

ZUR SOLVATATION DES ÜBERGANGSZUSTANDES BEI DER ELEKTROPHILEN BROMADDITION AN OLEFINE

GÜNTHER HEUBLEIN und G. AGATHA

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

(Received in Germany 27 November 1967; accepted for publication 4 December 1967)

Zusammenfassung—Für die Addition von Brom an *trans*-Stilben und *trans-p*-Nitrostilben werden in verschiedenen Lösungsmittelgemischen, deren eine Komponente stets Tetrachlorkohlenstoff ist, die Aktivierungsparameter bestimmt. Es wird weiterhin eine Beziehung abgeleitet, die aus der Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Zusammensetzung des Lösungsmittelgemisches die Beteiligung der polaren Komponente an der Solvathülle des Übergangszustandes zu bestimmen gestattet.

Abstract—Activation parameters have been determined by the addition of bromine to *trans*-stilbene and *trans-p*-nitrostilbene in different solvent mixtures with CCl₄. An equation for the dependence of velocity of the reaction was derived from the percentage ratio of components in the solvent mixtures. Based on this equation the participation of the polar component at the transition state was determined.

IN EINER kürzlich erschienenen Arbeit¹ haben wir über die Veränderung der Aktivierungsparameter für die elektrophile Bromaddition an Olefine bei der Variation des Lösungsmittels berichtet. Die Ergebnisse führten zu dem Schluss, dass für eine Herabsetzung der Aktivierungsenergie nicht ausschliesslich die grössere Polarität eines Lösungsmittels verantwortlich ist, sondern offensichtlich spezifische Solvationseffekte den Übergangszustand beeinflussen.

Zur näheren Überprüfung dieser Verhältnisse haben wir für eine Reihe von Lösungsmittelgemischen mit Tetrachlorkohlenstoff als inertem Lösungsmittel die Aktivierungsparameter bestimmt. In den Tabellen 1–5 sind die erhaltenen Werte für die Bromaddition an *trans*-Stilben und *trans-p*-Nitrostilben angegeben.

TABELLE 1. BROMADDITION AN STILBEN IN BROMBENZOL/CCl₄-MISCHUNGEN

Br—C ₆ H ₅ in CCl ₄		$k[(l/Mol)^2/sec]$			E_A	ΔH^\ddagger	$-\Delta S^\ddagger$
ml/l	Mol/l	DK_{25}	k_{25}	$k_{11.5}$	[kcal/Mol]	[kcal/Mol]	[cal/Mol. Grd]
1000	9.45	5.42	2.68	1.98	3.74	3.15	45.3
900	8.51	5.12	2.06				
800	7.56	4.85	1.80	1.3	4.15	3.56	45.3
700	6.62	4.53	1.41				
600	5.67	4.22	1.12	0.81	4.05	3.46	46.6
500	4.73	3.89	0.657				
400	3.78	3.52	0.508	0.35	4.65	4.06	46.3
300	2.84	3.19	0.407				
200	1.89	2.88	0.262	0.18	4.7	4.11	47.4

TABELLE 2. BROMADDITION AN STILBEN IN ÄTHYLBROMID/ CCl_4 -MISCHUNGEN

Br— C_2H_5 in CCl_4			$k[(\text{l}/\text{Mol})^2/\text{sec}]$		E_A	ΔH^\ddagger	$-\Delta S^\ddagger$
ml/l	Mol/l	DK_{25}	k_{25}	$k_{11.5}$	[kcal/Mol]	[kcal/Mol]	[cal/Mol. Grd]
1000	13.32	9.06	1.37	1.16	2.04	1.5	52.8
900	12.02	8.48	1.11				
800	10.7	7.74	0.958				
700	9.35	6.95	0.861	0.676	2.96	2.42	50.6
600	8.03	6.12	0.842	0.584	4.43	3.89	45.6
500	6.68	5.36	0.602				
400	5.35	4.6	0.539	0.348	5.39	4.85	43.3
300	4.02	3.86	0.334	0.193	5.88	5.34	42.6
200	2.68	3.1	0.155				

TABELLE 3. BROMADDITION AN p - NO_2 -STILBEN IN BROMBENZOL/ CCl_4 -MISCHUNGEN

Br— C_6H_5 in CCl_4			$k[(\text{l}/\text{Mol})^2/\text{sec}]$		E_A	ΔH^\ddagger	$-\Delta S^\ddagger$
ml/l	Mol/l	DK_{25}	$k_{25} \cdot 10^{-2}$	$k_{11.5} \cdot 10^{-2}$	[kcal/Mol]	[kcal/Mol]	[cal/Mol. Grd]
1000	9.45	5.42	2.87	0.98	14.1	13.6	18.1
900	8.51	5.12	2.77				
800	7.56	4.85	2.58				
700	6.62	4.53	1.93	0.61	15.0	14.5	17.0
600	5.67	4.22	1.44				
500	4.73	3.89	1.44				
400	3.78	3.52	1.15				
300	2.84	3.19	1.22	0.93	15.0	14.5	17.7
200	1.89	2.88	0.84				

TABELLE 4. BROMADDITION AN p - NO_2 -STILBEN IN ÄTHYLBROMID/ CCl_4

Br— C_2H_5 in CCl_4			$k[(\text{l}/\text{Mol})^2/\text{sec}]$		E_A	ΔH^\ddagger	ΔS^\ddagger
ml/l	Mol/l	DK_{25}	$k_{25} \cdot 10^{-2}$	$k_{12} \cdot 10^{-2}$	[kcal/Mol]	[kcal/Mol]	[cal/Mol. Grd]
1000	13.32	9.06	2.90				
900	12.02	8.48					
800	10.7	7.74	2.24	0.52	19.14	18.6	-3.6
700	9.35	6.95	2.13				
600	8.03	6.12	2.07				
500	6.68	5.36					
400	5.35	4.6	1.97	0.34	22.9	22.36	+8.7
300	4.02	3.86					
200	2.68	3.1	1.40				

TABELLE 5. BROMADDITION AN *p*-NO₂-STILBEN IN NITROMETHAN/CCl₄-MISCHUNGEN

CH ₃ NO ₂ in CCl ₄		$k[(l/\text{Mol})^2/\text{sec}]$			E_A	ΔH^\ddagger	$-\Delta S^\ddagger$
ml/l	Mol/l	DK_{25}	k_{25}	$k_{12.5}$	[kcal/Mol]	[kcal/Mol]	[cal/Mol. Grd]
800	14.8	28.84	12.2	8.55	4.82	4.23	39.3
600	11.1	20.59	7.11	4.96	4.83	4.24	40.4
500	9.25	16.8	5.02	3.32	5.58	4.99	38.4
400	7.38	13.24	3.51	2.1	7.07	6.48	34.3
200	3.7	6.94	0.68	0.87			

Die in allen Fällen beobachtete Reaktionsbeschleunigung mit der Konzentrationszunahme der jeweiligen Lösungsmittelkomponente spricht für die bessere Solvation des Übergangszustandes der Reaktion gegenüber den Ausgangsstoffen. Auf eine starke Lösungsmittelbeteiligung am Übergangszustand deuten auch die im allgemeinen recht hohen negativen Werte der Aktivierungsentropie hin. Die ΔS^\ddagger -Werte der Bromaddition an *p*-Nitrostilben im Gemisch CCl₄/Äthylbromid fügen sich nicht in das Gesamtbild ein. Es erscheint jedoch naheliegend, dass bei der hohen Aktivierungsenergie dieser Reaktion das Ordnungsbestreben der Reaktanten weniger ins Gewicht fällt.

Während die Aktivierungsparameter nur summarische Aussagen über die Lösungsmittelbeeinflussung des Übergangszustandes der Reaktion zulassen, sollte aus der Beobachtung der Geschwindigkeitsveränderung in Abhängigkeit von der Zusammensetzung des Lösungsmittelgemisches eine Beziehung möglich sein, die die Beteiligung der polaren Komponente an der Solvathülle des aktivierten Komplexes charakterisiert.

Von Tommila *et al.*² wurden für die Hydrolyse von Benzylhalogeniden in Mischsystemen, deren eine Komponente Wasser darstellte, die Zahl der den Übergangszustand solvatisierenden Wassermolekeln bestimmt. Da bei der Bromaddition ebenfalls Geschwindigkeitsänderungen in Abhängigkeit einer Komponente in Mischungen mit CCl₄ als Standard beobachtet werden, erschien es interessant, die von Tommila² angegebenen Beziehungen auf diesen Fall anzuwenden. Für das Gemisch Eisessig/CCl₄ sollen zunächst die benutzten Formeln erläutert werden, die für die anderen Mischsysteme in verallgemeinerter Form ebenfalls verwendet wurden.

Die Bromaddition in HOAc/CCl₄ verläuft nach einem Geschwindigkeitsgesetz erster Ordnung bezüglich Brom.³ Als Parallelreaktion erfolgt die Bildung des 1-Brom-2-acetoxy-1,2-diphenyläthans. Für diese Reaktion ergibt sich folgende Geschwindigkeitsgleichung:

$$\frac{d[\text{Ester}]}{dt} = k_2' [\text{HOAc}]^p [\text{Br}_2]^o [\text{Olefin}]^p$$

Da bei dieser Reaktion die HOAc-Konzentration im Vergleich zum Halogen und dem Olefin sehr gross ist und praktisch als konstant betrachtet werden kann, soll sie in eine Konstante k_2 mit einbezogen werden:

$$\frac{dx}{dt} = k_2 [\text{Br}_2]^o [\text{Olefin}]^p$$

Daraus ergibt sich:

$$k_2 = k'_2 [\text{HOAc}]^n$$

Schreibt man diese Gleichung in logarithmierter Form

$$\lg k_2 = \lg k'_2 + n \lg [\text{HOAc}]$$

so wird die Funktion einer Geraden erhalten, deren Steigung n bei der graphischen Darstellung von $\lg k_2$ über $\lg [\text{HOAc}]$ der Zahl der solvatisierenden Molekeln entspricht.

Für andere Lösungsmittelgemische wurde nun in der Weise verallgemeinert, dass die Konstante k in einer beliebigen Geschwindigkeitsgleichung immer ein Produkt aus k' [pol. Lösungsmittel] n darstellt. So ergibt sich für die Reaktion 3. Ordnung, die in den meisten Untersuchungen gefunden wurde:

$$\frac{dx}{dt} = k_3 (a - x)(b - x)^2 \quad \text{und damit} \quad k_3 = k'_3 [\text{Lösungsmittel}]^n,$$

woraus durch Logarithmieren eine den obigen Darlegungen analoge Geradengleichung erhalten wird.

In der Tabelle 6 sind die Geschwindigkeitskonstanten für die Bromaddition an Stilben in HOAc/ CCl_4 -Mischungen sowie die entsprechenden Werte für die Esterbildung eingetragen. Die Konzentration-Zeit-Werte für beide Reaktionsprodukte wurden IR-spektroskopisch an Hand der charakteristischen Banden bei 555 und 570 cm^{-1} (meso- und D,L-Dibromstilben) und 1230 cm^{-1} (Ester) erhalten. Zur Geschwindigkeitskonstante für die Esterbildung gelangt man durch die folgende Beziehung:

$$k_{\text{Ester}} = \frac{[\text{Ester}] \cdot k_{\text{Dibromstilben}}}{[\text{Dibromstilben}]}$$

Trägt man nun die Logarithmen der in den Tabellen 1–6 angegebenen Geschwindigkeitskonstanten gegen den Logarithmus der Konzentration der jeweiligen polaren

TABELLE 6. BROMADDITION AN STILBEN IN HOAc/ CCl_4 -MISCHUNGEN

ml/l	HOAc in CCl_4		k [l/Mol. sec]		Verhältnis [Dibromst.]/[Ester]
	Mol/l	DK_{25}	$k'_{25} \cdot 10^{-3}$	$k_{25} \cdot 10^{-2}$	
900	15.8	4.64	64.4	24.4	3.8
700	12.25	3.78	12.65	6.33	5.0
500	8.75	3.12	5.5	4.0	7.3
400	7.0	2.83	2.68	2.82	10.5
200	3.5	2.45	0.09	1.18	131

k'_{25} : Geschwindigkeitskonstante der 1-Brom-2-acetoxy-1,2-diphenyläthanbildung

k_{25} : Geschwindigkeitskonstante der Dibromstilbenbildung bei 25°

DK_{25} : DK-Werte bei 25°.

Mischkomponente auf, so ergeben sich in guter Näherung lineare Abhängigkeiten (Abb. 1–6).

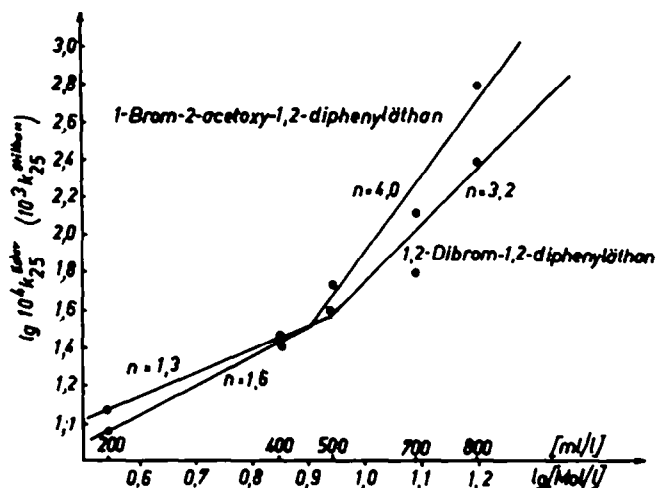


ABB. 1 Kurven von $\lg k_{\text{Dibrom-diphen.}}$ über $\lg [\text{HOAc}]$ ●●●● und $\lg k_{\text{Bromacetoxy-diphen.}}$ über $\lg [\text{HOAc}]$ ○○○○.

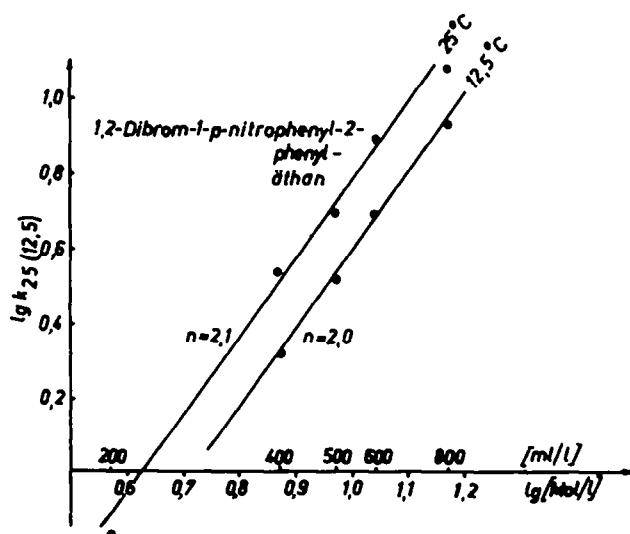
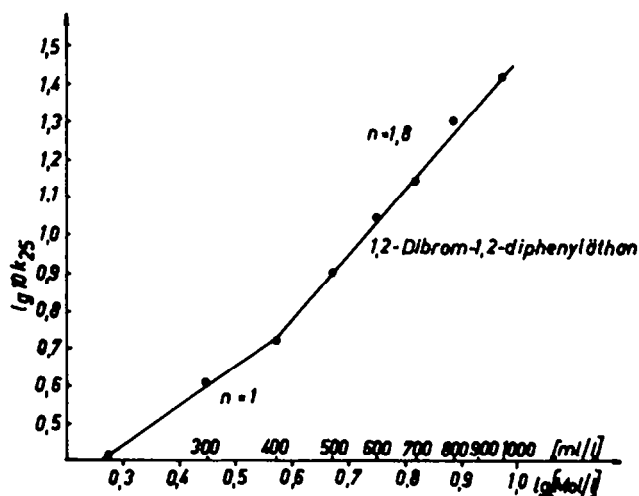
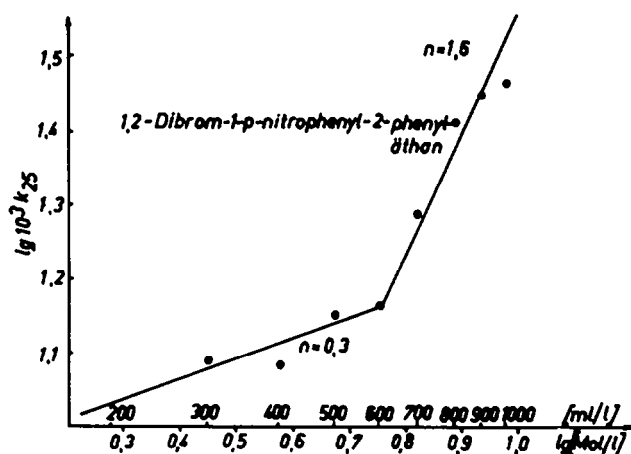


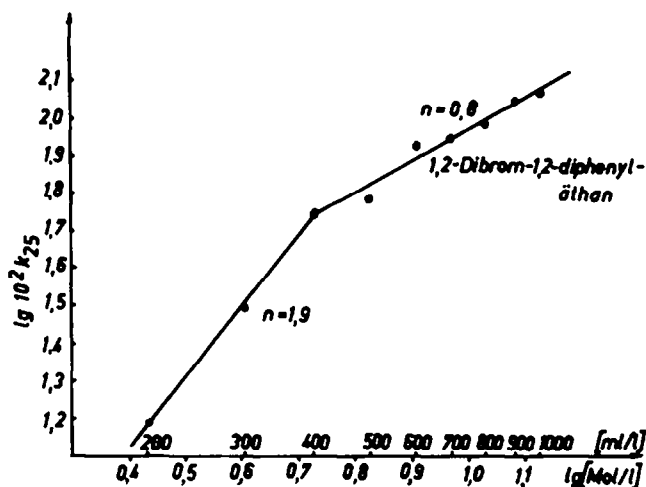
ABB. 2 Kurven von $\lg k$ über $\lg [\text{CH}_3\text{NO}_2]$ bei unterschiedlichen Temperaturen.

ABB. 3 Kurve von $\lg k$ über $\lg [\text{C}_6\text{H}_5\text{—Br}]$.

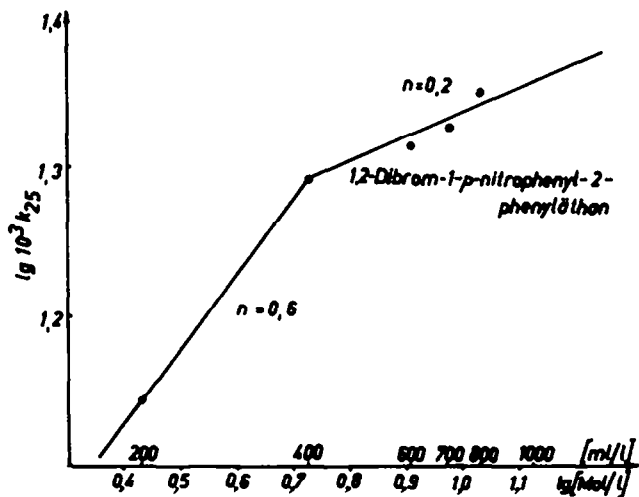
Für die Diskussion der Ergebnisse muss vorausgeschickt werden, dass alle Messungen der Geschwindigkeitskonstanten, wie im experimentellen Teil näher erläutert wird, nur in "kinetisch sauberen Lösungen" durchgeführt wurden, da nur auf diesem Wege die sonst allgemein beobachteten Anfangsabfälle der Zeit-Umsatzkurven vermieden werden.⁴ Eine mögliche Fehlinterpretation der erhaltenen Kurven durch Induktionsperioden oder autokatalytische Effekte dürfte somit ausgeschlossen sein.

Besonders bemerkenswert ist die scharfe Trennung in zwei Bereiche, die mit Ausnahme der Mischung Nitromethan/ CCl_4 in allen Fällen auftritt. Auf Grund der

ABB. 4 Kurve von $\lg k$ über $\lg [\text{C}_6\text{H}_5\text{—Br}]$.

ABB. 5 Kurve von $\lg k$ über $\lg [\text{C}_2\text{H}_5-\text{Br}]$.

hohen DK von Nitromethan sollte man eigentlich grössere Solvatationszahlen erwarten als beispielsweise für Eisessig. Der Wert $n = 2$ über den gesamten Mischungsbereich weist auf eine Besonderheit der Eigenorientierung des Nitromethans hin. Da das positive Ende des Moleküldipols durch die Raumerfüllung der Nitrogruppe abgeschirmt ist,⁵ dürfte eine Kationensolvatation über die negativen Ladungsträger bevorzugt sein. Das hohe Dipolmoment des Nitromethans (3.6 D) lässt auf starke Dipol-Dipol-Wechselwirkung schließen, die jedoch infolge der Abstoßung durch die negativen Ladungsschwerpunkte in der Nitrogruppe nur zu kleinen Dipolassoziaten ($n = 2$) führt. Dies könnte der Grund sein, dass über den gesamten

ABB. 6 Kurve von $\lg k$ über $\lg [\text{C}_2\text{H}_5-\text{Br}]$.

Konzentrationsbereich nur dimere Einheiten bei der Solvation des aktivierten Komplexes auftreten.

Im Bereich über 400 ml/l Mischungskomponente werden beim Eisessig die höchsten Solvationszahlen gefunden (Abb. 1). Es scheint dies ein Beweis dafür zu sein, dass die Polarität des Übergangszustandes als Ausdruck der Solvationsstärke nicht mit der makroskopischen Dielektrizitätskonstante konform geht, sondern eine spezifische Solvation vorliegt. Sowohl die Eigenassoziation des Eisessigs als auch seine Fähigkeit Anionen und Kationen zu solvatisieren sind Ausdruck für die erhaltenen Werte. Der in Abb. 1 dargestellte Vergleich zwischen Esterbildung und Dibromstilbenbildung unterstreicht die prinzipielle Zulässigkeit unserer eingangs getroffenen Verallgemeinerung, da die Abweichung der Solvationszahlen für beide Übergangszustände der Parallelreaktion nicht zu gross ausfällt. Besonders im Konzentrationsbereich oberhalb 400 ml/l spricht der um rund eine Einheit kleinere n -Wert bei der Dibromstilbenbildung dafür, dass in der Solvathülle offenbar ein Bromanion die Stelle einer Eisessigmolekel einnimmt.

Auf einige Besonderheiten des Solvationsverhaltens in den Gemischen Brombenzol/ CCl_4 und Äthylbromid/ CCl_4 weisen die Abb. 3–6 hin. Die generell niedrigeren Solvationszahlen bei der Bromaddition an *p*-Nitrostilben entsprechen durchaus der Erwartung, da bereits die hohen Aktivierungsenergien (Tabellen 4 und 6) auf den Umstand einer wenig ausgeprägten Lösungsmittelunterstützung bei der Ladungstrennung im Übergangszustand schliessen lassen. Im Gegensatz zu allen untersuchten Gemischen zeigt nun Äthylbromid/ CCl_4 ein abweichendes Verhalten insofern, als bei Konzentrationen oberhalb 400 ml/l Äthylbromid eine geringere Beteiligung der polaren Komponente an der Solvation des aktivierten Komplexes festgestellt wird. Auf Grund der grösseren DK (Äthylbromid = 9.5; Brombenzol = 5.4) und des kleineren Volumens von Äthylbromid gegenüber Brombenzol könnte eine stärkere Eigenassoziation der Äthylbromidmolekeln besonders im höheren Konzentrationsbereich als Erklärung für die beobachtete Ausnahme gelten. Der Gewinn an freier Energie durch Solvation des aktivierten Komplexes würde dann in zunehmende Konkurrenz mit dem Energiegewinn durch die Assoziatbildung treten.

EXPERIMENTELLER TEIL

Zur Ermittlung der Geschwindigkeitskonstante für die Bildung des 1-Brom-2-acetoxy-1,2-diphenyläthans wurde die Intensität der charakteristischen C—O-Valenzschwingung bei 1230 cm^{-1} im IR-Spektrum herangezogen. Zur Aufstellung der Eichkurve wurde die bisher noch nicht beschriebene Verbindung auf folgendem Wege dargestellt:

Erythro-2-Brom-1,2-diphenyläthanol-1 wird in einem Überschuss an Acetylchlorid gelöst und nach längerem Stehen das überschüssige Acetylchlorid im Vakuum entfernt. Der Rückstand wird in einem Gemisch von Petroläther und Hexan umkristallisiert. Es werden weisse Kristalle mit einem Fp. von 101° erhalten. Analyse:

	C	H	Br
berechnet:	60%	4.7%	25%
gefunden:	60.7%	4.8%	25%

Das IR-Spektrum zeigt die charakteristischen Banden dieser Verbindung, wie sie auch im Rohprodukt der Bromaddition an Stilben in Eisessig erhalten werden, bei 1230 cm^{-1} (C—O-Valenz), 1767 cm^{-1} (C=O-Valenz), 700 cm^{-1} (C—H-Schw.) und 535 cm^{-1} (C—Br-Schw.).

Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten

Die Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten erfolgte potentiometrisch mittels eines Titrierautomaten. Die Olefinkonzentration lag in der Größenordnung von $2 \cdot 10^{-2}$ Mol/l. Die Bromkonzentration wurde stets etwas unterhalb der äquimolaren Umsatzmenge gewählt. Alle Messungen wurden unter Lichtausschluss bei einer Temperaturregelung von $\pm 0.02^\circ$ durchgeführt. Das Gesamtlösungsmittelvolumen betrug 50 ml. Wir verwendeten in allen Fällen "kinetisch saubere Lösungen",⁴ d.h. man lässt eine Olefinlösung mit einem Überschuss an Brom und eine Bromlösung mit einem Überschuss an Olefin bis zum völligen Verbrauch der Überschusskomponente reagieren. Die Einstellung der Lösungsmittelgemische erfolgte mittels Büretten unmittelbar vor der Reaktion. Das Zusammengeben der vorreagierten Komponenten ist dann gleichbedeutend mit dem Start der Reaktion. Zur Konzentrationsermittlung wurde dem Reaktionsgemisch in bestimmten Zeitabständen eine Probe von 5 ml entnommen und in eine Lösung von 25 ml Eisessig, in dem 1 ml Hydrazinhydrat gelöst war, gebracht. Durch die sofortige Reduktion des Broms wird die Reaktion abgebrochen und das entstandene Bromid mit $n/100$ AgNO₃-Lösung zur Umsatzbestimmung titriert.

Für die Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten der Esterbildung wurde die Reaktion ebenfalls mit 1 ml Hydrazinhydrat abgebrochen, das Lösungsmittel im Vakuum verdampft und aus einem aliquoten Teil des Rückstandes die Umsatzmenge IR-spektroskopisch bestimmt. Durch Einsetzen der Konzentration-Zeit-Werte in die bekannten integrierten Gleichungen für Reaktionen 2. bzw. 3. Ordnung wurde k_2 (Eisessig/CCl₄) bzw. in den anderen Mischungen k_3 erhalten. Für die Bromaddition an *p*-Nitrostilben in Nitromethan/CCl₄ zeigten die zeitlichen Gangunterschiede in k_2 bzw. k_3 eine gemischte Reaktionsordnung an. Im Konzentrationsbereich unterhalb 500 ml/l Nitromethan ist der Gangunterschied für k_3 geringer, im höheren Konzentrationsbereich nähert sich die Reaktionsordnung k_2 .

LITERATUR

- ¹ G. Heublein und E. Mlejnek, *Z. Chem.* **7**, 340 (1967).
- ² E. Tommila, M. Tilikanen und A. Voipio, *Ann. Acad. Sci. Fennicae AII* **65** (1955); E. Tommila, E. Paakala, U. K. Virtanen, A. Erva und S. Varila, *Ann. Acad. Sci. Fennicae, Sarja A II*, 91 (1959).
- ³ J. M. Mathai, *Proc. Indian Acad. Sci. Sect. A* **51**, 164 (1960).
- ⁴ H. Sinn, S. Hopperdietzel und D. Sauermann, *Mh. Chem.* **96**, 1036 (1965).
- ⁵ A. A. Frost und R. G. Pearson, *Kinetik und Mechanismen homogener chemischer Reaktionen* S. 132. Verlag Chemie, Weinheim (1964).