

DIREKTER NACHWEIS DER IONAREN ZWISCHENSTUFE BEI DER ELEKTROPHILEN BROMADDITION AN OLEFINE

GÜNTHER HEUBLEIN und P. UMBREIT

Institut für Organische Chemie und Biochemie der Friedrich-Schiller-Universität Jena

(Received in Germany 19 December 1967; accepted for publication 24 January 1968)

Zusammenfassung—Für die elektrophile Bromaddition an Olefine konnten mit Hilfe der Hochfrequenztitration Leitfähigkeitseffekte in polaren Lösungsmitteln und Lösungsmittelgemischen nachgewiesen werden. Die Grösse der Leitwertänderungen zeigt eine Abhängigkeit vom Solvationsvermögen der einzelnen Lösungsmittel. Die Ergebnisse charakterisieren den Zwischenzustand der Reaktion als ein Gleichgewicht zwischen inneren Ionenpaaren und getrennt solvatisierten Ionen.

Abstract—By means of high frequency titration, the "effects of conductivity" for the intermediates of electrophilic addition of bromine to olefinic compounds in polar solvents and solvent mixtures have been determined. The change of conductivity depends on solvation by the different solvents. The results characterize the intermediate of the reaction as an equilibrium between ion pairs and self-solvated ions.

Die Theorie der elektrophilen Halogenaddition wurde in den letzten Jahren durch eine Reihe neuer Gesichtspunkte wesentlich weiterentwickelt. Besonders für die Bromaddition konnte nachgewiesen werden, dass zumindest im unpolaren oder wenig polaren Lösungsmittel der Reaktion ein EDA-Komplexbildungsgleichgewicht vorgelagert ist, dessen Mitwirkung bei der Formierung des Übergangszustandes die Kinetik dritter Ordnung als einen bimolekularen Schritt zwischen EDA-Komplex und einer zweiten Brommolekel verständlich werden lässt.^{1,2} Im polaren Lösungsmittel würde die Polarisierung des Übergangskomplexes in Richtung der ionaren Zwischenstufe durch das Lösungsmittel selbst übernommen, wie es in Abb. 1 als Prinzipschema für das Reaktionsprofil veranschaulicht werden soll.

In Abb 1 soll weiterhin angedeutet werden, dass der Übergangszustand bei vorgelegter Komplexbildung als sterisch günstige Orientierung vor der elektronischen Umgruppierung mit einer geringeren Aktivierungsenergie (E_{A1}) durchlaufen werden kann, als dies für den statistisch wenig wahrscheinlichen Dreierstoss (E_{A2}) der Fall wäre.

Die Beteiligung des Lösungsmittels am Übergangsverhalten der Bromaddition konnte von uns durch Bestimmung von Solvationszahlen in Lösungsmittelgemischen als eine spezifische Solvation gedeutet werden.³ Geht man von der näherungsweise berechtigten Annahme gleicher Solvationsverhältnisse im Übergangs- und Zwischenzustand aus, so erscheint es naheliegend, die Stereospezifität der Reaktion als Folge von Lebensdauer und Symmetrie der Solvathülle des Zwischenzustandes zu sehen. In einer Reihe von Arbeiten wird auf die Faktoren, die die Lebensdauer des Zwischenzustandes beeinflussen, hingewiesen,⁴⁻⁶ allerdings ohne nähere Charakterisierung der Natur der zwischenzeitlich gebildeten "intermediates". Letzteren wird allgemein ein Ionenpaarcharakter zugeschrieben.⁷ Unsere bisherigen Kennt-

nisse über den ionischen Verlauf der Reaktion gründen sich auf den Nachweis von Austauschreaktionen mit Fremdionen bzw. mit nucleophilen Lösungsmitteln.⁸⁻¹¹ Das Zustandekommen derartiger Nebenreaktionen könnte als Folge der Reversibilität eines Gleichgewichtes zwischen innerem Ionenpaar und Ionen mit getrennter

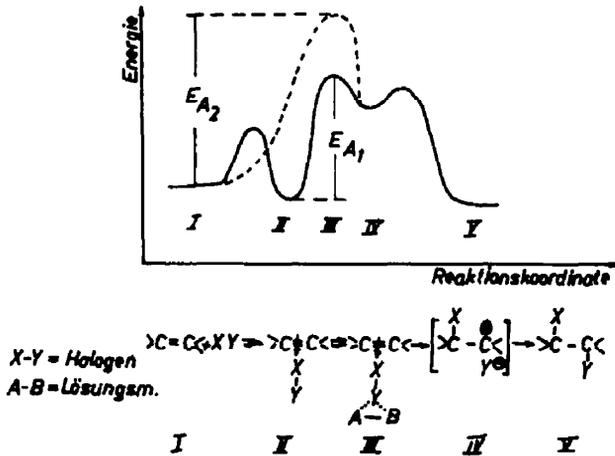


ABB. 1 Prinzipschema des Energieprofilendiagramms für die elektrophile Bromaddition.

Solvathülle gedeutet werden. Aus der Literatur konnten bislang noch keine direkten Beweise über den Grad der Ladungstrennung im Zwischenzustand der elektrophilen Bromaddition entnommen werden. Nach fehlgeschlagenen Versuchen, mit Hilfe von Leitfähigkeitsmessungen und dielektrischen Untersuchungen dieser Frage näher zu kommen, haben wir mit der Hochfrequenztitration eine Methode gefunden, die offensichtlich die nötige Zeitauflösung zum Nachweis des Zwischenzustandes gewährleistet.

Eine notwendige Voraussetzung für die Diskussion ist, dass die Leitwertänderung bevorzugt auf die elektrische Leitfähigkeit zurückzuführen ist und nur in untergeordnetem Mass die DK-Änderung erfasst. Wie bei der Beschreibung der Versuche näher erläutert wird, ist dieses Kriterium schon von dem angewendeten Wirkkomponentenverfahren her gegeben. Spektroskopische Vergleiche ergaben schliesslich, dass die Reaktion in allen Lösungsmitteln, die in Tabelle 1 verzeichnet sind, stattgefunden hat. Demnach muss auch in allen Lösungsmitteln eine DK-Änderung erfolgt sein. Ein Leitfähigkeitseffekt im hier diskutierten Sinne wurde jedoch nur in stärker polaren beziehungsweise ionisierend wirkenden Lösungsmitteln nachgewiesen. Es bietet sich eine Parallele an zu Untersuchungen an EDA-Komplexen, wobei ebenfalls in Acetonitril elektrische Leitfähigkeit gefunden wird, während in Lösungsmitteln kleiner DK nur undissoziierte Ionenpaare vorliegen.¹²

Eine Betrachtung der Abbildung 1 zeigt, dass die starke Erhöhung der Leitfähigkeit nur im Zwischenzustand (IV) der Reaktion auftreten kann. Die durch Solvation

bewirkte Trennung des Ionenpaars (IV) ist nun umso leichter möglich, je nucleophiler zur Stabilisierung der Carboniumionen und je elektrophiler zur Stabilisierung des konjugierten Anions die funktionellen Gruppen des Lösungsmittels sind.

Definiert man den Leitfähigkeitseffekt L_E als eine von der Anzahl der vorhandenen Ionen n , die pro Zeit t entstehen, abhängige Grösse, multipliziert mit der Lebensdauer τ des Zwischenzustandes bzw. der Ionen, so kann die folgende Beziehung einer qualitativen Abschätzung der erhaltenen Ergebnisse zugrunde gelegt werden:

$$L_E \sim \frac{dn}{dt} \cdot \tau$$

Schwach polare, wenig nucleophile Lösungsmittel (Tetrachlorkohlenstoff, Brombenzol, Äthylbromid) besitzen keine Fähigkeit, das innere Ionenpaar wesentlich zu trennen. Folglich liegt das Gleichgewicht (inneres Ionenpaar) \rightleftharpoons (getrennte Ionen) praktisch ausschliesslich auf der Seite des inneren Ionenpaars. τ und n sind sehr klein und damit auch L_E , so dass keine Leitfähigkeit gemessen werden kann.

Chloroform besitzt durch das elektropositiv induzierte Wasserstoffatom elektrophile Eigenschaften zur Stabilisierung von Anionen.² Die Vergrösserung von n und τ äussert sich in diesem an sich wenig polaren Lösungsmittel in einer geringen Leitfähigkeitsänderung (Tabelle 2), die auf eine gewisse Stabilisierung des Zwischenzustandes schliessen lässt.²

Bei den stark nucleophilen Lösungsmitteln Nitromethan, Acetonitril und den Oxalsäureestern dürften wegen der hohen ionisierenden Kraft alle Voraussetzungen für eine stärkere Verschiebung des Gleichgewichtes zugunsten getrennter Solvathüllen von Kation und Anion gegeben sein. n und τ sind für diesen Fall relativ gross und erklären die hohen L_E -Werte.

Eisessig besitzt nucleophile wie auch elektrophile Eigenschaften und kann daher—obwohl als schwach dissozzierend wirkendes Lösungsmittel geltend—gleichzeitig Carboniumionen und Anionen stabilisieren. Die Feststellung eines mittleren Leitfähigkeitseffektes, besonders bei Zugabe geringer Wassermengen, ist damit auch bei diesem Lösungsmittelsystem nicht unerwartet.

Für die unterschiedlichen Leitfähigkeitseffekte der einzelnen Olefine gelten ähnliche Gesichtspunkte. Die durch Substituenteneinflüsse wenig basischen Olefine Maleinsäure und Dichloräthylen reagieren sehr langsam mit Brom, so dass n stets sehr klein ist und entsprechend der obigen Beziehung L_E ebenfalls klein und damit nicht messbar wird.

Benzalfluoren und Stilben stellen Grenzfälle dar. Beide reagieren relativ träge mit Brom. Benzalfluoren zeigt einen zwar geringen aber deutlich nachweisbaren Effekt, da es durch seine drei Phenylringe eine Mesomeriestabilisierung erfährt, die die Lebensdauer des Carboniumions erhöht und so zu einer merklichen Leitwertveränderung führt.

Bei den anderen in Tabelle 3 verzeichneten Olefinen wird der Wert für n durch gleichzeitige Reaktion vieler Moleküle infolge der hohen Reaktionsgeschwindigkeit gross. Durch das polare Vergleichslösungsmittelgemisch Eisessig/Nitromethan (70:10) wird gleichfalls τ erhöht, so dass die grossen Leitfähigkeitsänderungen wiederum plausibel erscheinen.

Die vorliegenden Ergebnisse lassen sich somit zwanglos als direkten Nachweis des Grades der Ladungstrennung im Zwischenzustand der elektrophilen Brom-

addition interpretieren. Mit der beschriebenen Methode werden Informationen über die Lage des Gleichgewichtes

“Inneres Ionenpaar \rightleftharpoons getrennt solvatisierte Ionen”

möglich. Damit dürften auch die eingangs zitierten Austauschreaktionen⁸⁻¹¹ über die Reversibilität und die Lage dieses Gleichgewichtes erklärt werden können. Die Gewinnung quantitativer Aspekte über die Struktur der Solvathülle des Zwischenzustandes auf der Basis dieser Untersuchungen soll Gegenstand einer weiteren Mitteilung sein.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Zur Durchführung der Messungen wurde ein “Hochfrequenz-Titrimeter”, System Pungor-Typ OK 302 der Firma Radelkis, Budapest verwendet. Mit Hilfe dieser Methode können prinzipiell chemische Reaktionen untersucht werden, in deren Verlauf ein Austausch von Ionen unterschiedlicher Beweglichkeit stattfindet oder Ionen während der Reaktion entstehen bzw. verschwinden.¹³ Die Hochfrequenztitration bietet gegenüber den klassischen Leitfähigkeitsmethoden den Vorteil, dass die Elektroden ausserhalb der Lösung an der Wandung der Messzelle angebracht sind und somit in keinen galvanischen Kontakt mit der Reaktionslösung treten können. Damit werden an den Elektrodenoberflächen Effekte wie chemischer Angriff, Adsorption oder Polarisationserscheinungen ausgeschlossen. Weiterhin wird die Messung nicht durch Diffusion zur Elektrode beeinflusst, so dass auch von dieser Seite her mit einer relativ geringen Trägheit des Messvorganges gerechnet werden kann.

Das zur Verfügung stehende Gerät arbeitet nach dem Wirkkomponentenverfahren.¹³ Es erfasst demnach nur den Realteil der Admittanz, die Konduktanz, und somit im wesentlichen nur die Leitfähigkeit und in geringem Masse die dielektrische Veränderung der Lösung. In Abb. 2 ist das Schaltprinzip der verwendeten Messeinrichtung aufgezeichnet. Die kapazitive Messzelle befindet sich in einem Schwingkreis zwischen den Ringelektroden eines Kondensators, an welchen ein Wechselstrom von 140 MHz angelegt wurde.

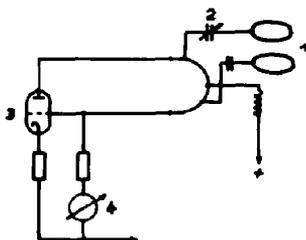


Abb. 2 Schaltbild der verwendeten Messeinrichtung.

- | | |
|----------------------|----------------------------|
| 1 = Ringelektroden | 2 = regulierbare Kapazität |
| 3 = Oszillatordröhre | 4 = Milliamperemeter. |

Als Anzeigegerät für die Leitfähigkeitsänderung fungiert ein Mikroamperemeter verschiedener Empfindlichkeitsstufen. Da unsere Untersuchungen unter Feuchtigkeitsausschluss und bei einigen Proben unter Ausschluss von Licht durchgeführt wurden, war die Anfertigung einer Spezialmesszelle erforderlich. Abb. 3 zeigt den Aufbau der aus Glas gefertigten Messzelle, die ein Volumen von 80 ml Lösung aufnimmt. Das relativ grosse Volumen war bedingt durch die Dimensionen der Kondensatorringe. Zur Durchmischung der Lösung nach der Bromzugabe diente ein Pipettensauger. Die Dosierung des Broms erfolgte mittels einer feingradierten Bürette.

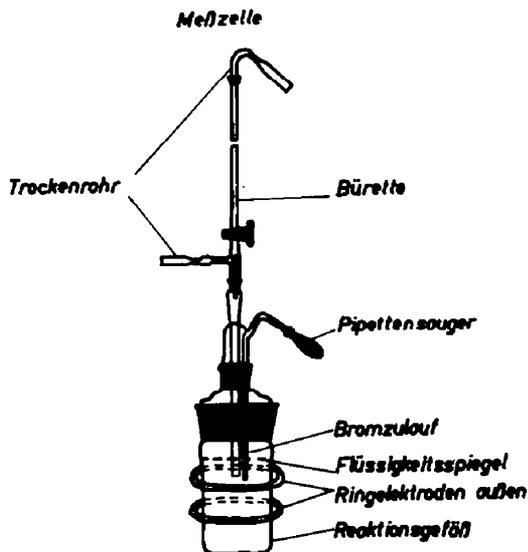


ABB. 3 Aufbau der verwendeten Messzelle.

Für die Additionsreaktion wurden jeweils ein oder zwei Gramm des entsprechenden Olefins in 80 ml Lösungsmittel gelöst und bei Zimmertemperatur (19–23°) in der Messzelle (Abb. 3) mit Brom versetzt. Dabei wurden immer nur 0.1 ml Brom auf einmal zugegeben. Mit der Durchmischung der Lösung läuft deren Entfärbung parallel, die zugleich in den stärker polaren Lösungsmitteln einen Anstieg der Leitfähigkeit nach sich zog. Nach dem Abfall des Anzeigeapparates auf einen konstanten Wert wurde erneut 0.1 ml Brom zugetropft, bis zum Erreichen des Äquivalenzpunktes. Der Äquivalenzpunkt ist daran zu erkennen, dass die Leitfähigkeit bei weiterer Bromzugabe nur noch langsam ansteigt.

Die Leitfähigkeitsänderung während der Addition äusserte sich in einem sekundenschnellen Anstieg des Anzeigeapparates auf einen maximalen Wert, der solange erhalten blieb, wie der etwas verzögerte Bromzufluss anhält. Es folgt dann in einer halben bis einer Minute ein Abfall der Leitfähigkeit auf einen, gegenüber dem Ausgangspunkt erhöhten Wert. Die Ursache dafür liegt in der veränderten höheren DK der Lösung, hervorgerufen durch das polare Reaktionsprodukt.

Zur Sicherung der Ergebnisse musste natürlich jedes verwendete Lösungsmittel vor seinem Einsatz in die Reaktion als Blindprobe separat mit Brom titriert werden. Eisessig, Äthylbromid, Chloroform und Oxalsäurediäthylester zeigten dabei keine oder nur geringfügige Leitwertveränderungen. Nitromethan und Acetonitril haben dagegen Blindwerte, die aber ausschliesslich in einem Anstieg der Leitfähigkeit bestehen und nicht die Grösse der Leitwertveränderung wie in Gegenwart eines Olefins erreichen. Da sich diese beiden Lösungsmittel nicht inert gegenüber Brom verhalten, ist darin sicherlich die Ursache für die Zunahme der Leitfähigkeit zu sehen.

In Tabelle 1 sind die untersuchten Lösungsmittel für die Reaktion von Brom mit Acenaphthylen angegeben. Man erkennt eindeutig, dass keine direkte Abhängigkeit des Leitfähigkeitseffektes mit der Dielektrizitätskonstante des jeweiligen Lösungsmittels besteht.

Als Leitfähigkeitseffekt wird im Folgenden das Verhältnis von (Skalenteile-Anstieg): (Skalenteile-Abfall) definiert. Je näher dieser Quotient bei 1 liegt, desto grösser ist die relative Leitfähigkeitsänderung während der Additionsreaktion. Erhält man wie bei den Blindproben nur einen Anstieg des Leitwertes, so bedeutet dies keine auf die Additionsreaktion zu beziehende Leitfähigkeitsänderung. Tabelle 2 enthält die Ergebnisse für Acenaphthylen/ Br_2 in verschiedenen Lösungsmitteln einschliesslich der dazugehörigen Blindproben.

Zur besseren Veranschaulichung der Ergebnisse wurde in Abbildung 4 ein Prinzipschema gezeichnet,

TABELLE 1. ÜBERSICHT DER VERWENDETEN LÖSUNGSMITTEL

Lösungsmittel	Dielektrizitätskonstante	Leitfähigkeitseffekt
Acetonitril	38.8	+
Acetanhydrid	20.5	-
Äther	4.4	-
Äthylbromid	9.5	-
Brombenzol	5.4	-
Chloroform	5.1	±
Chlorbenzol	5.6	-
Chloressigsäureäthylester	11.4	+
Dimethylformamid	37.6	-
Eisessig	6.3	+
Methylenchlorid	9.1	-
Nitrobenzol	35.0	+
Nitromethan	39.4	+
Oxalsäurediäthylester	15.0	+
Oxalsäuremonoäthylester		+
Tetrachlorkohlenstoff	2.25	-
Tetrachloräthan	10.7	-
Trichloressigsäuremethylester	3.0	+

TABELLE 2. VERHÄLTNISS DER LEITFÄHIGKEITSÄNDERUNGEN FÜR DIE ADDITION VON BROM AN ACENAPHTHYLEN

Lösungsmittel	Leitfähigkeitseffekt [in Skt]			Acenaphthylen [in g]
	nach 0.1	0.2	0.35 ml Br ₂ -Zugabe	
Eisessig	3/3	2/2	2/2	1.0
Blindprobe	0/0	0/0	0/0	
Eisessig/Wasser 80:0.7	10/4.5	12.5/4	15/5	1.0
Eisessig/Äther 50:30	3/3	3/3	4/3	1.0
Eisessig/Nitromethan 70:10	13/10	16/10	12/9	1.0
Nitromethan	50/25	50/30	80/50	1.0
Blindprobe	konstantes Steigen			
Oxalsäurediäthylester	12/11	11/8	10/6	1.0
Blindprobe	6/0	4/0	3/0	
Oxalsäuremonoäthylester	10/7	14/7		1.0
Acetonitril	90/16	80/34	72/20	1.0
Blindprobe	23/0	1/0	1/0	
Nitrobenzol	7/4	4/4		1.0
Chloroform		1.5/0.5	1/0.5	2.0
Chloressigsäureäthylester	7/4	10/8		1.5
Trichloressigmethylester	1/1	1/1		1.5

in dem für einige charakteristische Fälle aus Tabelle 2 das Verhältnis (Anstieg/Abfall) der Leitfähigkeitsänderungen dargestellt wird. Abb 4 kennzeichnet den Leitfähigkeitseffekt insofern schematisiert, als dabei die Zeit vernachlässigt wurde.

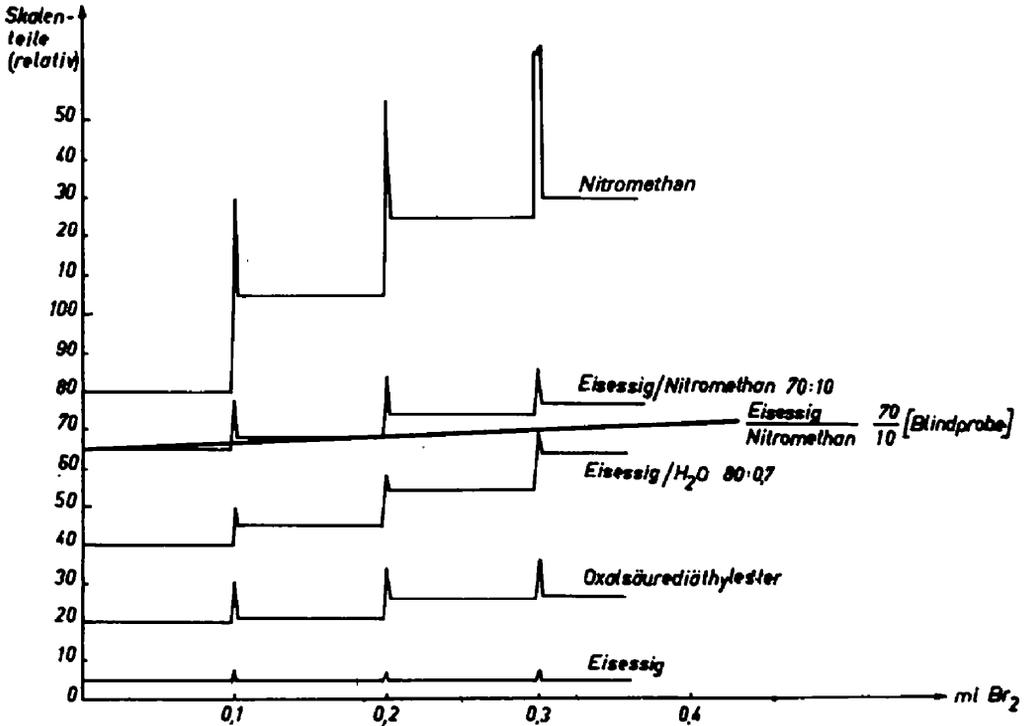


Abb. 4 Prinzipschema der Leitfähigkeitseffekte für die Bromaddition an Acenaphthylen.

In Eisessig und Eisessig/Äther-Gemischen wurde ebenfalls die Addition von JCl an Acenaphthylen untersucht. Auch für diese Reaktion konnten Leitfähigkeitseffekte nachgewiesen werden mit einer der Bromaddition ähnlichen Intensität.

TABELLE 3. LEITFÄHIGKEITSEFFEKTE VON OLEFINEN UNTERSCHIEDLICHER BASIZITÄT IN EISESSIG/NITROMETHAN 70:10

Olefin	Leitfähigkeitseffekt [in Skt.]		
	nach 0.1	0.2	0.35 ml Br ₂ -Zugabe
Acenaphthylen	13/10	16/10	12/9
Inden	17/7	18/8	40/13
Benzalfluoren	3/1	6/3.5	
Propen	19/11	22/13	26/11
Cyclohexen	30/5	30/7	20/5
1,2-Dicyclohexyläthylen	21/5	30/4	
1-Cyclohexyl-2-phenyläthylen	11/4	28/5	
Stilben	schlechte Löslichkeit, nicht vergleichbar		
Dichloräthylen	zu langsame Reaktion		kein "Effekt"
Maleinsäure	zu geringe Geschwindigkeit		

Weiterhin sollte überprüft werden, ob Olefine unterschiedlicher Basizität in einem Lösungsmittelgemisch (Eisessig/Nitromethan 70:10) eine bestimmte Reihenfolge der Leitfähigkeitsveränderung bei der Bromaddition erkennen lassen. Die erhaltenen Messwerte sind in Tabelle 3 zusammengestellt.

Um Fehlinterpretationen der Leitfähigkeitseffekte völlig auszuschliessen muss schliesslich noch gesichert sein, dass die Leitwertänderungen nicht durch mögliche Eliminierungsreaktionen bewirkt werden. Die Abspaltung eines Protons im Zwischenzustand kann gerade bei solvatstabilisierten Carboniumionen auftreten. Die dabei anfallende Halogenwasserstoffsäure würde dann die Leitfähigkeit primär erhöhen und der nachfolgende starke Leitfähigkeitsabfall müsste durch HX-Addition an noch vorhandenes Olefin erklärt werden.

Ein Versuch, durch Einleiten von Spuren HBr in Eisessig/Nitromethan die Leitfähigkeit zu erhöhen, verlief erfolglos. Bei kinetischen Untersuchungen der Bromaddition an Olefine fanden wir, dass HBr meist erst gegen Ende der Reaktion auftritt und diese durch Katalyse beschleunigt. Sättigt man eine Lösung von Acenaphthylen in Eisessig mit trockenem HBr-Gas und titriert diese Lösung nach etwa einstündigem Stehen mit Br_2 in der beschriebenen Weise, so ist der Bromverbrauch der eingesetzten Menge an Acenaphthylen äquivalent. Damit wird eindeutig eine wesentlich langsamere Additions geschwindigkeit für HBr im Gegensatz zum Br_2 nachgewiesen. Eine Beteiligung von HBr bei den festgestellten Leitfähigkeitsänderungen kann daher ausgeschlossen werden.

LITERATUR

- ¹ R. E. Buckles, J. E. Miller und R. J. Thurmaier, *J. Org. Chem.* **32**, 888 (1967).
- ² G. Heublein und E. Mlejnek, *Z. Chemie* **7**, 340 (1967).
- ³ G. Heublein und G. Agatha, *Tetrahedron* **24**, 3799 (1968).
- ⁴ R. E. Buckles, J. M. Bader und R. J. Thurmaier, *J. Org. Chem.* **27**, 4523 (1962).
- ⁵ R. C. Fahey und Chr. Schubert, *J. Am. Chem. Soc.* **87**, 5172 (1965).
- ⁶ G. Heublein, *J. Prakt. Chem.* **31**, 84 (1966).
- ⁷ M. J. S. Dewar und R. C. Fahey, *Angew. Chem.* **76**, 321 (1964).
- ⁸ A. W. Francis, *J. Am. Chem. Soc.* **47**, 2340 (1925).
- ⁹ J. Read, *J. Chem. Soc.* 745 (1928).
- ¹⁰ W. Bockemüller und F. W. Hoffmann, *Liebigs Ann.* **519**, 165 (1935).
- ¹¹ P. D. Bartlett und D. D. Tarbell, *J. Am. Chem. Soc.* **58**, 466 (1936).
- ¹² G. Briegleb, W. Liptay und M. Cantner, *Z. Phys. Chem. N.F.* **26**, 55 (1960).
- ¹³ K. Cruse und R. Huber, *Hochfrequenztitration-Monographie zu Angew. Chem. und Chemie-Ingenieur-Technik* Nr 69 (1957).