

Vergleichende Untersuchung der Bromaddition an symmetrisch substituierte Stilben- und Tolan-Derivate*

Von

Hansjörg Sinn, Siegfried Hopperdietzel und Dieter Sauermann*****

Aus dem Institut für Technische Chemie der Technischen Hochschule in München

Mit 12 Abbildungen

(Eingegangen am 20. Januar 1965)

Die Bromaddition an Mehrfachbindungssysteme gilt allgemein als elektrophile Reaktion. Die Annahme eines elektrophilen Mechanismus führt jedoch bei der Reaktion am C—C-Dreifachbindungssystem zu Schwierigkeiten. Ferner zeigen die wenigen vorhandenen Untersuchungen sehr starken Einfluß von Spurenverunreinigungen.

Durch das bei den Polyreaktionen bewährte Prinzip der Vorreaktion gelang es, „kinetisch saubere“ Brombenzol-Lösungen von Stilben, Tolan, p,p'-Dimethyl-stilben und -tolan, m,m'-Dimethyl-stilben und -tolan, p,p'-Dibrom-stilben und -tolan, m,m'-Dinitro-stilben und -tolan, p,p'-Dinitro-stilben und -tolan sowie von Brom zu erhalten. Mit solchen Lösungen wurde in allen Fällen für die Bromierung ein Geschwindigkeitsgesetz ($[c]$ = Konzentration der ungesättigten Verbindung)

$$d[\text{Br}_2]/dt = d[c]/dt = k[\text{Br}_2]^2 \cdot [c]$$

erhalten. Bei Annahme eines elektrophilen Mechanismus am Doppel- wie am Dreifachbindungssystem lassen sich die gefundenen Aktivierungsenergien nicht verstehen. Sind E_- und E_+ die Aktivierungsenergien eines Bezugspaares und E_{-S} und E_{+S} die Aktivierungsenergien eines substituierten Stilben—Tolan-Paares, so nimmt der Ausdruck $E_+ = E_{-S}/E_- = E_{+S}$ mit steigender Elektronenacceptorwirkung des Substituenten S zu. Dies ist für elektrophilen Primärschritt an der Doppelbindung und für nucleophilen an der Dreifachbindung zu erwarten.

* Frau Professor Dr. Erika Cremer anläßlich ihres Geburtstages 1965 in Verehrung gewidmet.

** Auszug aus der Dissertation Siegfried Hopperdietzel, T. H. München 1964.

*** Auszug aus der Diplomarbeit Dieter Sauermann, T. H. München 1960.

The addition of bromine to multiple bond systems is generally maintained to be an electrophilic reaction. Assuming an electrophilic mechanism however leads to difficulties with reactions on the CC triple bond system. In addition, the few existing investigations show a strong influence of trace contaminations.

Through the principle of preliminary reactions, proven in polymer reactions, it was possible to obtain pure bromobenzene solutions of stilbene, tolane, p,p'-dimethyl-stilbene and -tolane, m,m'-dimethyl-stilbene and -tolane, p,p'-dibrom-stilbene and -tolane, m,m'-dinitro-stilbene and -tolane, p,p'-dinitro-stilbene and -tolane, as well as of bromine. With such solutions, for all cases of brominations, the rate law obtained ($[c]$ = concentration of unsaturated compound) was

$$d[\text{Br}_2]/dt = d[c]/dt = k[\text{Br}_2]^2[c]$$

The experimental activation energies cannot be explained, assuming an electrophilic mechanism at the double and triple bond system. If E_- and E_+ are the activation energies of a reference pair, and E_{-S} and E_{+S} are the activation energies of a substituted stilbene—tolane-pair, the expression $E_- E_{+S} / (E_+ E_{-S})$ increases with increasing electron accepting property of the substituent S . This is to be expected from an electrophilic primary step at the double bond, and a nucleophilic one at the triple bond.

Bei der vergleichenden Untersuchung von konjugierten Doppel- und Dreifachbindungssystemen, besonders bei konjugierten „en-in“-Systemen, fällt der gegenüber dem Doppelbindungssystem gesteigerte Widerstand der Dreifachbindung gegen elektrophil angreifende Addenden auf¹. *F. Bohlmann*^{2, 3} hat darüber zusammenfassend publiziert und der eine von uns⁴ hat einen Deutungsversuch vorgetragen. Besonders bemerkenswert ist, daß die Bromaddition an Polyacetylene ein den nucleophilen Reaktionen, wie z. B. der alkalischen Alkoholanlagerung, vergleichbares Verhalten zeigt:

Additionsreaktionen an Dreifachbindungen

Reaktion	Geschwindigkeit im Vergleich zur C=C	Geschwindigkeitsänderung mit steigender Zahl der konjug. CC-Bindungen
Saure Hydratisierung	10mal langsamer	Abnahme
Saure HBr-Anlagerung	10mal langsamer	Abnahme
Bromaddition	viel langsamer	Zunahme !
Alkalische Alkoholanlagerung	sehr viel schneller	Zunahme !

¹ *R. A. Raphael*, Acetylenic Compounds in Organic Synthesis, Butterworth, London 1955.

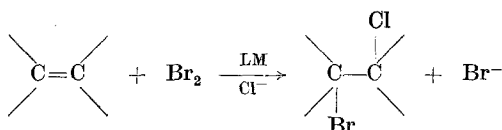
² *F. Bohlmann*, Angew. Chemie **68**, 378 (1956).

³ *F. Bohlmann, H. Sinn, J. Politt und E. Inhoffen*, Chem. Ber. **89**, 1281 (1956).

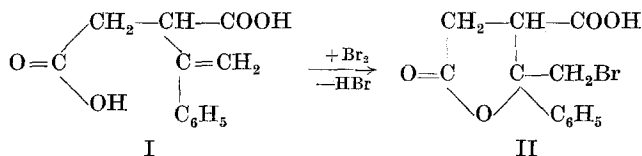
⁴ *H. Sinn*, Z. Elektrochem. **61**, 989 (1957).

In fast allen Lehrbüchern wird die Bromaddition sowohl an die Doppelbindung als auch an die Dreifachbindung als Prototyp einer elektrophilen Additionsreaktion geschildert. Das Belegmaterial bezieht sich jedoch ausschließlich auf Untersuchungen an Doppelbindungen, und zwar werden vor allem zwei Experimente als Beweis für die elektrophile Natur der Bromaddition angeführt:

1. Bei der Bromaddition an Doppelbindungen in Gegenwart von Anionen werden gemischte Additionsprodukte erhalten, z. B.:



2. Bei der Bromierung der olefinischen Doppelbindung in der Säure I entsteht teilweise das Lacton II, was nur mit der Annahme eines intermediär auftretenden Carbeniumions verträglich zu sein scheint⁵.



Es sei hier jedoch daran erinnert, daß von *Bohlmann* und Mitarbeitern schon gezeigt wurde, daß

1. bei der Bromierung von Tetraacetylen in Gegenwart von Chloridanionen *kein* Einbau von Chlor erfolgt⁶ und daß

2. die bei der Bromierung der Acetylsäure III beobachtete Lactonbildung nur bei Annahme eines nucleophilen Primärschrittes der Bromaddition verständlich ist.

Nichtsdestoweniger ist der nucleophile Primärschritt der Bromaddition an die Dreifachbindung — von einer Ausnahme⁷ abgesehen — wohl wegen der Schwierigkeiten bei der Formulierung des Sekundärschrittes allgemein abgelehnt worden. Wir waren daher veranlaßt, nach weiterem Belegmaterial zu suchen.

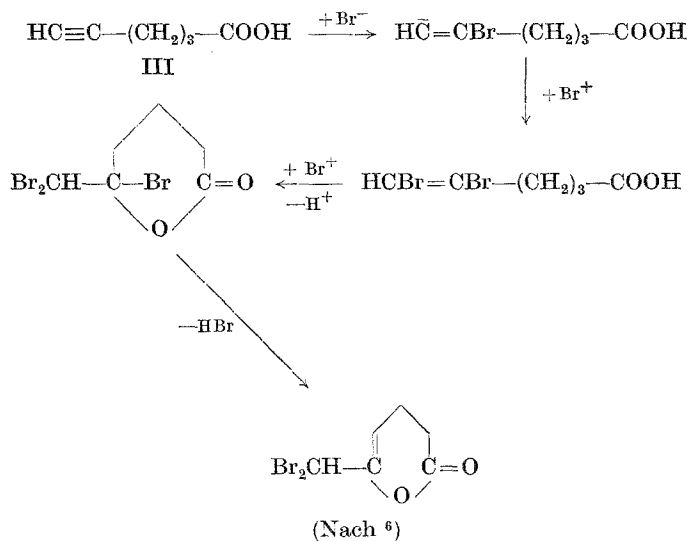
Kinetische Untersuchungen der Bromierungsreaktion an der Doppelbindung sind selten, für die Dreifachbindung fehlen sie fast völlig (man

⁵ W. S. Johnson und G. H. Daub, Org. Reactions **6**, 15 (1951).

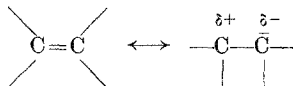
⁶ Dissertation J. Politt, Techn. Hochschule Braunschweig 1956.

⁷ J. Hine, Reaktivität und Mechanismus in der org. Chemie, S. 205, Stuttgart (1960).

vergleiche die Darstellung bei⁸. Soweit der Substituenteneinfluß untersucht wurde⁹, beschränkte man sich auf monosubstituierte Verbindungen.



Monosubstitution bedeutet aber, daß, gleichzeitig mit der Förderung eines Carbeniumcharakters am C-Atom 1, am C-Atom 2 ein Carbeniat-charakter induziert wird:



Da sich nicht feststellen läßt, an welchem C-Atom der Angriff des Addenden stattfand, kann man aus der Reaktionsbeschleunigung oder -verzögerung durch Substitution auch nicht auf den Reaktionscharakter schließen. Darüber hinaus wurden häufig nur die Geschwindigkeiten, nicht aber die Aktivierungsenergien verglichen oder auch nur die Zeiten für gleiche prozentuale Umsätze. Fast immer wurden starke Einflüsse polarer Spurenverunreinigungen festgestellt. Es sei wegen der Literaturübersicht hier auf die vorzügliche Darstellung von *De la Mare*¹⁰ hingewiesen, dessen einleitender Satz bestätigend zitiert wird: „Die Literatur, die sich mit dem Mechanismus der Halogenaddition an Olefinen befaßt, ist verwickelt und verwirrend“.

⁸ B. K. Morse in: Technique of Org. Chem. VIII, S. 372, Ed. A. Weissberger, Interscience (1953).

⁹ C. K. Ingold und E. H. Ingold, J. chem. Soc. [London] 1931, 2354, ferner die Zit. 266—275 bei ⁸.

¹⁰ P. B. D. de la Mare, Quarterly rev. [Chem. Soc.] 3, 126 (London 1949).

Um die bei unsymmetrischer Substitution vorhandene Fehlerquelle der gleichzeitigen Schaffung von Carbeniat- und Carbenium-Charakter auszuschließen, entschlossen wir uns zur vergleichenden Untersuchung symmetrisch substituierter Stilben- und Tolan-Paare. Durch die symmetrische Substitution wird auch die Elektronenverteilung der Mehrfachbindung symmetrisch zur Ebene A—B deformiert:



Bei Substitution mit Elektronenacceptoren in p, p'-Stellung wird also beim Stilben wie beim Tolan der Carbenium-Ion-Charakter der C-Atome 1 und 2 verstärkt und die Elektronendichte in der Bindungsmittle 1—2 geschwächt. In unbekanntem Ausmaß wird außerdem die Polarisierbarkeit der Mehrfachbindung geändert. Da sowohl der kryptonische Charakter wie auch die Polarisierbarkeit des Grundzustandes die Aktivierungsenergie bestimmen, kann nicht von vornherein eine Reaktionsbeschleunigung oder -verzögerung erwartet werden, sondern es ist der Vergleich von Verbindungspaaren notwendig, bei denen jeweils die Polarisierbarkeitsänderung als gleich angesehen werden darf.

Die Aktivierungsenergie ist anschaulich ein Maß für die Energiedifferenz zwischen Grund- und Übergangszustand. Elektronenacceptoren als Substituenten und elektrophilen Primärschritt der Reaktion sowohl am Doppel- als auch am Dreifachbindungssystem vorausgesetzt, gilt daher

$$E_{=S} = E_{=} \cdot a \cdot b \quad (1)$$

und

$$E_{\equiv S} = E_{\equiv} \cdot a' \cdot b \quad \text{mit } a > a' > 1 \quad (2)$$

wobei $E_{=}$ und $E_{\equiv}$ die Aktivierungsenergien des Bezugspaares, $E_{=s}$ die des substituierten Stilbens und $E_{\equiv S}$ die des substituierten Tolans bedeuten. In b ist der Proportionalitätsfaktor und die Änderung der Polarisierbarkeit berücksichtigt.

Findet beim Übergang von der Doppelbindung zur Reaktion an der Dreifachbindung eine Umkehr des Reaktionscharakters statt, so gilt an Stelle von Gleichung (2) zusammen mit (1) die Gleichung

$$E_{\equiv S} = E_{\equiv} \cdot (1/a') \cdot b. \quad (2a)$$

Der Quotient der Aktivierungsenergien ist dann sowohl nach (1) und (2)

$$E_{=S}/E_{\equiv S} = (E_{=}/E_{\equiv}) \cdot (a/a') \text{ größer } (E_{=}/E_{\equiv})$$

als auch nach (1) und (2a)

$$E_{=S}/E_{\equiv S} = (E_{=}/E_{\equiv}) \cdot a \cdot a' \text{ größer } (E_{=}/E_{\equiv})$$

d. h. auf Grund der Quotienten der Aktivierungsenergien kann bei paarweisem Vergleich noch keine Entscheidung über den Reaktionsmechanismus gefällt werden.

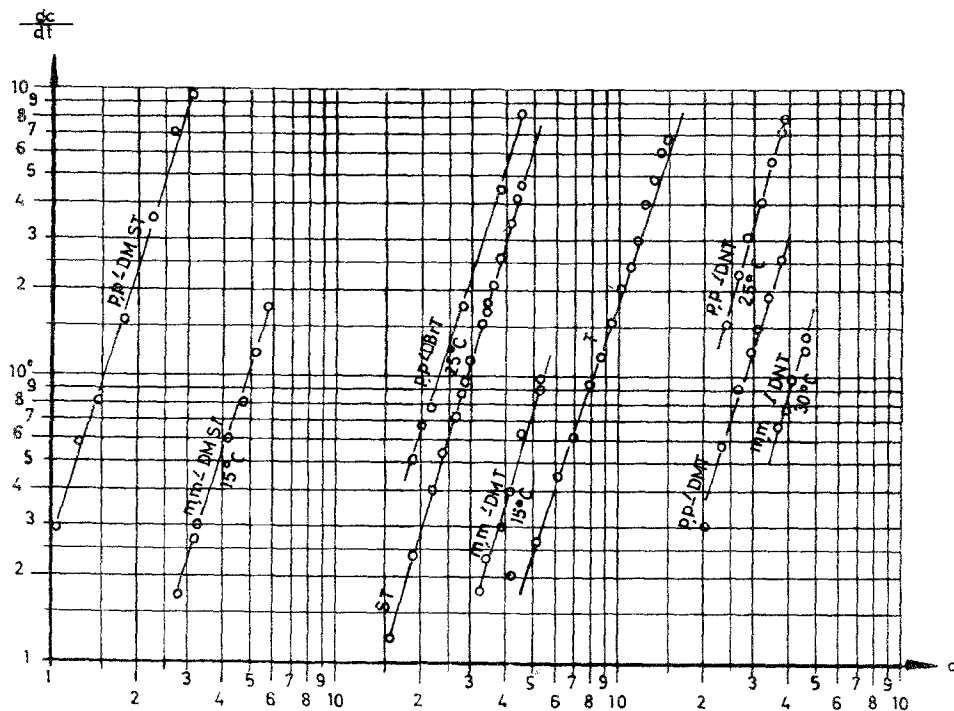


Abb. 1. Darstellung der Versuchsergebnisse bei der Reaktion äquimolarer Mischungen von ungesättigter Verbindung (Abkürzungen siehe Tabelle) und Brom. Erläuterungen s. Text. Versuchstemperatur 10°C. Ordinate [m Mol/l Min]: Abszisse [m Mol/l], jeweils eine Dekade

Die Annahme $a > a'$ oder $a = a' \cdot f$ mit $f > 1$ berücksichtigt die Tatsache, daß die Elektronen der Dreifachbindung fester gebunden sind als die einer entsprechenden Doppelbindung⁴, f sollte daher zumindest weitgehend unabhängig von der Substitution sein und nach⁴ bei 1,1 bis 1,2 liegen.

Nach Substitution von a durch $a' \cdot f$ folgt aus Gleichung (1) und (2)

$$(E_{=S} \cdot E_{=}) / (E_{=S} \cdot E_{-}) = 1/f, \quad (3)$$

also gleich einer Konstanten.

Mit anderen Worten: Findet an beiden Bindungssystemen eine elektrophile Substitution statt, so sollte das Verhältnis der Aktivierungsenergien eines durch Elektronenacceptoren substituierten Stilben—Tolan-Paares ein konstantes Vielfaches ($1/f$) des Verhältnisses der Aktivierungsenergien des Bezugspaares sein.

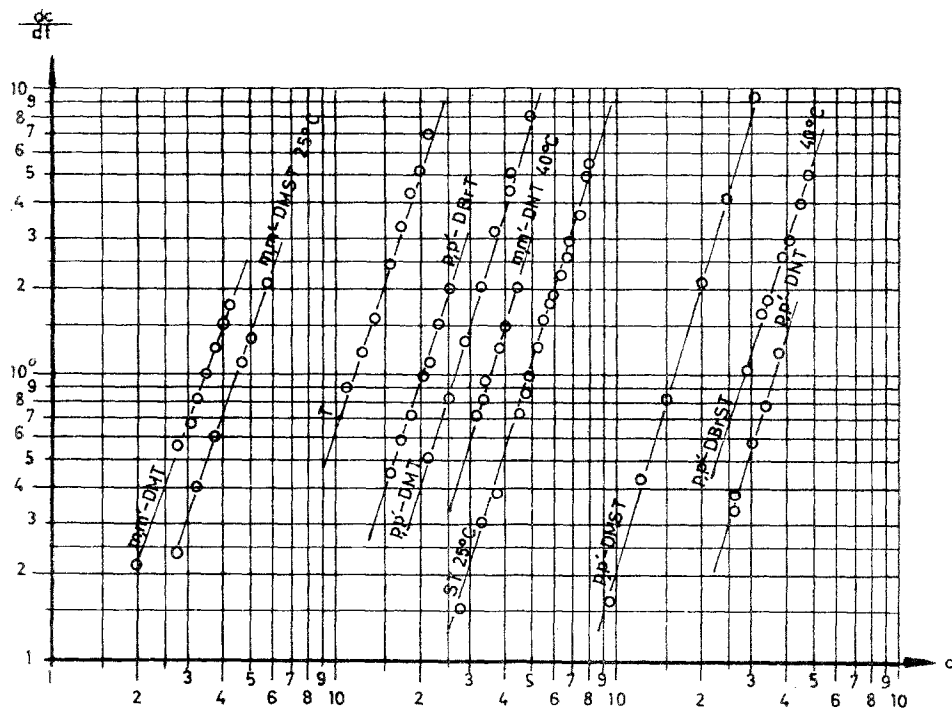


Abb. 3. Darstellung wie in Abb. 1, jedoch für eine Versuchstemperatur von 30°C

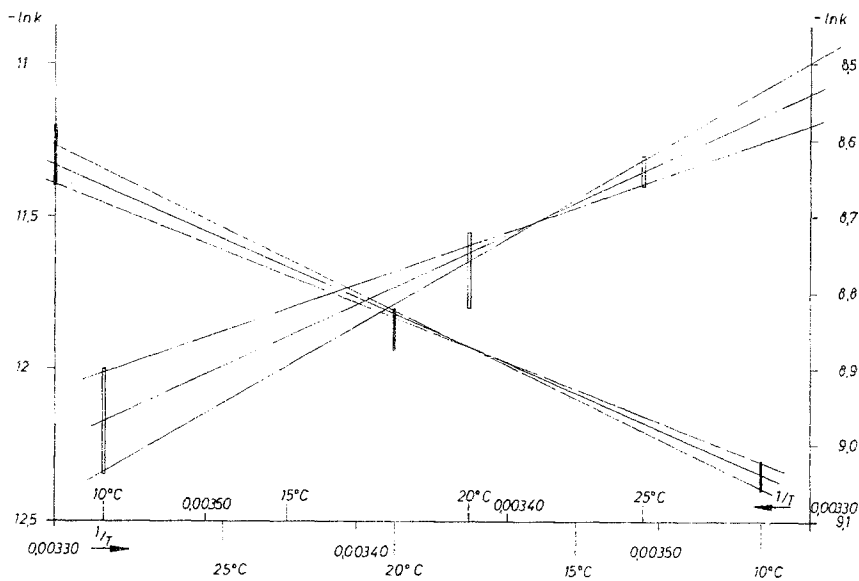


Abb. 4. Arrhenius-Diagramm für Stilben und Tolan. Die Länge der eingetragenen Meßwerte entspricht dem maximalen Fehlerintervall. Tolan: Linke Ordinate, Abszisse von links nach rechts; Stilben: Rechte Ordinate, Abszisse von rechts nach links

Zwischentemperaturen und bei 40° C durchgeführte Versuche sind zusätzlich mit Temperaturvermerk an der Geraden, eingezeichnet.

Wie im Versuchsteil unter 10. geschildert, wurde die Einzelreaktionsordnung in bezug auf Brom zu 2 und in bezug auf die ungesättigte Verbindung zu 1 ermittelt, d. h. die Reaktion kann durch die Gleichung

$$d [\text{Br}_2]/dt = d [c]/dt = k [\text{Br}_2]^2 [c]$$

beschrieben werden.

Die Aktivierungsenergien wurden in üblicher Weise durch Zeichnen eines *Arrhenius*-Diagramms ermittelt. Als Beispiel dient Abb. 4. Dort ist auch die graphische Fehlerermittlung angedeutet.

Die *Arrhenius*-Faktoren wurden dann aus der Geschwindigkeitskonstante für 20° C und dem Mittelwert der Aktivierungsenergie nach der Arrheniusbeziehung errechnet.

Alle Konstanten sind in der nachfolgenden Tabelle zusammengestellt. Spalte 1 enthält die Namen der untersuchten Verbindungen paarweise nach steigender Elektronenakzeptorwirkung der Substituenten geordnet. In der zweiten Spalte sind die in den Abb. 1—3 verwendeten Abkürzungen für die Namen der Verbindungen angegeben. Die dritte Spalte enthält die Geschwindigkeitskonstanten mit der Dimension l²/(Min. Mol²). Die vierte Spalte gibt die Aktivierungsenergien in kcal/Mol, und die fünfte Spalte den log *Arrhenius*-Faktor. Die Spalten 6, 7 und 8 enthalten den Zahlenwert für den Ausdruck nach Gleichung (3) bzw. Gleichung (3a'); und zwar in Spalte 6 für p,p'-Dimethyl-Substitution als Bezugspaar, d. h. alle anderen Substitutionen lassen die C-Atome 1 und 2 stärker an Elektronen verarmen. Spalte 7 bezieht sich auf p,p'-Dinitro-Substitution als Bezugspaar, d. h. alle anderen untersuchten Verbindungen tragen im Vergleich Elektronendonatoren als Substituenten. Spalte 8 schließlich bezieht sich auf Stilben und Tolan als Bezugspaar.

Es ist offensichtlich, daß in den Spalten 6, 7 und 8 keine Wertekonstanz aufgezeigt wird, wie sie bei Gültigkeit der Gleichung (3) zu erwarten gewesen wäre, sondern daß entsprechend der Elektronenakzeptorstärke der Substituenten (Spalte 6) eine Zunahme erfolgt und ein Wert > 1 vorliegt bzw. daß entsprechend der Elektronendonatorstärke der Substituenten eine Abnahme erfolgt (Spalte 7) und Werte < 1 angenommen werden.

Es werden also die bei Gültigkeit der Gleichung (3a') zu erwartenden Verhältnisse vorgefunden. Symmetrische Substitution von Stilben und Tolan führt demnach zu Änderungen der Aktivierungsenergien, die mit der Annahme einer *elektrophilen Reaktion* am *Doppelbindungs*-System und einer *Reaktion entgegengesetzten Charakters* am *Dreifachbindungs*-System verträglich sind, während die Erwartungen, die an die Annahme elektrophiler Primärschritte an *beiden* Bindungssystemen zu knüpfen sind, nicht erfüllt werden.

1	2	3	4	5	6	7	8
Untersuchte Verbindungen	Abkürzg.	k, 20° C	$E_{Akt.}$	lg k_0		$\frac{(E_{=S} \cdot E_{=})}{(E_{=S} \cdot E_{=})}$	
		1°	Kcal			bezogen auf Vgl.-Pr.	
		MinMol ²	Mol			p, p'-DM p, p'-DN ST-T	
p,p'-Dinitro-Stilben	p,p'-DNST	0,8 (0,2)	13,3 (2)	13	4,5	Vgl. P	2,6
p,p'-Dinitro-Tolan	p,p'-DNT	115 (10)	12 (3)	11			
m,m'-Dinitro-Stilben	m,m'-DNST	2,3 (0,3)	10,5 (1,5)	7	3,6	0,82	2,15
m,m'-Dinitro-Tolan	m,m'-DNT	71 (13)	11,5 (2)	10			
p,p'-Dibrom-Stilben	p,p'-DBrSt	4,3 (0,4)	6,0 (1,5)	5	1,85	0,42	1,1
p,p'-Dibrom-Tolan	p,p'-DBrT	690 (100)	13,0 (3,0)	11			
Stilben	ST	153 (7)	3,8 (0,6)	5	1,7	0,38	Vgl. P
Tolan	T	7,0 (0,6)	9,0 (2,0)	7,5			
m,m'-Dimethyl-Stilben	m,m'-DMST	930 (40)	5,5 (1,3)	6,8	1,55	0,35	0,92
m,m'-Dimethyl-Tolan	m,m'-DMT	100 (20)	14 (3)	11			
p,p'-Dimethyl-Stilben	p,p'-DMST	22 500 (2500)	0,5 (0,5)	4,5	Vgl. P	0,23	0,59
p,p'-Dimethyl-Tolan	p,p'-DMT	590 (60)	2,0 (1,0)	4,5			

Die in Klammern angegebenen Zahlen sind die graphisch ermittelten maximalen Fehler.

Ebenfalls für einen nicht-elektrophilen Primärschritt am Dreifachbindungssystem sprechen die bei den Tolanen deutlich höheren *Arrhenius*-Faktoren. Die anschauliche Interpretation ist, daß beim Tolan an die Geometrie des Übergangszustandes weit weniger selektive Anforderungen gestellt werden, als an die Geometrie des Übergangszustandes beim Stilben. Die verschiedentlich auftretende Kombination von hoher Aktivierungsenergie (reaktionsverzögernd) mit hohem *Arrhenius*-faktor (reaktionsbeschleunigend) erinnert an den von *E. Cremer*¹¹ erstmals beobachteten Kompensationseffekt, der kürzlich auch von *Patat* und *Wittmann*¹² in homogener Phase beobachtet wurde.

¹¹ *F. Patat, E. Cremer und O. Bobleter, Mh. Chem. 83, 322 (1952).*

¹² *F. Patat und E. Wittmann, Z. Naturforsch. 18 a, 169 (1963).*

Spezieller Teil

Bei unseren Vorversuchen erwies sich Eisessig als Lösungsmittel für kinetische Untersuchungen der Bromierungsreaktion ungeeignet; abgesehen davon, daß es bei der Absolutierung über Chromsäureanhydrid gelegentlich zu sehr unangenehmen Explosionen kommt. Als Lösungsmittel geeignet erwies sich Brombenzol. Seine Reinigung und Brombeständigkeit ist im Exper. Teil unter 1. geschildert.

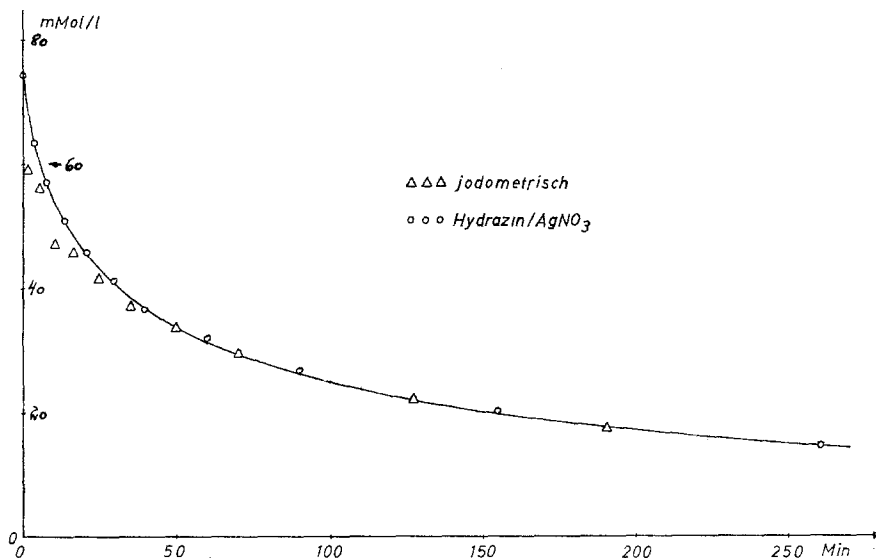


Abb. 5. Vergleich der jodometrischen Titrationsergebnisse mit den nach Abstopfung mit Eisessig—Hydrazin und potentiometrischer Bromtitration erhaltenen Werten

Besonderen Wert haben wir auf die homogene Abstopfung der Reaktion in Brombenzol gelegt und dafür die im Exper. Teil unter 2. beschriebene Analysenmethode ausgearbeitet. Die Zufügung des Eisessig—Hydrazin-Gemisches bedingt noch keine Heterogenität, während bei jodometrischer Abstopfung und Titration das System heterogen wird, der Zeitpunkt ungenau wird und, wie Abb. 5 belegt, zu kleine Bromwerte gefunden werden.

Arbeitet man mit normalen analysenreinen und schmelzpunkt reinen Substanzen und Brom p. a., so zeigen die Zeit—Umsatzkurven einen sehr starken Anfangsabfall. Dadurch wird u. U. eine zu hohe Reaktionsordnung vorgetäuscht. Die Verhältnisse werden durch Abb. 6 veranschaulicht.

Da wir feststellen konnten, daß dieser Anfangsabfall von nahezu stöchiometrischem Verbrauch der Reaktionspartner begleitet ist, haben wir uns „kinetisch saubere“ Lösungen in der Weise hergestellt, daß wir Stilben mit einem Unterschuß von Brom bis zum völligen Verbrauch des Broms, und Brom mit einem Unterschuß von Stilben bis zum völligen Ver-

brauch des Stilbens (andere Verbindungen entsprechend) reagieren ließen. Bei der Vereinigung solcher Lösungen wurde kein Anfangsabfall mehr beobachtet. Alle unter „Ergebnisse“ dargestellten Messungen sind mit solchen Lösungen ausgeführt. Wie die Abb. 7 und 8 zeigen, sind die Ergeb-

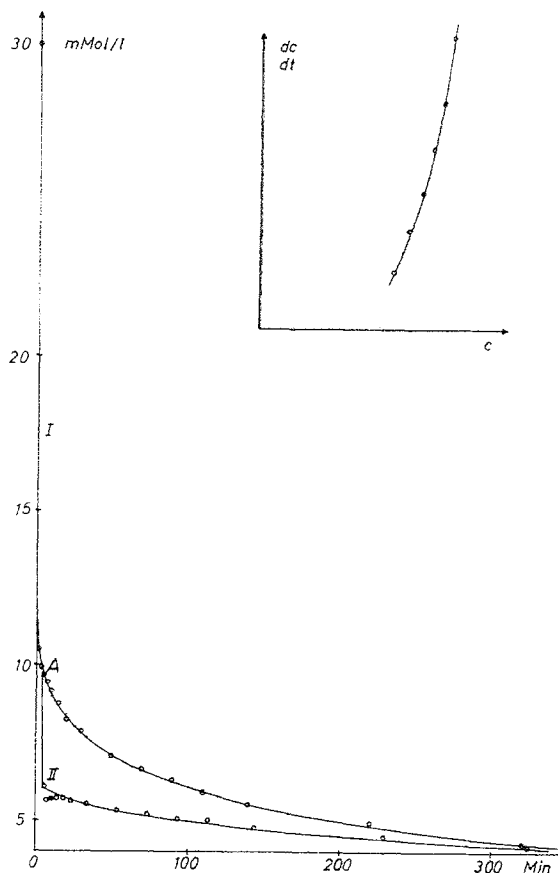


Abb. 6. Zeit—Umsatzkurven mit normal gereinigten Substanzen. Rechts oben die Darstellung $\log$ Reaktionsgeschwindigkeit gegen $\log$ Konzentration. Man erkennt die sich ändernde Reaktionsordnung

nisse mit solchen „vorreagierten“ Lösungen gut reproduzierbar und die Reaktionsordnungen (Abb. 1—3) einheitlich.

Versuche, die Natur der den Anfangsabfall bedingenden Verunreinigungen zu ermitteln, waren erfolglos. Die Zugabe einer kleinen mit Sauerstoff und Wasser gesättigten Brombenzol-Menge konnte keine Reaktionsbeschleunigung auslösen, wie überhaupt dann, wenn die Lösungen einmal sauber waren, auch schlampiges Arbeiten die Reproduzierbarkeit nicht mehr beeinträchtigte. In der Diplomarbeit des einen von uns ist für Stilben belegt, daß extrem gesteigerte Reinigungsoperationen, vielfaches frak-

tioniertes Umkristallisieren des Stilbens und Bromdarstellung nach *Hönigschmidt*^{13, 14} den Anfangsabfall auch ohne Vorreaktion ausschließen lassen.

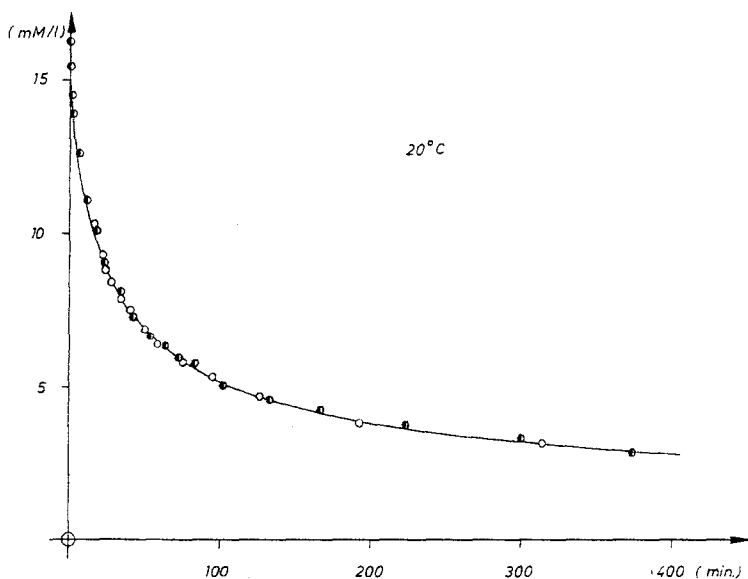


Abb. 7

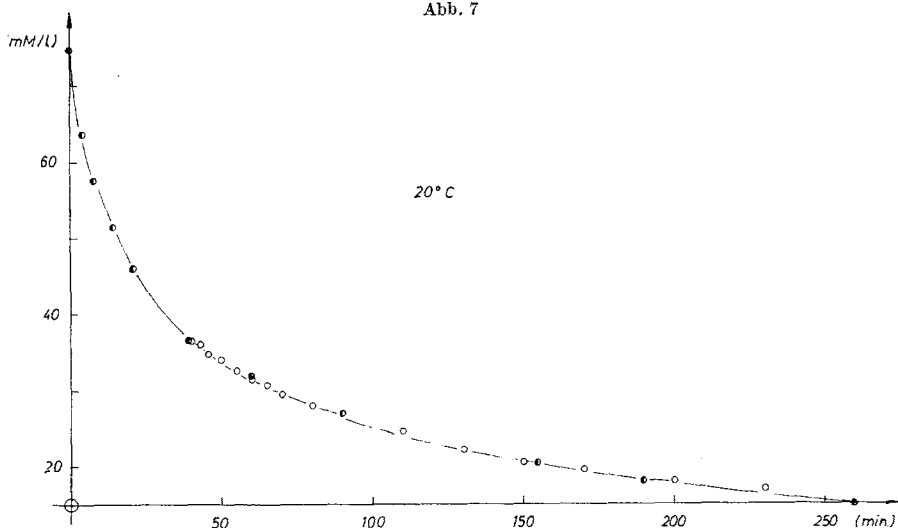


Abb. 8

Abb. 7 und 8. Zeit—Umsatzkurven für Stilben und Tolan. Die nichtgefüllten Punkte betreffen jeweils einen zweiten Versuch, dessen 0-Konzentration und 0-Zeit durch den ersten mit Pfeil bezeichneten Punkt angegeben wird. Zur Veranschaulichung der Reproduzierbarkeit ist diese zweite Zeit—Umsatzkurve jeweils auf der Zeitachse verschoben, bis dieser Punkt auf der bereits vorliegenden Zeit—Umsatzkurve lag

¹³ Dieter Sauermann, Diplomarbeit, Techn. Hochschule München (1960).

¹⁴ O. Hönigschmidt, Ann. Chem. **433**, 216 (1923).

Experimenteller Teil

1. Das Lösungsmittel

Brombenzol wurde zweimal über eine Kolonne im Vak. rektifiziert. Es wurde ein Kolonnenkopf verwendet, bei dem die Rücklaufeinstellung über eine Kapillare erfolgte, deren Länge und Durchmesser durch Vorversuche ermittelt worden war. Das Rücklaufverhältnis betrug 25. Die unvermeidlichen Schliffverbindungen zur Kolonne, Thermometer und Vorlage wurden nicht durch Fett, sondern durch Teflonmanschetten gedichtet. Schließlich wurde in einer Umlaufapparatur nach *Houben—Weyl* über Drierite getrocknet. Schliffe wurden mit Teflonmanschetten und Quecksilberwannen gedichtet.

Im Gaschromatographen wurde bei Verwendung der Säule Dc 550 (Perkin-Elmer) He als Trägergas und einer Arbeitstemp. von 170° C keine Verunreinigung gefunden.

Die Brombeständigkeit wurde wie folgt belegt:

Zeit, Stdh.	n/10-AgNO ₃ -Verbr., ml	Zeit, Stdh.	n/100-AgNO ₃ -Verbr., ml
0	37,46	0	14,86
1	37,50	2	14,83
2	37,25	3	14,84
3	37,68	23	14,73
25	37,56		

2. Die Analysenmethode

Für das schnelle Abstoppen der Reaktion hat sich folgende Arbeitsvorschrift als zweckmäßig erwiesen:

In 25 ml Eisessig (p. a.) in einem Erlenmeyerkolben wurde 1 ml 24proz. Hydrazinhydrat (reinst) gegeben und die Reaktionslösung (max. 80 mg Br₂-Gehalt) zugesetzt.

Es trat eine augenblickliche Reduktion des Broms ein. Das Brombenzol wurde mit ungefähr 50 ml H₂O ausgefällt, um eine Verschiebung des Potentials während der Titration infolge der Ausfällung des Brombenzols durch das Titriermittel zu vermeiden.

Danach konnte das Bromid und damit der Umsatz der Reaktion potentiometrisch mit entsprechender Silbernitratlösung bestimmt werden.

3. Darstellung des Broms

Das für die Messungen benötigte extrem reine Brom wurde nach folgender Vorschrift dargestellt:

149 g KBr (p. a.) wurden in 300 ml H₂O gelöst und zum Sieden erhitzt. Fünfmal wurde ein gute Spatelspitze KBrO₃ (p. a.) eingetragen und das gebildete Brom abgedampft. Der Kaliumbromidlösung wurden schließlich 41 g Kaliumbromat und 75 ml konz. Schwefelsäure zugesetzt und einige Min. stehen gelassen.

Das abgeschiedene Brom wurde in einem Scheidetrichter abgetrennt, mehrere Male mit Wasser gewaschen und mit Drierite und festem Kaliumbromat getrocknet. Anschließend wurde das reine Brom dreimal im Hochvak.

umsublimiert, wobei jedesmal ein kleiner Vorlauf und Rückstand verworfen wurden.

4. Darstellung der Stilbene

a) Stilben. Nach *D. A. Ballard, W. M. Dehn*, J. Amer. chem. Soc. **54**, 3939 (1932).

b) p,p'-Dimethylstilben: nach *L. Bouveault*, Bull. Soc. Chim. France [3] **17**, 368 (1897); über p-Tolylaldehyd: nach *G. H. Coleman* und *D. Craig*, Org. Synth. **12**, 80 (1932), und p-Tolylaldazin: nach *V. Hanzlik* und *Al. Bianchi*, Ber. dt. chem. Ges. **32**, 1286 (1899).

c) m,m'-Dimethylstilben: nach *E. Späth*, Mh. Chem. **35**, 469 (1914).

d) p,p'-Dibromstilben: nach *S. Bance, H. J. Barber* und *A. M. Woolman*, J. chem. Soc. [London] **1943**, 1.

e) p,p'-Dinitrostilben: nach *P. Pfeiffer* und *B. Eistert*, J. pr. Chem. [2] **124**, 176 (1930).

f) m,m'-Dinitrostilben: nach *Canad. J. Res.* **25 B**, 579 (1947); über m-Nitrozimtsäure: nach *F. Thayer*, Org. Synth. Coll. Vol. I, 390.

5. Darstellung der Tolane

a) Tolan: nach *L. J. Smith* und *M. M. Falhof*, Org. Synth. **22**, 50.

b) p,p'-Dimethyltolan: nach *G. Goldschmiedt* und *E. Hepp*, Ber. dt. chem. Ges. **6**, 1505 (1873).

c) m,m'-Dimethyltolan: nach *E. Späth*, Mh. Chem. **35**, 469 (1914).

Dazu ist ergänzend auszuführen:

Der Dehydrobromierungsschritt mit äthanol. KOH (lt. Literatur) führte stets zu einem schlecht kristallisierenden Endprodukt. Der Grund liegt wahrscheinlich in einer unvollständigen Abspaltung des Bromwasserstoffs. Trotz Vakuumdestillation konnte keine Kristallisation des gesuchten Tolanderivates erreicht werden.

Erst ein nochmaliges Behandeln dieses hochviskosen Rohproduktes mit NaOC₂H₅ — für mehrere Stunden unter Rückfluß, wobei weiteres Natriumbromid gebildet wurde — und eine nachfolgende Vakuumdestillation ergab ein festes Produkt.

d) p,p'-Dibromtolan: nach *H. J. Barber* und *R. Slack*, J. chem. Soc. [London] **1944**, 612.

e) p,p'-Dinitrotolan. Die Darstellung dieses Tolanderivates erfolgte in Anlehnung an die Literaturstellen: *P. Pfeiffer* und *B. Eistert*, J. pr. Chem. [2] **124**, 176 (1930) und *H. Reinhardt*, Ber. dt. chem. Ges. **46**, 3599 (1913).

Die Bromierung des p,p'-Dinitrostilbens wurde in kochendem Eisessig vorgenommen. Unter Zusatz von etwas Perhydrol schied sich bereits nach wenigen Min. das schwere p,p'-Dinitro- α - β -dibromstilben aus.

Da keine genaueren Mengenangaben über die Dehydrobromierung des „Dibromids“ vorlagen und eine Dehydrobromierung sowohl mit alkohol. KOH als auch mit NaOC₂H₅ keine reinen Produkte und brauchbaren Ausbeuten lieferte, wurde dieser Reaktionsschritt in fl. NH₃ ausgeführt.

Dabei brachte folgender Ansatz reproduzierbare und relativ reine Ausbeuten:

Die maximal äquivalente Menge (bezogen auf Brom) an Kalium wurde in 150—200 ml Ammoniak eingetragen. Dazu kam eine Spatelspitze Eisen(III)-nitrat.

Zum gebildeten Kaliumamid wurde anschließend 1 g des „Dibromids“ — suspendiert in etwa 30 ml Äther — rasch hinzugegeben.

Nach Abdampfen des NH_3 wurde der Rückstand mit Eisessig behandelt und mehrmals daraus umkristallisiert.

Nachfolgende Säulenchromatographie (Al_2O_3) und mehrmaliges Umkristallisieren aus Äthanol erbrachten eine gute Reinheit. Ausb.: $\sim 60\%$ der Theorie.

f) m,m'-Dinitrotolan. Für dieses Produkt konnte weder eine Beschreibung noch eine Synthesevorschrift gefunden werden. Es wurde deshalb in Anlehnung an p,p'-Dinitrotolan dargestellt.

Ausgehend vom m,m'-Dinitrostilben wurde durch Bromierung in Eisessig ein entsprechendes „Dibromid“ erhalten, mit dem Schmp. 245—255° C u. Zers. Die Dehydrobromierung dieses „Dibromids“ erfolgte analog zum p,p'-Dinitrotolan. Das m,m'-Dinitrotolan fiel in hellgelben, sublimierbaren Nadeln vom Schmp. 195—198° C an. Eine Trennung von den Verunreinigungen — ähnlich wie bei dem entsprechenden para-Produkt (überwiegend Ausgangssubstanz und mehr oder weniger bromhaltige Zwischenprodukte) — konnte durch mehrmaliges Extrahieren mit Brombenzol und nachträgliches öfteres Umkristallisieren in Äthanol erreicht werden.

6. Endreinigung bzw. Vorreaktion

Obwohl sämtliche Reaktionspartner extrem gereinigt wurden (fraktionierte Kristallisation, mehrmaliges Sublimieren und Säulenchromatographie der Stilben- und Tolanderivate; siehe auch 2. und 3.) konnte keine brauchbare Reproduzierbarkeit erzielt werden. Diese Reaktionen hatten unter diesen Bedingungen keine einheitliche Ordnung.

Es galt nun die Frage zu klären, ob sich die Ordnung gesetzmäßig mit der Konzentration änderte oder ob sich einer Reaktion, deren Ordnung an sich von der Konzentration unabhängig ist, eine schnelle „Anfangsreaktion“ überlagerte. Die angestellten Versuche erbrachten eine Bestätigung der zweiten Vermutung.

Entsprechende Messungen zeigten, daß die „Anfangsreaktion“ nicht über die 1:1-Stöchiometrie hinausging. Deshalb bot sich die Möglichkeit an, die Reaktionspartner vorreagieren zu lassen und erst nach Abklingen der „Anfangsreaktion“ mit der Messung zu beginnen.

Beide Komponenten — Stilben- bzw. Tolan-Derivate mit Bromüberschuß einerseits und mit entsprechendem äquivalenten Bromunterschuß andererseits — ließen wir gemeinsam vorreagieren. Den Start der Messungen bildete das Zusammengeben der beiden vorreagierten Systeme. Damit wurden Zeit-Umsatzkurven mit guter Reproduzierbarkeit (siehe Abb. 7 und 8) erhalten.

Es zeigte sich, daß die Verunreinigungen besonders im Brom zu suchen waren. Bei weiteren Messungen wurde nur noch Brom vorreagieren lassen und damit ebenfalls gute Ergebnisse erzielt.

7. Durchführung der Messung

Alle Messungen wurden im Dunkeln bzw. bei schwachem Rotlicht durchgeführt. Als Reaktionsgefäß für schnell ablaufende Reaktionen dienten ummantelte Glaskolben mit Teflonhahn.

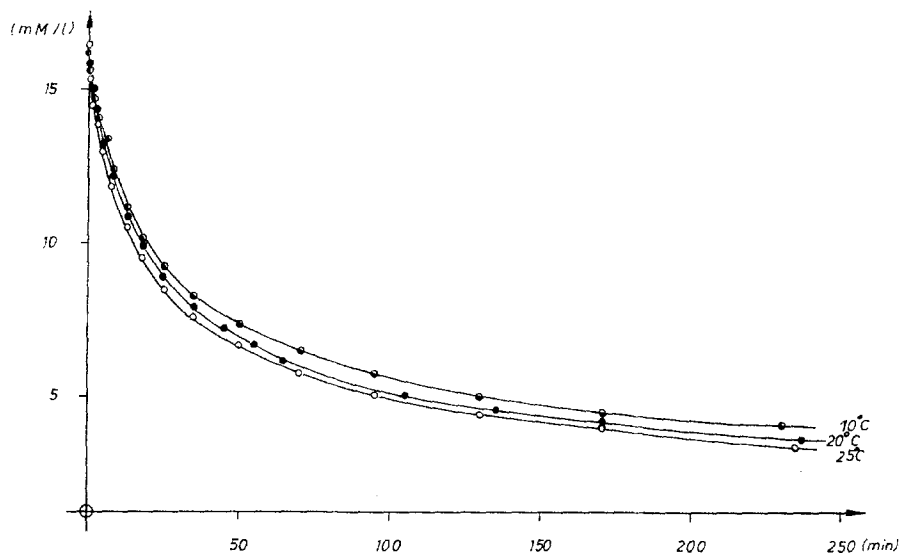


Abb. 9. Zeit—Umsatzkurven für Stilben bei 10, 20 und 25°C

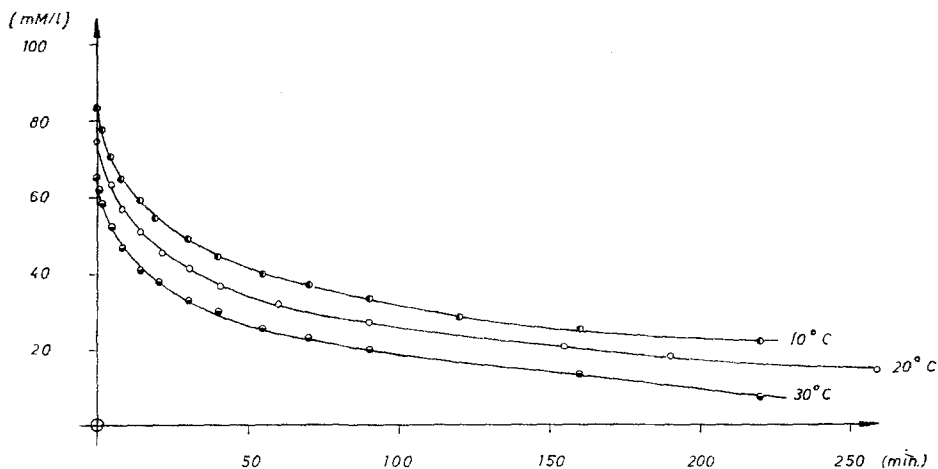


Abb. 10. Zeit—Umsatzkurven für Tolan bei 10, 20 und 30°C

Die äquimolare Zugabe der vorreagierten Systeme bzw. der eingestellten, vorreagierten Bromstammllösung (Brom in Brombenzol) erfolgte mittels einer schnell auslaufenden Meßpipette. Die Zugabe bedeutete gleichzeitig

den Start der Reaktion und der Messung. Gerührt wurde mit einem Magnetrührer mit Teflonüberzug. Abgestoppt wurde die Reaktion durch Einbringen einer bestimmten Menge in abgewogene Erlenmeyerkolben, die Eisessig und Hydrazinhydrat enthielten (siehe auch 2.).

Die Konstanthaltung der Temp. während der Messung erfolgte durch einen Thermostaten ($\pm 0,02^\circ \text{C}$).

Für jedes Stilben- und Tolanderivat wurden mehrere Messungen bei verschiedenen Konzentrationen und Temperaturen durchgeführt. Es ergaben sich gut reproduzierbare Zeit—Umsatzkurven, wie z. B. für Stilben und Tolan aus Abb. 9 und 10, vgl. auch Abb. 7 und 8, ersichtlich.

In diesem Zusammenhang sei noch erwähnt, daß Stopped-Flow- oder Quenching-Methoden zur Verfolgung sehr schneller Reaktionen nicht angewandt werden konnten, da die Analysenmethode (siehe 2.) dafür zu träge war.

8. Messungen mit kleinen Substanzmengen

Auf Grund der sehr geringen Löslichkeit bestimmter Stilben- und Tolanderivate in Brombenzol einerseits und der teilweise nur in geringen Mengen zur Verfügung stehenden Substanzen andererseits war es notwendig, Reaktionen über eine relativ lange Zeit zu verfolgen.

Als brauchbares Reaktionsgefäß wurden Glasspritzen mit vakuumdichtem Teflonstempel verwendet. Die überaus geringe Reaktionsgeschwindigkeit und der nur sehr kleine zur Messung zur Verfügung stehende Konzentrationsbereich bestimmter Stilben- und Tolanderivate ergab nach einer gewissen Reaktionsdauer keine brauchbare Reproduzierbarkeit mehr. Bei derartigen Messungen wurden deshalb die Zeit—Umsatzkurven aus Anfangsstücken gemessener Kurven mit unterschiedlicher Konzentration zusammengesetzt.

9. Es wurden zwei nach 6. vorbereitete Lösungen miteinander vereinigt und nach 20 Min. wurden 20 ml mit Sauerstoff beladenes Brombenzol zugegeben. Es war nur der einfache Verdünnungseffekt zu beobachten:

Min.	mMol Brom/l
0	9,77
1	9,51
3	9,30
5	9,07
8	8,71
13	8,36
18	7,88

Zugabe von 20 ml O_2 -gesättigtem Brombenzol

21	6,80	(7,60)*
25	6,61	(7,39)
35	6,23	(6,96)
45	5,90	(6,15)

* Ohne Verdünnung!

Kurvenverlauf siehe Abb. 11.

10. Um festzustellen, in welcher Potenz die Bromkonzentration in die dritte Reaktionsordnung eingeht, wurde eine Versuchsreihe gemessen, deren Stilbenanfangskonzentration doppelt so groß war wie die des Broms.

Ausgangs-Bromkonzentration: 11,99 mMol/l.

Ausgangs-Stilbenkonzentration: 23,99 mMol/l.

Darstellung der Versuchsergebnisse in Abb. 12. Für die obigen Ausgangskonzentrationen wurden einige Punkte einer Zeit—Umsatzkurve nach

$$d[\text{Br}_2]/dt = d[c]/dt = k[\text{Br}_2]^2[c]$$

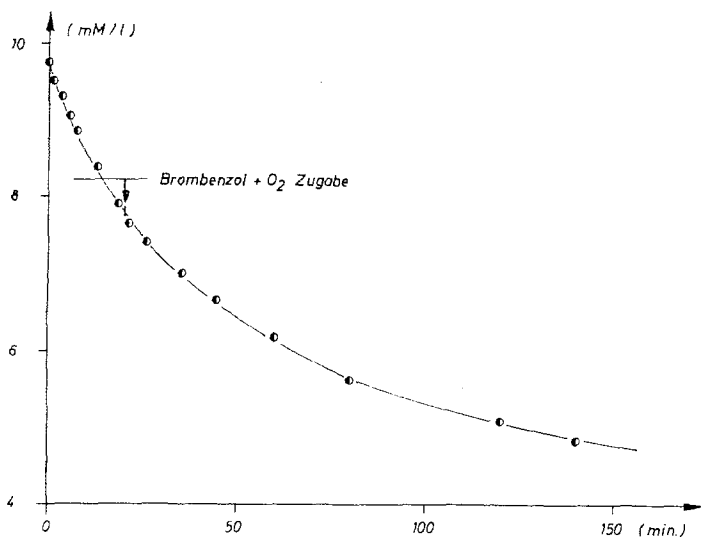


Abb. 11

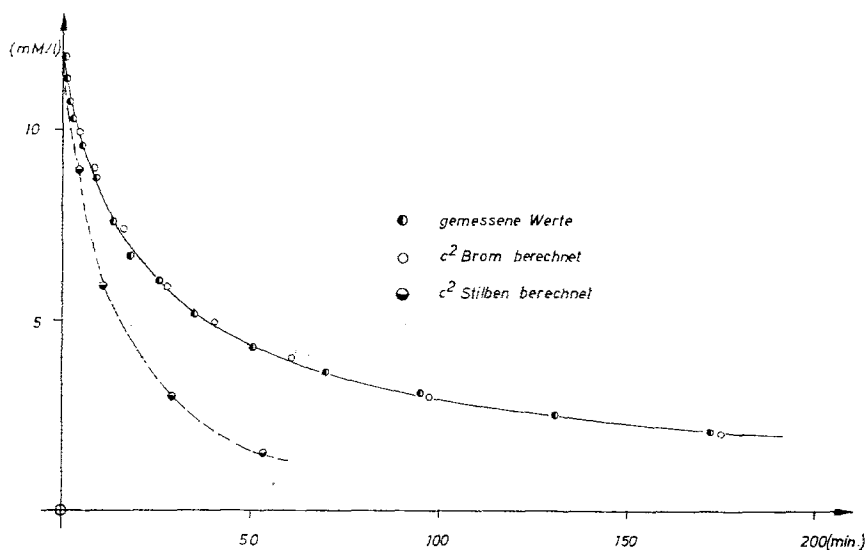


Abb. 12

sowie nach

$$d[\text{Br}_2]/dt = d[c]/dt = k[\text{Br}_2][c]^2$$

gerechnet und mit dem exper. Kurvenverlauf verglichen.

Bezüglich weiterer exper. Einzelheiten sei auf die Darstellungen in der Diplomarbeit *Dieter Sauermann*, Techn. Hochsch. München, 1960, und der Dissertation *Siegfried Hopperdietzel*, Techn. Hochsch. München, 1964, verwiesen.

Herrn Prof. Dr. *F. Patat* danken wir herzlich für sein großes Interesse und die Ermöglichung dieser Arbeit, ferner der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Verband der Chemischen Industrie für großzügige Förderung.

Für wertvolle Diskussion bei der Abfassung des Manuskriptes danken wir Herrn Dr. *M. Appl* von der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik Ludwigshafen am Rhein.