

UNTERSUCHUNG DER ELEKTROPHILEN BROMADDITION AN OLEFINE MIT EINEM STRÖMUNGSKALORIMETER

G. HEUBLEIN UND B. RAUSCHER

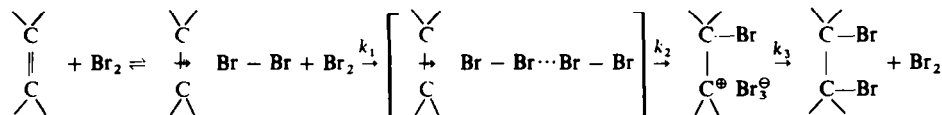
Sektion Chemie der Friedrich-Schiller-Universität, Jena, DDR

(Received in Germany 29 March 1969; Received in the UK for publication 1 May 1969)

Zusammenfassung—Mit Hilfe eines Strömungskalorimeters wird die elektrophile Bromaddition an Olefine in verschiedenen Lösungsmitteln untersucht. Ein bewegliches Thermoelement misst die Reaktionsenthalpie kontinuierlich über den gesamten Bereich des Strömungsrohres. Die so erhaltenen Wärmeprofil-diagramme zeigen eine ausgeprägte Lösungsmittelabhängigkeit. Der Einfluss des Lösungsmittels wirkt sich besonders auf die Lage des Energieterms der ionischen Zwischenstufe aus.

Abstract—The electrophilic addition of bromine to olefinic compounds has been determined in different solvents with the help of a flow calorimeter. A mobile thermocouple was used to measure the enthalpy of reaction throughout the whole range of the reaction tube in a continuous manner. The resulting diagrams depend on the power of solvation, especially the more polar solvents. The influence of solvents relative to CCl_4 has been discussed in terms of energy of the ionic intermediates formed during the reaction.

DIE elektrophile Bromaddition verläuft als Stufenreaktion.¹ Danach wird der Reaktionsablauf in unpolaren Lösungsmitteln wie folgt formuliert.



Es kann angenommen werden, dass bei diesen Teilschritten unterschiedlich grosse Reaktionsenthalpien (ΔH) auftreten. Abb. 1 zeigt ein Prinzipschema möglicher Energieniveaus während des Reaktionsablaufes.

Die Aktivierungsenergien der einzelnen Reaktionsstufen (E_{A_1} , E_{A_2} , E_{A_3}), sind nicht direkt zu messen und sollen daher im folgenden ausserhalb der Betrachtung bleiben. Die relative Lage der Energieniveaus in Abb. 1 ist von den jeweiligen Reaktionsbedingungen abhängig und daher sehr variabel. So wird die Bildung des π, σ -Komplexes in unpolaren Lösungsmitteln gegenüber den Ausgangsstoffen mit einem Energiegewinn verbunden sein, dagegen kann in polaren Lösungsmitteln die Wechselwirkung zwischen Lösungsmittel—Olefin oder Lösungsmittel—Brom grösser werden als zwischen den beiden Reaktanten. Von der Stärke dieser Wechselwirkungen hängt somit die Lage des Gleichgewichtes des reversiblen Reaktionssschrittes ab.

In weit stärkerem Masse sollte die Energie des Zwischenzustandes von den die Lebensdauer des Carboniumions bestimmenden Faktoren abhängen. Bei einer Reaktionsführung in der Gasphase liegt das Energieniveau des Zwischenzustandes weit über dem der Ausgangsstoffe und die Reaktion erfolgt nicht unter ionischen

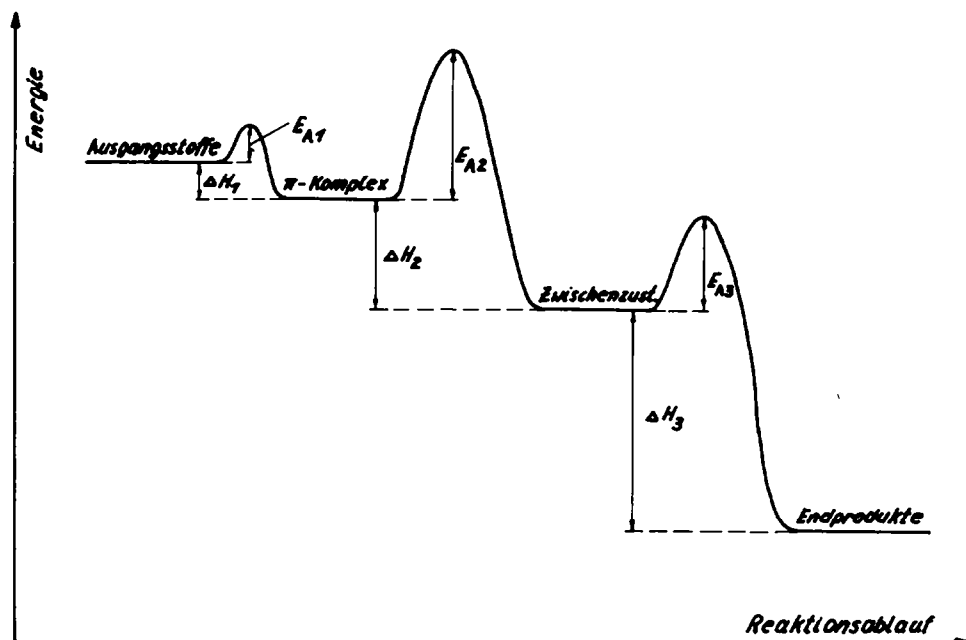


ABB. 1 Prinzipschema möglicher Energieniveaus während des Reaktionsablaufes der elektrophilen Bromaddition

Bedingungen. Andererseits gelangt man zu stabilen Carbonium-Ionen mit symmetrischer Verbrückung durch ein α -Halogenatom, wenn vicinale Dihalogenverbindungen in SbF_3 oder SbF_5/SO_2 -Gemischen gelöst werden.² Unter Einbeziehung dieser Reaktion in die Betrachtung über den Ablauf der elektrophilen Halogenaddition folgt somit, dass die Energie des Zwischenzustandes auch unterhalb der Energie der Endprodukte liegen kann. Hieraus wird ersichtlich, dass zur Stabilisierung des Carboniumions ausser der "inneren Stabilisierung" (mesomere und induktive Effekte im Molekül) die äussere Stabilisierung³ durch Solvatation eine bedeutende Rolle spielt.

In den üblichen organischen Lösungsmitteln wird deshalb die Lage des Energieniveaus der Zwischenstufe in Abhängigkeit von der Solvatationskraft sehr stark variieren. Für den experimentellen Nachweis dieses Sachverhaltes erscheinen kalorimetrische Messungen geeignet, die eine zeitliche Trennung der sehr schnell aufeinanderfolgenden Teilschritte zulassen. Diese Möglichkeit wurde mit dem nachfolgend beschriebenen Strömungskalorimeter erreicht.^{4,5}

Abb. 2 zeigt das Schema der von uns verwendeten Messapparatur. In den beiden Vorratsgefässen A und B befinden sich die Reaktionslösungen (Olefin bzw. Br_2 im jeweiligen Lösungsmittel). Über Kapillaren sind die Vorratsgefässe mit dem Strömungsrohr verbunden. Durch Überdruck auf beiden Gefässen fliessen die Reaktanten am Strömungsrohr zusammen. Eine Durchmischung der Reaktanten wird durch Wirbelbildung bedingt, die beim Austritt der Lösungen aus den engen Kapillaren entstehen. Die Vermischung der beiden Komponenten im Strömungsrohr ist gleichbedeutend mit dem Reaktionsbeginn. Sofort nach Austritt der Reaktionslösung aus dem Strömungsrohr wurde der Umsetzungsgrad des Broms durch Titration bestimmt.

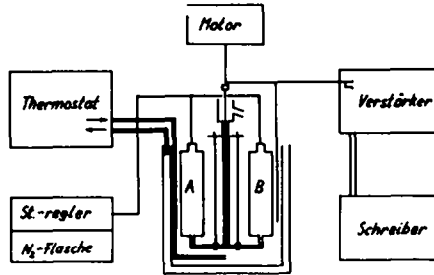


ABB. 2 Aufbau der Messapparatur.

Unter der Voraussetzung stets gleichbleibender Strömungsgeschwindigkeit stellt sich nach einiger Zeit im Strömungsrohr ein stationärer Gleichgewichtszustand ein. Jede Teilreaktion findet an der gleichen Stelle der Mess-Strecke statt. Misst man die Temperatur an allen Punkten des Rohres, so ergibt sich ein Diagramm, in dem das Fortschreiten der Reaktion als Wärmeprofil zum Ausdruck kommt. Dazu wird ein Thermoelement durch einen Synchronmotor mit konstanter Hubgeschwindigkeit in der Fließrichtung der Reaktanten über die gesamte Mess-Strecke bewegt. Da die Teilreaktionen der Bromaddition selbstverständlich nicht quantitativ nacheinander erfolgen, wird an allen Punkten des Rohres immer nur die Summierung der Reaktionswärmen aller Teilreaktionen gemessen. Trotzdem sind nach dieser Methode Unterschiede im Grad der Überlagerung der Reaktionsstufen zu erwarten, da die Reaktionswärme der Teilschritte je nach dem Fortschreiten der Reaktion mit unterschiedlichem Gewicht in die Summe eingeht.

Die erhaltenen "Wärmeprofile" der Additionsreaktionen stellen in allen Fällen 2 sich mehr oder weniger stark überlagernde Maxima dar, die durch ein Minimum getrennt werden (Abb. 3–5), dessen Tiefe eine eindeutige Lösungsmittelabhängigkeit zu erkennen gibt.

TABELLE 1. BERECHNUNG DER FLÄCHE DES DREIECKS (IN mm^2), DESSEN ECKPUNKTE DURCH DIE BEIDEN MAXIMA UND DAS MINIMUM DES WÄRMeproFILS GEBEBEN SIND. DIE KONZENTRATION (c) DER LÖSUNGEN IST JEWEILS IN DER KLAMMER ANGEGBEN)

	Cyclohexen	Cyclohexylphenyl- äthylen	Styrol
Tetrachlorkohlenstoff	102 ($c = 0.05$ m)	—	—
Chloroform	140 ($c = 0.075$ m)	128 ($c = 0.05$ m)	135 ($c = 0.1$ m)
Brombenzol	197 ($c = 0.025$ m)	351 ($c = 0.025$ m)	264 ($c = 0.05$ m)
Nitrobenzol	276 ($c = 0.05$ m)	1060 ($c = 0.025$ m)	452 ($c = 0.05$ m)
Eisessig	158 ($c = 0.05$ m)	274 ($c = 0.05$ m)	382 ($c = 0.05$ m)

In der Tabelle 1 sind die Verhältnissgrößen für die Abkühlung zwischen beiden Maxima für die Olefine Cyclohexen, Cyclohexylphenyläthylen und Styrol in den Lösungsmitteln Tetrachlorkohlenstoff, Chloroform, Brombenzol, Nitrobenzol und Eisessig angegeben. Dazu erfolgte die Berechnung der Fläche des Dreiecks, dessen Eckpunkte durch die beiden Maxima und das Minimum des Wärmeprofiles gegeben sind. Zur besseren Veranschaulichung zeigen die Abb. 3–5 eine Auswahl der vollständigen Diagramme.

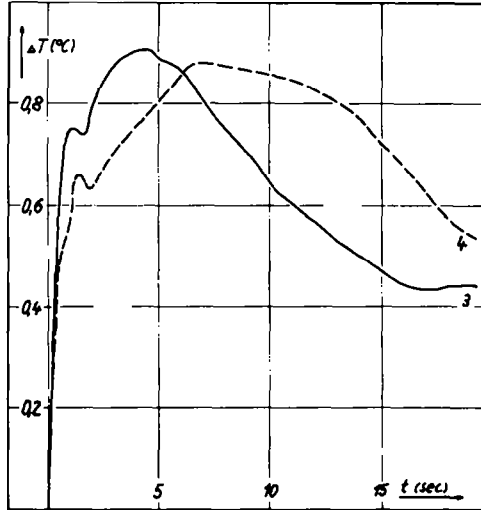


ABB. 3 Wärmeprofile der Bromaddition an Cyclohexen in Tetrachlorkohlenstoff; Konzentration $c = 0.05$ m 3; $c = 0.075$ m 4.

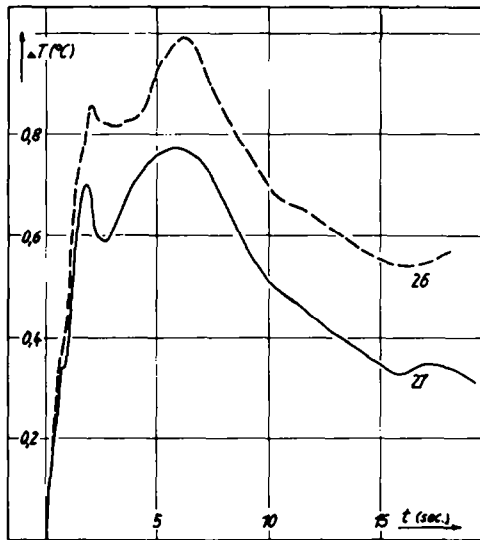


ABB. 4 Wärmeprofile der Bromaddition an Styrol in Brombenzol; Konzentration $c = 0.05$ m 26; $c = 0.075$ m 27.

Da die EDA-Komplexbildung (ΔH_1 in Abb. 1) als eine relativ schwache π, σ -Wechselwirkung⁶ betrachtet werden muss, dürfte deren Reaktionsenthalpie nur einen geringen Beitrag zur "Gesamtreaktionsenthalpie" liefern, die bei den untersuchten Systemen in der Grössenordnung von 25–30 kcal/Mol liegt⁷ und sicherlich im ersten Maximum mit enthalten ist. Diese Annahme wird gestützt durch Versuche mit Jod als elektrophilem Reagenz. Dabei erfolgt keine Jodaddition, sondern die Reaktion führt ausschliesslich zur π, σ -Komplexbildung.⁸ In diesem Fall wird nur ein

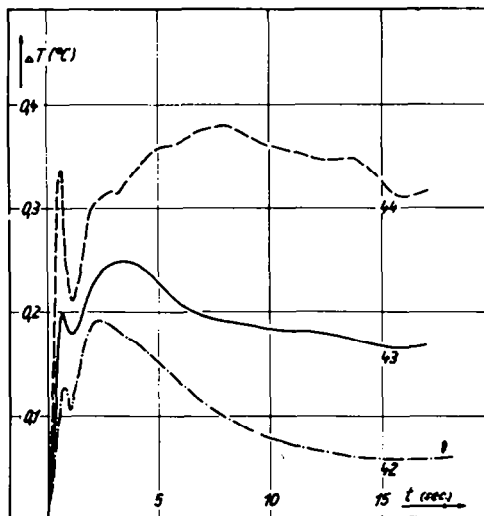


ABB. 5 Wärmeprofile der Bromaddition an Cyclohexen in Eisessig; Konzentration
 $c = 0.025$ m 42; $c = 0.05$ m 43; $c = 0.075$ m 44.

allmähliches geringes Ansteigen der Temperatur beobachtet und kein der Bromaddition vergleichbares Wärmeprofil erhalten.

Es darf daher angenommen werden, dass das erste Maximum zumindest qualitativ die Reaktionsenthalpie zur Bildung des Zwischenzustandes charakterisiert (ΔH_2 in Abb. 1), während in das zweite Maximum bevorzugt die Reaktionsenthalpie aus der Differenz Zwischenzustand-Endprodukte (ΔH_3) eingeht.

Die im Wärmeprofil beide Maxima trennende Abkühlung ist dann ein Ausdruck für die äussere Stabilisierung des Zwischenzustandes durch das Lösungsmittel, das heisst, die Ausprägung des Minimums liefert einen Hinweis dafür, wie weit das Energieniveau des Zwischenzustandes, relativ zu einem Standard (CCl_4), unter dem der Ausgangsstoffe liegt.

In CCl_4 ist offensichtlich die Solvatstabilisierung des Zwischenzustandes minimal und demzufolge die Abkühlung zwischen den beiden Maxima sehr gering (Abb. 3); hier gilt $\Delta H_2 \ll \Delta H_3$. In der stärker zur Solvatstabilisierung des Carbonium-Ions befähigten Lösungsmitteln Brombenzol (Abb. 4), Eisessig (Abb. 5) oder Nitrobenzol erfährt das erste Maximum eine Erhöhung bei gleichzeitiger Vertiefung des Minimums. Während also ΔH_2 relativ zu ΔH_3 anwächst, wird die Geschwindigkeitskonstante k_3 im eingangs beschriebenen Reaktionsschema (Zwischenzustand \rightarrow Endprodukte) kleiner und die Teilreaktionen überlagern sich weniger stark als im unpolaren Lösungsmittel.

Obwohl die erhaltenen Ergebnisse auf Grund der Überlagerung aller Reaktionsteilschritte nicht quantitativ ausgewertet werden können, bietet die Messung mit dem Strömungskalorimeter eine weitere Möglichkeit¹ zum direkten Nachweis der Solvationsverhältnisse bei schnell ablaufenden Reaktionsfolgen mit Carbonium-Ionen-Zwischenstufen.

EXPERIMENTELLER TEIL

Das Kalorimeter besitzt zwei 500 ml fassende Vorratsgefäße, die über je eine Kapillare (Innendurchmesser 1 mm) mit dem Reaktionsrohr (Innendurchmesser 4 mm) verbunden sind.

Die Länge des Reaktionsrohres beträgt 360 mm. Zur genauen Regelung des Druckes schliesst sich an das Reduzierventil der Stickstoffdruckgasflasche ein Strömungsregler⁹ an.

Als Temperaturmessgerät findet ein in Glasröhren (Aussendurchmesser 2 mm) eingebrachtes Kupfer/Konstantan-Thermoelementepaar von 43 μV° Verwendung. Das Thermoelementepaar ist mit einem regelbaren Unterbrecherverstärker verbunden. Ein Kompensationsbandschreiber vom Typ "eKN"¹⁰ zeichnete die Temperaturdifferenzen auf. Weitere Kenndaten der Apparatur sind: die Kalorimetertemperatur ($20.00 \pm 0.02^\circ$), die Hubgeschwindigkeit des Thermoelements (30 mm/min) und die Fließgeschwindigkeit der Reaktionslösungen (10 ml/min).

Eine merkliche Veränderung der Diagramme durch die Erhöhung der Fließgeschwindigkeit auf 20 ml/min nicht festgestellt. Der Halogenüberschuss bei der Bromaddition betrug etwa 10%. Zum Ausschluss einer radikalischen Reaktion wurde bei den Versuchen unter Lichtausschluss und nur mit sorgfältig gereinigten Substanzen gearbeitet.

Auch polare Katalysatoren, wie Bromwasserstoff und Wasser mussten ausgeschlossen werden, da sie die Reaktion erheblich beschleunigen. Die Reinigung der Lösungsmittel erfolgte nach den Vorschriften im Houben-Weyl.¹¹

Brom (p. a.) wurde über KBr und ZnO destilliert. Siedepunkt bzw. Schmelzpunkt, Brechungsindex und spektroskopische Daten dienten als Reinheitskriterien der Olefine.

Obwohl Glas ein schlechter Wärmeleiter ist, stellt sich ein Gleichgewicht zwischen der Temperatur im Inneren des Reaktionsrohres und der Temperatur des es umgebenden Wassers ein. Durch dieses Gleichgewicht werden kleinere Temperaturdifferenzen ausgeglichen und grössere etwas in ihrem Wert gemindert.

Die Reproduzierbarkeit der Messungen wird schliesslich auch durch die Empfindlichkeit der Reaktion gegenüber Glasoberflächen (12) beeinträchtigt.

Um die genannten Fehlerquellen so klein wie möglich zu halten, wurden von einem Olefin-Lösungsmittelpaar mindestens drei verschiedene Konzentrationen ($c = 0.025 \text{ m}$; 0.05 m ; 0.075 m) gemessen. Von jedem Versuch wurden fünf bis zehn Diagramme aufgenommen. Der Grundtyp der Kurven blieb bei allen Messungen der gleiche. Jedes angegebene Diagramm ist die Mittelung von drei weitestgehend übereinstimmenden Diagrammen.

Zur Überprüfung einer möglichen Beeinträchtigung der Reproduzierbarkeit des Wärmeprofiles durch Stauung der Reaktionslösung vor dem Thermoelement wurde dieses entgegen der Fließrichtung (mit gleicher Geschwindigkeit wie beim Anheben) herabgeführt. Nach beiden Methoden werden prinzipiell übereinstimmende Diagramme erhalten.

Um mit der Apparatur auswertbare Ergebnisse zu erhalten, müssen die Konzentrationsverhältnisse so gewählt werden, dass die freierwerdende Reaktionsenthalpie in der Grössenordnung von einer kcal liegt.

LITERATUR

- ¹ G. Heublein, P. Umbreit, *Tetrahedron* **24**, 4733 (1968).
- ² G. A. Olah, I. M. Bollinger, *J. Am. Chem. Soc.* **89**, 4744 (1967).
- ³ G. Heublein, I. Koch, *Z. Chem.* **9**, 28 (1969).
- ⁴ H. Hartridge, F. I. W. Roughton, *Proc. Roy. Soc.* **A726**, 376 (1923).
- ⁵ L. Pearson, B. R. W. Pinsent, F. I. W. Roughton, *Disc. Farad. Soc.* **17**, 141 (1954).
- ⁶ I. E. Dubois, F. Garnier, *Spectrochim. Acta* **23A**, 2279 (1967).
- ⁷ G. Heublein, W. Brause, P. Hallpap, *Z. Chem.* **7**, 419 (1967).
- ⁸ S. Yamashita, *Bull. Chem. Soc. Japan* **32**, 1212 (1959).
- ⁹ C. S. G. Phillips, *Disc. Farad. Soc.* **7**, 241 (1949).
- ¹⁰ Motor-Kompensator, Typ "eKN", VEB Messgerätekwerk "Erich-Weinert" Magdeburg.
- ¹¹ Houben-Weyl, *Methoden der organischen Chemie* Bd. I/2, S. 765–869 Georg Thieme, Stuttgart (1955).
- ¹² E. S. Gould, *Mechanismus und Struktur in der organischen Chemie* S. 622. Verlag Chemie, Weinheim (1964).