-d₇)/Cl⁻/DMF

Temperatur [°C]	[Benzylchlorid] · 10 ³ [Mol/l]	[Salz] · 10 ³ [Mol/l]	α	$10^3 k_2$ [l/Mol · sec]	$10^3 k_2^{35}$ [l/Mol · sec]	$k_{2(H)}/k_{2(D)}$
35.4	4.53	10.67 ^{b)}	0.89	4.91 ₆	4.72 ₆	} 1.08 ₆
35.4	5.25 ^{a)}	10.81 ^{b)}	0.89	4.52 ₅	4.35 ₀	
34.9	5.63	11.73 ^{c)}	0.77	4.38 ₆	4.43 ₀	} 1.09 ₄
34.9	4.68 ^{a)}	11.75 ^{c)}	0.77	4.00 ₉	4.04 ₀	
35.4	4.34	11.80 ^{c)}	0.77	4.68 ₈	4.50 ₇	} 1.07 ₁
35.4	4.47 ^{a)}	11.68 ^{c)}	0.77	4.37 ₇	4.20 ₈	

Mittelwert: 1.08₄ ± 0.01₂a) Benzylchlorid-d₇, b) [Bu₄N]Cl, c) LiCl.Tab. 5. Geschwindigkeitskonstanten und Isotopie-Effekt im System Benzylchlorid(Benzylchlorid-d₇)/[Bu₄N]Cl/n-Butanol

Temperatur [°C]	[Benzylchlorid] · 10 ³ [Mol/l]	[Bu ₄ N]Cl] · 10 ³ [Mol/l]	α	$10^5 k_2$ [l/Mol · sec]	$k_{2(H)}/k_{2(D)}$
35.0	9.17	9.12	0.4122	2.16 ₃	} 1.10 ₅
54.6	9.95	9.06	0.3099	28.8 ₁	
67.1	7.80	7.70	0.2543	106.1	
77.3	14.18	13.53	0.1823	373.8	
77.3	7.71	7.61	0.2099	361.2	
77.3	3.84	3.71	0.2567	341.3	
77.3	4.41	9.32	0.1992	374.9	
77.3	4.89 ^{a)}	9.10	0.2004	339.4	
77.3	4.42	8.82	0.2020	388.3	
77.3	4.93 ^{a)}	8.71	0.2027	346.8	
77.3	5.95	7.53	0.2105	375.7	
77.3	5.89 ^{a)}	6.75	0.2164	345.5	

Mittelwert: 1.10₄ ± 0.01₆a) Benzylchlorid-d₇.

der Dissoziationsgrad α wegen der vermuteten Bildung von Tripelionen nicht bestimmt werden konnte, wurde in Tab. 8 an Stelle von k_2 das Produkt $\alpha \cdot k_2$ angegeben. Dieses Produkt ist bei 100° in dem untersuchten Konzentrationsbereich praktisch konzentrationsunabhängig (s. auch Abbild. 2). Trägt man die in Tab. 8 angegebenen $R/[\text{Isopropylchlorid}]$ -Werte als Funktion der Konzentration an $[\text{Bu}_4\text{N}]\text{Cl}$ auf, so erhält man eine durch den Nullpunkt verlaufende Gerade. Das bedeutet, daß einerseits die α -Werte konstant sind und daß andererseits der Isotopenaustausch als S_N2-Reaktion verläuft.

Tab. 6. Geschwindigkeitskonstanten und Isotopie-Effekt im System
 Isopropylchlorid(Isopropylchlorid-d₆)/LiCl/DMS

Temperatur [°C]	[Isopropylchlorid] · 10 ³ [Mol/l]	[LiCl] · 10 ³ [Mol/l]	α	$10^4 k_2$ [l/Mol · sec]	$k_2(\text{H})/k_2(\text{D})$
99.1	16.80	23.70	0.9064	7.83 ₁	
90.0	11.60	15.93	0.9331	3.40 ₃	
70.2	7.74	15.16	0.9446	0.463 ₈	
100.0	6.96	10.05	0.9467	9.50 ₄	
100.0	6.13	5.01	0.9684	9.41 ₉	
100.0	14.09	20.34	0.9147	9.32 ₀	} 1.15 ₀
100.0	13.06 ^{a)}	20.34	0.9147	8.10 ₅	
100.0	14.09	20.34	0.9147	9.51 ₇	} 1.15 ₈
100.0	13.06 ^{a)}	20.34	0.9147	8.21 ₇	
100.0	14.09	20.34	0.9147	9.30 ₁	} 1.10 ₆
100.0	13.06 ^{a)}	20.34	0.9147	8.41 ₁	

Mittelwert: 1.13₈ ± 0.04₀a) Isopropylchlorid-d₆.
 Tab. 7. Geschwindigkeitskonstanten und Isotopie-Effekt im System
 Isopropylchlorid(Isopropylchlorid-d₆)/LiCl/DMF

Temperatur [°C]	[Isopropylchlorid] · 10 ³ [Mol/l]	[LiCl] · 10 ³ [Mol/l]	α	$10^3 k_2$ [l/Mol · sec]	$10^3 k_2^{100}$ [l/Mol · sec]	$k_2(\text{H})/k_2(\text{D})$
100.8	8.68	8.77	0.6764	2.11 ₅	1.99 ₂	} 1.11 ₁
100.8	8.16 ^{a)}	9.03	0.6719	1.90 ₃	1.79 ₃	
99.3	8.78	10.71	0.6441	1.87 ₆	1.99 ₂	} 1.13 ₁
99.3	8.27 ^{a)}	10.40	0.6486	1.65 ₉	1.76 ₁	
99.3	8.65	10.58	0.6461	1.88 ₄	2.00 ₀	} 1.11 ₇
99.3	7.98 ^{a)}	10.48	0.6478	1.68 ₇	1.79 ₁	

Mittelwert: 1.11₇ ± 0.01₀a) Isopropylchlorid-d₆.
 Tab. 8. Geschwindigkeitskonstanten und Isotopie-Effekt im System
 Isopropylchlorid(Isopropylchlorid-d₆)/[Bu₄N]Cl/tert.-Pentylalkohol

Temperatur [°C]	[Isopropylchlorid] · 10 ³ [Mol/l]	$c_2 \cdot 10^3$ [Mol/l]	$(R/[\text{Isopropylchlorid}]) \cdot 10^7$ [sec ⁻¹]	$10^5 \cdot \alpha \cdot k_2$ [l/Mol · sec]	$k_2(\text{H})/k_2(\text{D})$
100.0	8.83	12.32	6.716	5.45 ₁	
89.6	8.92	12.77		2.22 ₈	
83.0	9.00	12.89		1.21 ₂	
100.0	5.06	11.73	6.460	5.50 ₇	
100.0	6.16	10.47	5.690	5.43 ₅	
100.0	6.14	5.20	2.813	5.41 ₀	
100.0	12.41	12.50	6.783	5.42 ₆	} 1.14 ₅
100.0	12.41 ^{a)}	12.50		4.74 ₁	
100.0	12.41	12.50	6.861	5.48 ₉	} 1.12 ₂
100.0	12.41 ^{a)}	12.50		4.89 ₂	
100.0	12.41	12.50	6.846	5.47 ₇	} 1.13 ₂
100.0	12.41 ^{a)}	12.50		4.84 ₁	

Mittelwert: 1.13₃ ± 0.01₉a) Isopropylchlorid-d₆.

In Tab. 9 sind die Geschwindigkeitskonstanten für die Nebenreaktionen (k_A) und für den bimolekularen Isotopenaustausch (k_2) sowie die Aktivierungsenergien (E_A) zusammengestellt.

Eine Zusammenstellung der Isotopie-Effekte findet sich in den Tabellen 10 und 11. Die Untersuchung im System Benzylchlorid(Benzylchlorid-d₇)/[Bu₄N]Cl/n-Butanol wurde wegen der geringen Austauschgeschwindigkeit bei 77.3° (statt bei 35°) aus-

geführt. Der für 35° angegebene Wert wurde unter der vereinfachenden Annahme gleicher Stoßfaktoren für deuterierte und nicht deuterierte Verbindung errechnet. Dann gilt:

$$\frac{\ln(k_2(\text{H})/k_2(\text{D}))T_1}{\ln(k_2(\text{H})/k_2(\text{D}))T_2} = \frac{T_2}{T_1}$$

Der so für 35° errechnete Isotopie-Effekt stellt einen oberen Grenzwert dar.

Tab. 9. Ergebnisse der kinetischen Messungen

organ. Chlorid	Lösungsmittel	Temperatur [°C]	k_A [sec ⁻¹]	k_2 [l/Mol·sec]	k_2^* [l/Mol·sec]	E_A [kcal/Mol]
Isopropylchlorid	DMS	100.0	$(1.3 \pm 0.1) \cdot 10^{-6}$	$(9.38 \pm 0.12) \cdot 10^{-4}$	$(1.58 \pm 0.02) \cdot 10^{-7}$	$25.5_2 \pm 0.4_5$
Isopropylchlorid	tert.-Pentylalkohol ^{a)}	100.0	$< 10^{-9}$	$(5.46 \pm 0.03) \cdot 10^{-5}$	$(1.70 \pm 0.02) \cdot 10^{-8}$	$23.8_1 \pm 0.1_7$
Benzylchlorid	n-Butanol	77.3	$(1.6 \pm 0.1) \cdot 10^{-6}$	$(3.80 \pm 0.08) \cdot 10^{-3}$	$(5.25 \pm 0.02) \cdot 10^{-6}$	$25.1_1 \pm 0.3_2$

^{a)} $\alpha \cdot k_2$ und Temperaturabhängigkeit von $\alpha \cdot k_2$.

Tab. 10. Kinetische H/D-Isotopie-Effekte in den Systemen Benzylchlorid(Benzylchlorid-d₇)/Cl⁻/Lösungsmittel

Lösungsmittel	Temperatur [°C]	DK	$k_2(\text{H})$ [l/Mol·sec]	$k_2(\text{D})$ [l/Mol·sec]	$k_2(\text{H})/k_2(\text{D})$
DMS	35.0	46.4	$(1.78_6 \pm 0.02_1) \cdot 10^{-3}$	$(1.62_5 \pm 0.01_6) \cdot 10^{-3}$	$1.09_8 \pm 0.01_6$
DMF	35.0	35.1	$(4.55_4 \pm 0.15_3) \cdot 10^{-3}$	$(4.20_2 \pm 0.15_8) \cdot 10^{-3}$	$1.08_4 \pm 0.01_2$
n-Butanol	77.3	11.2	$(3.79_7 \pm 0.07_5) \cdot 10^{-3}$	$(3.43_6 \pm 0.04_6) \cdot 10^{-3}$	$1.10_4 \pm 0.01_6$
n-Butanol ^{a)}	35.0	15.4	$(2.17_7 \pm 0.04_4) \cdot 10^{-5}$	$(1.94_1 \pm 0.02_3) \cdot 10^{-5}$	$1.11_9 \pm 0.01_7$

^{a)} Auf 35.0° umgerechnet.

Tab. 11. Kinetische H/D-Isotopie-Effekt ein den Systemen Isopropylchlorid(Isopropylchlorid-d₆)/Cl⁻/Lösungsmittel

Lösungsmittel	Temperatur [°C]	DK	$k_2(\text{H})$ [l/Mol·sec]	$k_2(\text{D})$ [l/Mol·sec]	$k_2(\text{H})/k_2(\text{D})$
DMS	100.0	34.9	$(9.37_9 \pm 0.12_0) \cdot 10^{-4}$	$(8.24_4 \pm 0.15_3) \cdot 10^{-4}$	$1.13_8 \pm 0.04_0$
DMF	100.0	25.4	$(1.99_5 \pm 0.00_5) \cdot 10^{-3}$	$(1.78_2 \pm 0.01_8) \cdot 10^{-3}$	$1.11_7 \pm 0.01_0$
tert.-Pentylalkohol ^{a)}	100.0	5.1	$(5.46_4 \pm 0.03_4) \cdot 10^{-5}$	$(4.82_5 \pm 0.07_7) \cdot 10^{-5}$	$1.13_3 \pm 0.01_9$

^{a)} $\alpha \cdot k_2$.

3. Diskussion

Die Geschwindigkeitskonstanten k_2 (im Fall des Lösungsmittels tert.-Pentylalkohol $\alpha \cdot k_2$) für den Isotopenaustausch zwischen Benzylchlorid und Chloridionen verhalten sich bei 35° in den Lösungsmitteln DMF, DMS und n-Butanol wie 210:82:1. Dieses Ergebnis bestätigt die allgemeine Erfahrung, daß bei S_N2-Reaktionen die Geschwindigkeitskonstanten in aprotischen polaren Lösungsmitteln (DMS, DMF) unter vergleichbaren Bedingungen größer sind als in protischen (n-Butanol); beim gleichen Lösungsmitteltyp wird k_2 mit steigender Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels

kleiner^{15, 16}). In den Systemen Isopropylchlorid/Cl⁻/Lösungsmittel findet man bei 100° die analoge Abhängigkeit für die Geschwindigkeitskonstanten; nur ist hier bei der höheren Reaktionstemperatur der Effekt weniger differenziert ($k_2(\text{DMS}) : k_2(\text{DMF}) : \alpha \cdot k_2(\text{tert.-Pentylalkohol}) = 17 : 37 : 1$).

Der Isotopie-Effekt $k_{2(\text{H})}/k_{2(\text{D})}$ ist in allen Systemen > 1 und liegt in den Systemen Benzylchlorid(Benzylchlorid-d₇)/Cl⁻/Lösungsmittel zwischen 1.08 und 1.12 und in den Systemen Isopropylchlorid(Isopropylchlorid-d₆)/Cl⁻/Lösungsmittel zwischen 1.12 und 1.14. Damit handelt es sich um „normale“ Isotopie-Effekte, d. h. das schwerere Molekül reagiert langsamer als das leichtere. Vergleicht man die in der Literatur angegebenen Werte für den α -H/D-Isotopie-Effekt bei S_N2-Reaktionen (ca. 3% pro α -D-Atom^{3, 5}) mit den in dieser Arbeit bestimmten Werten, so zeigt sich, daß ein vollständig deuterierter Phenylrest am Reaktionszentrum etwa den gleichen Isotopie-Effekt hervorruft wie ein D-Atom am Reaktionszentrum¹⁷). Der für das System Isopropylchlorid(Isopropylchlorid-d₆)/Cl⁻/Lösungsmittel gefundene β -H/D-Isotopie-Effekt mit Werten zwischen 1.12 und 1.14 stimmt innerhalb der Fehlergrenzen mit einem in der Literatur angegebenen Wert überein³).

Im Hinblick auf unsere Fragestellung kann man die Ergebnisse folgendermaßen zusammenfassen: die Größe des sekundären kinetischen H/D-Isotopie-Effektes für den Isotopenaustausch in den Systemen Benzylchlorid (Benzylchlorid-d₇)/Cl⁻/Lösungsmittel bzw. Isopropylchlorid(Isopropylchlorid-d₆)/Cl⁻/Lösungsmittel ist in DMS, DMF und n-Butanol bzw. tert.-Pentylalkohol innerhalb der Fehlergrenzen gleich, d. h. unabhängig vom Lösungsmittel. Der in den aprotischen Lösungsmitteln DMS und DMF beobachtete Effekt, daß der Isotopie-Effekt mit steigender Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels zunimmt, liegt innerhalb der Fehlergrenzen.

Die praktische Bedeutung dieses Ergebnisses liegt in der Aussage, daß in verschiedenen Lösungsmitteln gemessene sekundäre kinetische H/D-Isotopie-Effekte direkt miteinander verglichen werden können. Im Hinblick auf die theoretische Betrachtung von Isotopie-Effekten ergibt sich, daß die Wechselwirkung zwischen dem Lösungsmittel und den deuterierten bzw. nicht deuterierten Reaktanten keinen bzw. nur einen sehr geringen Beitrag zur Größe des Isotopie-Effektes liefert.

Beschreibung der Versuche

Die Trocknung und Reinigung der Lösungsmittel DMS und DMF und der Salze LiCl und [Bu₄N]Cl, die Durchführung der Leitfähigkeitsmessungen, die Darstellung, Reinigung und ³⁶Cl-Markierung von Benzylchlorid, Benzylchlorid-d₇ und Isopropylchlorid, die Herstellung der Stammlösungen und der Standard-Präparate sowie die Untersuchungsmethoden für die Nebenreaktionen (trennungsimduzierter Isotopenaustausch, thermische Chloridabspaltung) und für den Isotopenaustausch wurden bereits beschrieben^{9, 17}).

a) Reinigung von n-Butanol und tert.-Pentylalkohol

Die Lösungsmittel (Fa. Schuchardt, München) wurden über frisch aktiviertem Molekularsieb (E. Merck, Darmstadt; 3 Å; 200 g/l Lösungsmittel) 2 Tage getrocknet. Die Reinigung erfolgte durch zweimaliges Fraktionieren bei Normaldruck (Druckausgleich über CaCl₂-

¹⁵ E. A. Moelwyn-Hughes, Trans. Faraday Soc. **45**, 167 (1949).

¹⁶ E. M. Morimoto und M. Kahn, J. phys. Chem. **68**, 201 (1964).

¹⁷ H. Elias und H. Strecker, Radiochimica Acta **7**, 22 (1967).

Rohr) in einer mit 3×3 mm Raschigringen gefüllten Säule (120×3 cm) bei einem Rücklaufverhältnis von 3—5. Die gereinigten Lösungsmittel n-Butanol bzw. tert.-Pentylalkohol zeigten Sdp.₇₆₀ 117.7 bzw. 102.4° und eine spezif. Leitfähigkeit von $6.1 \cdot 10^{-9}$ bzw. $10^{-9} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ bei 20°.

b) *Darstellung von ^{36}Cl -markiertem Isopropylchlorid- d_6*

Isopropylchlorid- d_6 wurde analog Isopropylchlorid aus 1.1.1.3.3.3-Hexadeutero-2-hydroxypropan durch Chlorierung mit HCl/ZnCl_2 hergestellt und durch homogenen Isotopenaustausch mit Li^{36}Cl in DMF markiert⁹⁾. Zur Darstellung des 1.1.1.3.3.3-Hexadeutero-2-hydroxypropans wurde Hexadeuteroacetone (Fa. E. Merck, Darmstadt, Uvasol; Deuterierungsgrad 99%) in zweimal über Na rektifiziertem Diäthylenglykoldiäthyläther mit LiAlH_4 reduziert¹⁸⁾. Gereinigt wurde der Alkohol nach Trocknung über Na_2CO_3 durch Fraktionierung (Sdp.₇₆₀ 83.5—84.5°; Ausb. 45%). Nach der Umsetzung des Alkohols mit HCl/ZnCl_2 und der ^{36}Cl -Markierung mit Li^{36}Cl ⁹⁾ wurde für den Chlorgehalt des $(\text{CD}_3)_2\text{CH}^{36}\text{Cl}$ (Aufschluß mit Na_2O_2 , Chloridbestimmung nach Mohr) innerhalb der Fehlergrenze ($\pm 0.3\%$) der theoretische Wert gefunden. Im IR-Spektrum¹⁹⁾ und im Gaschromatogramm ($2 \text{ m} \times 4 \text{ mm}$ Säule, 10 Gew.% Apiezon M auf Chromosorb G, 50°C) waren keine Verunreinigungen erkennbar. Das NMR-Spektrum zeigte, daß die Methylgruppen ($\delta \approx 1.5 \text{ ppm}$)²⁰⁾ zu $97.5 \pm 0.6\%$ deuteriert waren, C-2 ($\delta \approx 4.3 \text{ ppm}$) dagegen nicht. Auch nach massenspektrometrischer Analyse (Atlas CH4, Feldionisation) lag kein 7fach deuteriertes Isopropylchlorid vor (Gesamtdeterierungsgrad der Methylgruppen: $96.6 \pm 0.4\%$).

c) *Untersuchung des H/D-Austausches zwischen Isopropylchlorid- d_6 bzw. Benzylchlorid- d_7 und dem Lösungsmittel*

Lösungen von Isopropylchlorid- d_6 bzw. Benzylchlorid- d_7 in den verwendeten Lösungsmitteln (etwa 30 Mol-%) wurden 7 Stdn. auf 100° bzw. 5 Stdn. auf 60° erhitzt; der Deuterierungsgrad wurde vor und nach dem Erhitzen durch NMR- und Massenspektrometrie bestimmt.

¹⁸⁾ E. Fanghänel und andere, *Organicum*, S. 481, Verlag der Wissenschaften, Berlin 1967.

¹⁹⁾ Vergleich mit Spektrum der „DMS“-Kartei, Nr. 1732, Verlag Chemie GmbH, Weinheim/Bergstraße.

²⁰⁾ Vergleich mit NMR-Spektren von Isopropylverbindungen, „Varian Spektren Catalog“ Nr. 44, 391 und 392, Varian Associates, Palo Alto/California.