



KERNFORSCHUNGSANLAGE JÜLICH
GESELLSCHAFT MIT BESCHRÄNKTER HAFTUNG

Institut für Chemie

Institut 1: Nuklearchemie

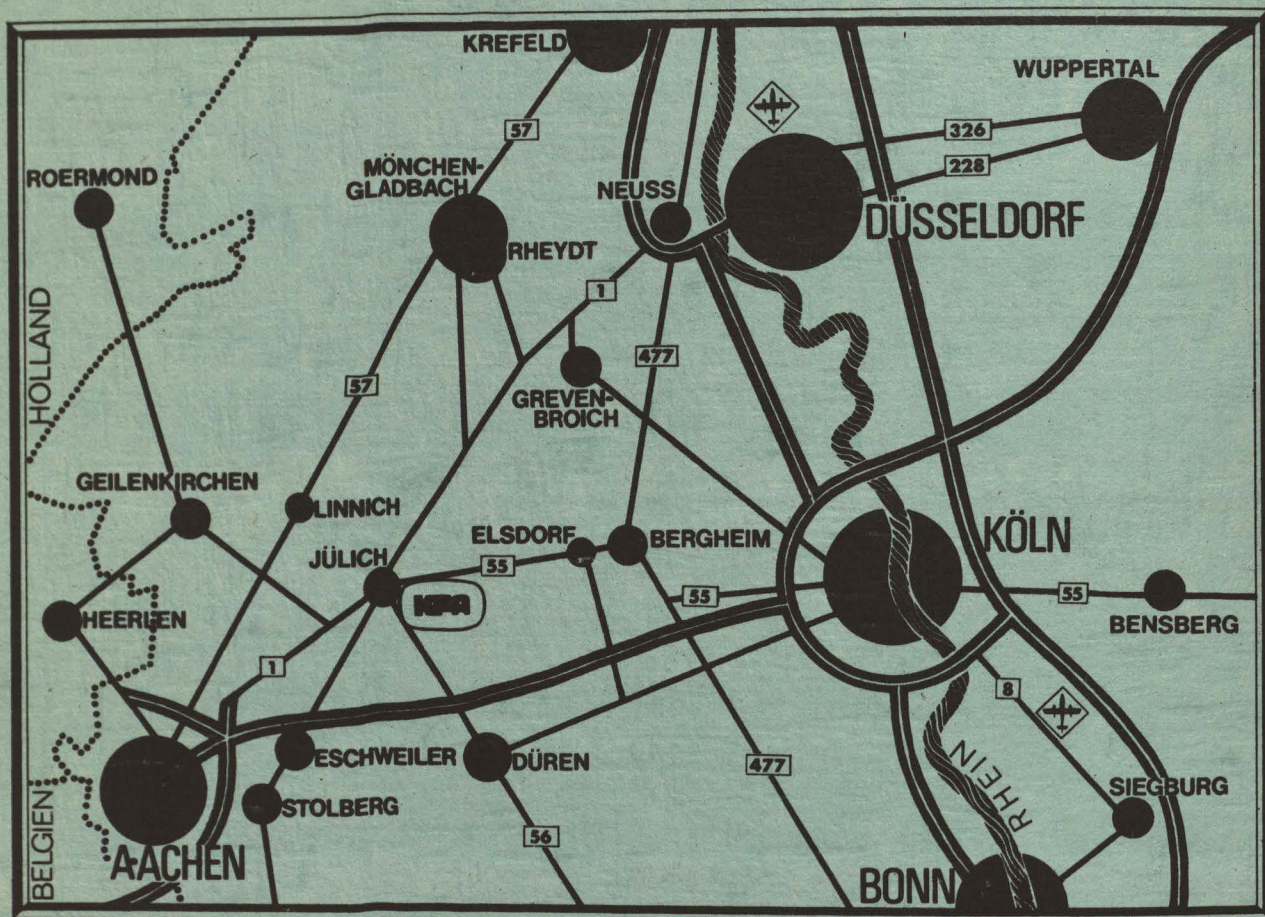
**Reaktivität und Selektivität
der elektrophilen aromatischen Substitution
in der Gasphase durch positive
 $^{80}\text{Br-}$ und $^{125}\text{J-}$ Zerfallsionen**

von

E. J. Knust

Jül - 1168
Februar 1975

Als Manuskript gedruckt



Berichte der Kernforschungsanlage Jülich – Nr. 1168

Institut für Chemie Jül - 1168

Dok.: Aromatic Substitution
 Bromonium Ions
 Jodonium Ions
 Br-80-Isomeric Transition
 Xe-125-Electron Capture
 Nuclear Reactions - Chemical Effects

Im Tausch zu beziehen durch: ZENTRALBIBLIOTHEK der Kernforschungsanlage Jülich GmbH,
 Jülich, Bundesrepublik Deutschland

**Reaktivität und Selektivität
der elektrophilen aromatischen Substitution
in der Gasphase durch positive
 ^{80}Br - und ^{125}J -Zerfallsionen**

von

E. J. Knust

INHALTSVERZEICHNIS

1.	EINLEITUNG	1
1.1.	Problemstellung	1
1.2.	Elektrophile aromatische Substitution in der Gasphase (Möglichkeiten und bisherige Ergebnisse)	4
1.2.1.	Massenspektrometrische Untersuchungen	4
1.2.2.	Radiolytische Untersuchungen	8
1.2.3.	Nukleare Methoden	11
1.3.	Der Kernisomerenübergang von ^{80m}Br	18
1.3.1.	Primäre physikalische und chemische Prozesse	18
1.3.2.	Sekundäre chemische Folgereaktionen	22
1.4.	Der Elektroneneinfang-Zerfall des ^{125}Xe	26
2.	EXPERIMENTELLES	29
2.1.	Vorbereitung der Ausgangssubstanzen	29
2.1.1.	Rückstoßsynthese von CH_3^*Br	29
2.1.2.	Gaschromatographische Reinigung der Aromaten	30
2.1.3.	Herstellung von ^{125}Xe	31
2.2.	Abfüllen des Reaktionsgemisches	31
2.3.	Aufbereitung und gaschromatographische Trennung der organischen Produkte	34
2.4.	Radioaktivitätsmessung und Ausbeute- bestimmung	38
3.	ERGEBNISSE	
3.1.	Moderatoreffekt im System ^{80}Br -Fluorbenzol	40
3.2.	Konkurrenzexperimente im System $^{80}\text{Br}-\text{C}_6\text{H}_5\text{X}$	42
3.3.	Intramolekulare Isomerisierung im System ^{80}Br -p-Dichlorbenzol	45
3.4.	Moderator- und Druckeffekt im System ^{125}J -Fluorbenzol	47
3.5.	Gasphasenjodierung der Halogenbenzole	49

4.	DISKUSSION	51
4.1.	Moderator- und Druckeffekt im System ^{125}J -Fluorbenzol	51
4.2.	Vergleich der Gasphasenbromierung und -jodierung der Halogenbenzole	54
4.3.	Intramolekulare 1,2-Isomersierung im System ^{80}Br -Fluorbenzol	56
4.4.	Anwendung der linearen Freien-Energie- Beziehung auf die Daten der Gasphasen- bromierung	61
4.5.	Untersuchung von additiven Substituenten- einflüssen	70
4.6.	Reaktivität und Selektivität der elektro- philen aromatischen Substitution des Toluols	73
5.	ZUSAMMENFASSUNG	77
6.	ANHANG	79
6.1.	Quantitative Behandlung der elektrophilen aromatischen Substitutionseffekte	79
6.1.1.	Die Hammett-Gleichung	79
6.1.2.	Modifizierung der Hammett-Gleichung	82
6.1.3.	Die Korrelation von aliphatischen und aromatischen Reaktivitäten	88
	LITERATURVERZEICHNIS	95

1. EINLEITUNG

1.1. Problemstellung

Die elektrophile aromatische Substitution in Lösung ist eine seit langem bekannte Reaktion, deren Mechanismus und Kinetik gründlich untersucht worden sind. Allen Reaktionen gemeinsam ist die Tatsache, daß ein elektrophiles Agens mit Hilfe geeigneter Katalysatoren und/oder Lösungsmittel durch Polarisierung erzeugt und dadurch in die Lage versetzt wird, mit dem π -Elektronensystem einer aromatischen Verbindung nach Art einer Säure-Base-Reaktion elektrophil in Wechselwirkung zu treten.

Jedoch weist die elektrophile Substitution in der gelösten Phase einen entscheidenden Nachteil auf: Es ist nämlich nicht möglich, die elektrophilen Spezies in reiner Form zur Reaktion zu bringen, da sie stets von einer unbekannten Zahl von Lösungsmittelmolekülen solvatisiert und abgeschirmt werden. Diese bewirken je nach Ausmaß der Solvatisierung eine mehr oder weniger große Abschwächung der elektrophilen Wirksamkeit, die durch Veränderungen in der Reaktivität und Selektivität der Reaktion sehr genau verfolgt werden kann.

So liefert z.B. die Bromierung von Toluol mit Br_2 in wässriger HOAc ein Isomerenverhältnis o : m : p = 33 : 0,2 : 66,8, und das Konkurrenzexperiment mit Benzol ergibt ein Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten $k_{\text{Toluol}}/k_{\text{Benzol}}$ von 605 [1]. In wässriger Dioxan-Lösung dagegen erhält man eine Isomerenverteilung von o : m : p = 70,2 : 2,4 : 27,4 und ein Verhältnis der k-Werte Toluol/Benzol von 36,2 [2]. Diese Werte sind Beispiele für den bekannten Befund, daß eine Zunahme der Reaktivität eine Abnahme der Selektivität in der betreffenden Reaktion bedingt. Denn in der wässrigen Dioxan-Lösung sollten solvatisierte Br^+ -Ionen das angreifende Agens darstellen, wohingegen im ersten Fall der molekulare Charakter des Broms durch die weniger polare wässrige Eisessig-Lösung weitgehend erhalten bleibt.

Massenspektrometrische Techniken auf der anderen Seite bieten eine Möglichkeit, die Reaktionen unsolvatisierter Spezies zu studieren. Mit Hilfe derartiger Untersuchungen in der Gasphase können die obengenannten Komplikationen naturgemäß nicht auftreten, und es wurde erstmalig möglich, die Reaktionen gut definierter unsolvatisierter Ionen mit einer Vielzahl von Substraten zu studieren und Informationen sowohl über die intermediären Stufen als auch über die End- und Fragmentierungsprodukte zu erhalten [3]. Jedoch hat auch das massenspektrometrische Verfahren einen Nachteil: Das Produkt-Molekül oder Molekülbruchstück kann nur in ionisiertem Zustand erfaßt werden. Aufschlüsse über strukturelle Unterschiede können nur in Einzelfällen erhalten werden. Für den Bereich der aromatischen Substitution ist dabei z.B. eine Unterscheidung der ortho-substituierten Verbindung von den meta- und para-Isomeren möglich (ortho-Effekt).

Nukleare Methoden bieten heute Ansätze, diese Lücke zwischen der elektrophilen Substitution in Lösung einerseits und den massenspektrometrischen Gasphasenuntersuchungen andererseits zu schließen. Cacace und Mitarbeiter konnten an zahlreichen Beispielen eindrucksvoll zeigen, daß der β^- -Zerfall von Tritium geeignet ist, eine Reihe von elektrophilen Substitutionsreaktionen in der Gasphase zu untersuchen [4]. So entstehen beim Zerfall von T_2 -Molekülen $(^3\text{HeT})^+$ -Ionen, die sich als äußerst reaktionsfähige Spezies für Trititierungen erwiesen haben. Der Zerfall von Tritiumatomen in markierten Kohlenwasserstoffmolekülen RT führt andererseits zu Carbonium-Ionen, deren Reaktionsprodukte ebenfalls mit radiometrischen Methoden nachgewiesen werden können, wenn die Kohlenwasserstoffmoleküle doppelt mit Tritium markiert waren. Diese durch den β^- -Zerfall entstehenden Ionen sind durch spezielle massenspektrometrische Untersuchungen sehr genau bekannt [5]; sie lassen sich in einfacher Weise in situ erzeugen, und ihre Reaktionen können bei beliebigen Drucken untersucht werden. Die Reaktionsprodukte können isoliert und mit radiometrischen Methoden bestimmt werden. Hierdurch wird auch die Bestimmung der Struktur der

Produkt-Moleküle möglich, d.h. im Falle der aromatischen Substitution eine Bestimmung der o-, m-, p-Isomerenverteilung.

Positive Tochteratome entstehen auch bei allen radioaktiven Zerfallsprozessen, die mit der Emission von Hüllenelektronen ("inner shell ionisation") verbunden sind, so z.B. bei konvertierten Isomerenübergängen oder K-Einfang Prozessen. Auf der Suche nach einer geeigneten Zerfallsreaktion wurde von Cacace und Stöcklin [6] der Isomerenübergang des ^{80m}Br ($T = 4,4 \text{ h}$) zur Erzeugung von Bromonium-Ionen vorgeschlagen. Sie konnten zeigen, daß diese Kernumwandlung, deren primäre physikalische und chemische Folgen besonders gut bekannt sind (s. Abschnitt 1.3.1.), sich unter geeigneten Randbedingungen gut eignet, um die aromatische Substitution durch Bromonium-Ionen in der Gasphase zu studieren. Auch hier lassen sich die Produkte auf radiometrischem Wege erfassen, da die zur Reaktion gelangenden Tochterionen ^{80}Br ($T = 17,6 \text{ min}$) wiederum radioaktiv sind. Auch der Elektroneneinfang-Zerfall des ^{125}Xe ($T = 16,8 \text{ h}$) zu ^{125}J ($T = 60 \text{ d}$) läßt sich unter bestimmten experimentellen Bedingungen dazu verwenden, die elektrophile aromatische Jodierung in der Gasphase zu untersuchen.

Aufgabe dieser Arbeit war es, weitere Informationen über die Eignung des ^{80m}Br -Isomerenüberganges und des Elektroneneinfang-Zerfalls von ^{125}Xe zum Studium der elektrophilen Gasphasensubstitution am Beispiel der Bromierung und der Jodierung einfacher mono- und disubstituierter aromatischer Verbindungen zu erbringen. Mit Hilfe radiogaschromatographischer Verfahren sollten Reaktivitäts- und Selektivitätseffekte der nukleogenen Spezies untersucht werden, um auf diese Weise einen Einblick in den Mechanismus und die Kinetik der aromatischen Substitution durch unsolvatisierte Bromonium- und Jodonium-Ionen zu erhalten. Aufgrund von Moderatorexperimenten sollten weiterhin Aufschlüsse über eine intermediäre Isomerisierung im Hinblick auf die Kinetik der Br-Umlagerung gewonnen werden.

Schließlich sollte anhand der vorliegenden Ergebnisse der Gasphasenbromierung einiger monosubstituierter Benzole (Halogenbenzole, Toluol, Anisol, α,α,α -Trifluortoluol) der Versuch unternommen werden, eine lineare Freie-Energie-Beziehung zwischen

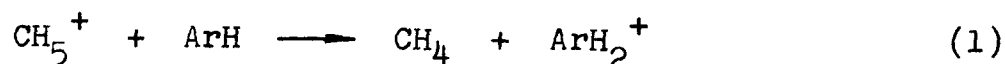
Reaktivitäten und Substituentenparametern herzustellen. Dies sollte mit Hilfe der ursprünglichen Hammett-Gleichung sowie ihrer erweiterten Fassung in Form einer dualen Substituenten-Parameter-Beziehung erfolgen.

1.2. Elektrophile aromatische Substitution in der Gasphase (Möglichkeiten und bisherige Ergebnisse)

1.2.1. Massenspektrometrische Untersuchungen

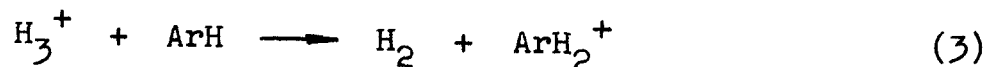
In den letzten Jahren wurden eine Anzahl massenspektrometrischer Untersuchungen zum Studium der elektrophilen aromatischen Substitution durchgeführt, deren Ergebnisse hier kurz umrissen werden sollen.

Bei der Reaktion von CH_5^+ mit aromatischen Kohlenwasserstoffen zeigten Munson und Field [7], daß die Protonenübertragung

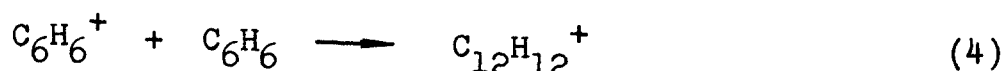


mit großer Ausbeute bei einem Druck von 1 Torr abläuft.

Aquilanti, Guidoni und Volpi [8] fanden bei der Untersuchung der Reaktionen von H_3^+ mit Benzol, Toluol und Xylol, daß die Ausbeuten der protonierten Aromaten (Arenonium-Ionen) mit zunehmender Wasserstoffkonzentration ansteigen:

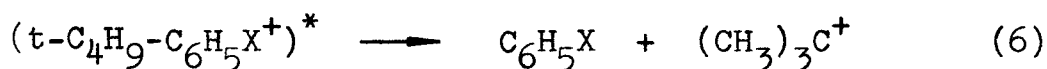
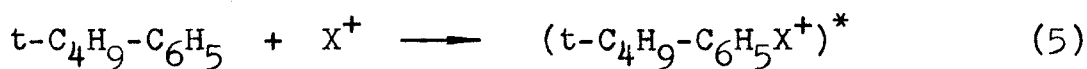


Field, Hamlet und Libby [9] sowie Wexler und Pobo [10] wiesen weitere Produkte nach, die im Verlauf von Ion-Molekülreaktionen entstanden waren, z.B. :



Ähnliche Resultate lieferten auch die massenspektrometrischen Untersuchungen von Bone und Futrell [11], Field [12], Wexler und Clow [13]. Allen Reaktionen gemeinsam ist u.a. die Bildung der Arenonium-Ionen, die, soweit sie nicht fragmentieren, direkt als solche nachgewiesen wurden.

Der Fragmentierungsprozeß ist vor allem in einem sehr stoßarmen Raum zu erwarten, da die Bildung der Arenonium-Ionen ein stark exothermer Prozeß ist, und das Molekülion über beträchtliche Anregungsenergie verfügt. Bei Verwendung von tert.-Butylbenzol als Substrat steigt die Ausbeute an Fragmentierungsprodukten, z.B. tert.-C₄H₉⁺, sprunghaft an. Die Ursache liegt in der bekannten Stabilität des tert.-Butylkations, so daß die Fragmentierungsreaktion energetisch sehr begünstigt wird:



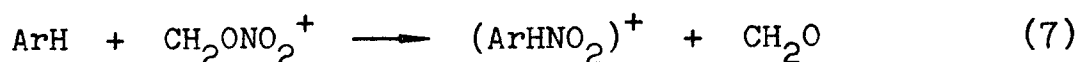
Nachgewiesen wurde diese Reaktion bei der Protonierung von p-di-tert.-Butylbenzol mit CH₅⁺ als Reagenz, die u.a. zu einer Dealkylierung nach obigem Schema führt [7]. Denselben Befund liefert übrigens auch die Protonierung von tert.-Butylbenzol in Lösung mit HF/SbF₃, selbst bei Temperaturen von -40° C [14].

Neben diesen klassischen massenspektrometrischen Techniken zur Untersuchung der aromatischen Substitution hat die Ion-Cyclotron-Resonance (ICR) an Bedeutung gewonnen, deren theoretische Grundlagen hier kurz beschrieben werden sollen:

Ein geladenes Teilchen wird in einem homogenen Magnetfeld H in einer Kreisbahn senkrecht zur Richtung des Feldes bewegt. Die Umlauffrequenz wird bestimmt durch die Beziehung $\omega = q \cdot H/M \cdot c$, wobei q und M die Ladung und die Masse und c die Lichtgeschwindigkeit bedeuten. Wird nun ein elektrisches Wechselfeld senkrecht zur Richtung des Magnetfeldes eingestrahlt, so wird das Ion Energie aus dem überlagerten elektrischen Feld absorbieren, was durch einen empfindlichen Detektor registriert

werden kann. Auf diese Weise kann die Dichte der Ionen mit der Masse M im kombinierten magnetischen und elektrischen Feld gemessen werden, und, da bei festgelegtem ω sich M linear mit H verändert, erhält man ein Massenspektrometer, mit dem durch Veränderung des Magnetfeldes jedes ionische Fragment in Resonanz mit dem überlagerten elektrischen Feld gebracht werden kann [15 - 18].

Mit Hilfe dieser Technik haben Olah und Mitarbeiter [19] die folgende aromatische Gasphasen-Substitution untersucht:



Als Aromaten wurden Benzol und substituierte Benzole verwendet. Ziel der Untersuchungen war es, festzustellen, in welchem Ausmaß Substituenteneffekte bei dieser Gasphasenreaktion mit den elektronischen Effekten von Substituenten aus analogen Reaktionen in flüssiger Phase korrelieren.

Die relativen Reaktionsgeschwindigkeiten wurden in Konkurrenzexperimenten ermittelt, in denen Äthylnitrat, Benzol und eine substituierte aromatische Verbindung zusammengegeben und die relativen Massenpeaks verglichen wurden. Die Resultate dieser Untersuchungen ergaben:

- a) Alle Substituenten verringern die Reaktionsgeschwindigkeit relativ zu der des Benzols.
- b) Mehrfache Substitution findet praktisch nicht statt.
- c) Es bestehen keinerlei Beziehungen zu den Geschwindigkeitsverhältnissen und elektronischen Effekten bei Substitutionsreaktionen in Lösung.

Zur Deutung dieser Ergebnisse gaben die Autoren eine Erklärung, die auf dynamischen Effekten bei der Reaktion beruht. Die Geschwindigkeit des Angriffs sollte dabei bestimmt werden durch

sterische Hinderung der Substituenten, die die Annäherung des elektrophilen Agens an das rotierende aromatische Molekül erschweren. Die eigentliche Reaktion des $\text{CH}_2\text{ONO}_2^+$ mit dem aromatischen System sollte schnell verlaufen, doch wird sie gesteuert durch den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt, der erschweren Annäherung durch die Substituenten.

Im Gegensatz zu den Reaktionen in Lösung können bei Ion-Molekülreaktionen in der Gasphase die Moleküle frei rotieren ($\nu \simeq 10^{12} \text{sec}^{-1}$). Der sterische Effekt wird am größten sein für raumfüllende und elektropositive Substituenten, da eine partielle positive Ladung der funktionellen Gruppe das angreifende positive Ion elektrisch abstößt.

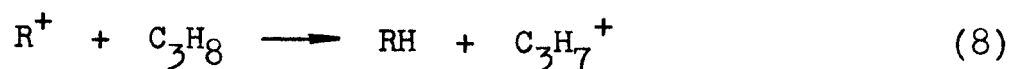
In Übereinstimmung mit dieser Hypothese fanden die Autoren die in Tabelle 1 aufgeführten Reaktivitätsverhältnisse $k_{\text{C}_6\text{H}_5\text{X}}/k_{\text{C}_6\text{H}_6}$:

Tabelle 1: Relative Reaktionsgeschwindigkeiten
(Benzol = 1) verschiedener Aromaten
aus ICR-Experimenten
(nach Olah et al. [19])

System	$k_{\text{C}_6\text{H}_5\text{X}}/k_{\text{C}_6\text{H}_6}$
Benzol	1,0
Toluol	0,3
Fluorbenzol	0,55
Chlorbenzol	0,25
Anilin	0,05

1.2.2. Radiolytische Untersuchungen

Die massenspektrometrischen Techniken haben, wie bereits im ersten Abschnitt erwähnt, den Nachteil, daß sie nur in Einzelfällen Aussagen über die Isomerenverteilung der Produkte liefern. Zu diesem Zweck ist es notwendig, die intakten Produkte zu isolieren und z.B. mit gaschromatographischen Methoden aufzutrennen und zu identifizieren. Diese Möglichkeit besteht grundsätzlich auch bei der Radiolyse, die ebenfalls zur Erzeugung elektrophiler Spezies herangezogen werden kann. Da bei der Radiolyse primär oder sekundär durch Elektronen ionisierte Moleküle erzeugt werden können, lassen sich zumindest bei Gasphasenuntersuchungen durch vergleichende massenspektrometrische Untersuchungen (bei hohen Drucken), bei denen die Ionen durch Elektronenstoß erzeugt werden, Hinweise auf die bei der Radiolyse auftretenden Ionen erhalten. Zum Beispiel zeigt das Hochdruck-Massenspektrum von Propan [20-23] Ionen-Fragmente wie $C_2H_5^+$, $C_2H_4^+$, $C_2H_3^+$, die mit einem weiteren Propan-Molekül schnell und exotherm unter "Hydrid-Abstraktion" reagieren können:



Bestrahlt man ein gasförmiges Gemisch aus Propan und Benzol mit der γ -Strahlung einer ^{60}Co -Quelle [24], so findet man als Hauptprodukt Isopropylbenzol neben n-Propylbenzol und Äthylbenzol als Nebenprodukte. Bei Verwendung von Toluol als Aromat findet man unter gleichen Reaktionsbedingungen vorwiegend die drei isomeren Isopropyltoluole. Von Bedeutung ist dabei ihre Isomerenverteilung. Im Bereich kleiner Aromat-Konzentrationen erhält man eine nahezu statistische Verteilung (statistisch: o : m : p = 2 : 2 : 1; beobachtet: o : m : p = 44,2 : 40,4 : 15,4), die bei Zunahme der Aromat-Konzentration in eine deutliche Bevorzugung des meta-Isopropyltoluols übergeht (ortho: 28,2 %, meta: 59,2 %, para: 12,6 %). Dieser Befund steht im Gegensatz zur klassischen elektrophilen aromatischen Substitution, für die bekanntlich die ortho-, para-dirigierende Wirkung des

CH_3 -Substituenten charakteristisch ist. Das Ergebnis der Gasphasen-Radiolyse ist jedoch anderen elektrophilen Gasphasen-Alkylierungen, wie sie etwa mit nuklearen Methoden erhalten werden, sehr ähnlich (s. Abschnitt 1.2.3.). Auch zeigen die Isopropylierungsreaktionen, die mit klassischen Methoden in Lösung durchgeführt wurden [25,26], daß das C_3H_7^+ -Ion eine relativ geringe Selektivität besitzt (die Friedel-Crafts Isopropylierung von Toluol liefert eine Isomerenverteilung von 44-60 % ortho, 14-18 % meta und 25-40 % para).

Eine weitere Abweichung von der klassischen elektrophilen Substitution zeigt auch das Konkurrenzexperiment Toluol/Benzol, das je nach dem Mischungsverhältnis der beiden Aromaten ein Verhältnis der relativen Geschwindigkeitskonstanten $k_{\text{Toluol}}/k_{\text{Benzol}}$ zwischen 0,63 und 0,87 liefert. Reaktionen in Lösung zeigen dagegen umgekehrte Reaktivitätsverhältnisse ($k_{\text{Toluol}}/k_{\text{Benzol}} \gg 1$). Für den Mechanismus der Gasphasen-Isopropylierung wird die Bildung eines angeregten π -Komplexes vorgeschlagen, in dem das eintretende Isopropyl-Ion locker an den aromatischen Ring gebunden ist. Dieser π -Komplex lagert sich in der Gasphase unimolekular in den σ -Komplex um.

Eine genauere Analyse der Experimente von Takamuku, Iseda und Sakurai [24] wurde von Cacace und Possagno gemacht [27]. Dabei stellten sie eine bemerkenswerte Positionselektivität des Isopropylions fest, sobald die Reaktion unter Bedingungen erfolgte, die eine sekundäre Isomerisierung des intermediären Arenonium-Ions verhindern (hoher Druck, große Konzentration der zugesetzten Base). Die Ergebnisse deuteten sie im Gegensatz zu den Aussagen der genannten Autoren [24] in der Richtung, daß das Fehlen intramolekularer Selektivität kein generelles Merkmal von Gasphasenalkylierungen darstellt und daß das C_3H_7^+ -Ion im Vergleich mit anderen gasförmigen elektrophilen Spezies keine Ausnahme bildet.

Eine außerordentlich große inter- und intramolekulare Selektivität zeigt das tert.-Butyl-Kation, dessen Reaktion mit Toluol von Cacace und Giacomello untersucht worden ist [28]. Tert.- C_4H_9^+

wird dabei durch γ -Radiolyse von Neopentan gebildet [29 - 32]. Infolge sterischer Effekte bilden sich hier jedoch nur die meta- und para-Isomeren. Unter geeigneten Reaktionsbedingungen läßt sich dabei eine relative Isomerenausbeute der para-Verbindung bis zu 95 % und eine relative Reaktivität $k_{\text{Toluol}}/k_{\text{Benzol}} = 5^4$ erreichen.

Ein entscheidendes Argument gegen die radiolytische Methode der Untersuchung von Ion-Molekülreaktionen ist die strahlenchemische Zerstörung der Ausgangsverbindungen, die eine Vielzahl nicht erfaßbarer Spezies ionischer und radikalischer Natur liefert. Die Reaktionen dieser Spezies können u.a. zu den gleichen Endprodukten führen. Trotz Zusatz von Sauerstoff als Radikalfänger ist z.B. das genaue Ausmaß an radiolytisch erzeugten Radikalen nicht erfaßbar und wahrscheinlich nicht immer quantitativ zu eliminieren. Die Folge davon ist die Teilnahme eines radikalischen Mechanismus, der einen völlig anderen Reaktionsverlauf hervorruft und zu anderen Selektivitäts- und Reaktivitätseffekten führt und damit das Ergebnis der eigentlich interessierenden elektrophilen Substitution verfälscht.

Um diese unerwünschten Nebenreaktionen zu eliminieren oder doch weitgehend zu unterdrücken, schlagen Cacace und Mitarbeiter [33,34] eine Arbeitsmethode vor, die auch von Lias und Ausloos [35] und Bone, Sieck und Futrell [36] zur radiolytischen Untersuchung von Ion-Molekülreaktionen verwendet wurde. Hierbei liegt die Verbindung, die zu den interessierenden Ionen führen soll (also im obigen Fall z.B. Propan), in großem Überschuß neben wenig Substrat vor (z.B. 1 : 100). In diesem Fall tritt die störende Radiolyse des Substrats nicht in Erscheinung, vor allem wenn gleichzeitig durch Zusatz eines geeigneten Radikalfängers (O_2 , J_2 , Br_2) der Anteil radikalischer Reaktionen noch zusätzlich unterbunden wird.

1.2.3. Nukleare Methoden

Als weitere Möglichkeit zur Untersuchung der elektrophilen aromatischen Substitution in der Gasphase sollen zunächst die bisher verwendeten nuklearen Methoden erwähnt werden.

Aus Gründen der Nachweisempfindlichkeit kommen nur Zerfallsreaktionen in Frage, bei denen die Tochterionen entweder wiederum radioaktiv sind oder durch Doppelmarkierung des Ausgangsmoleküls ein weiteres radioaktives Atom enthalten. Vereinfacht kann man einige typische Beispiele von Kernumwandlungen, bei denen positive Ionen entstehen, wie folgt formulieren:



Die übersichtlichsten Verhältnisse liegen beim β^- -Zerfall des Tritiums vor. Hier sind zahlreiche Untersuchungen über die Gasphasenreaktionen der nukleogenen $(\text{}^3\text{HeT})^+$ - und Carbonium-Ionen gemacht worden (zur Übersicht s. [4]).

Beim β^- -Zerfall von Tritium entsteht nach Emission eines Elektrons (β^-) und eines Antineutrinos (ν') das $\text{}^3\text{He}^+$ -Ion:



Durch das emittierte Elektron erhält das $\text{}^3\text{He}^+$ -Tochterion einen Rückstoß. Die Rückstoßenergie E_R , die einem Atom der Masse m durch ein Elektron der Energie E_e und der Ruhemasse m_0 erteilt wird, beträgt hierbei:

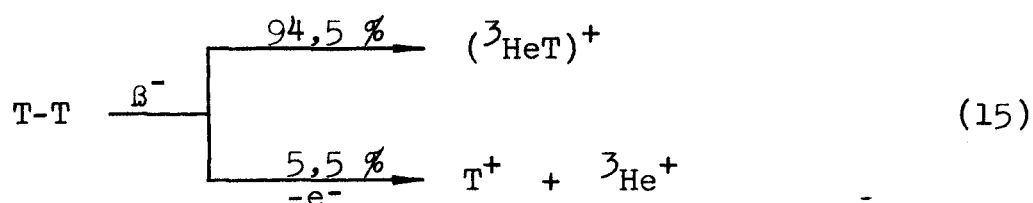
$$E_R = \frac{E_e^2}{2 mc^2} + \frac{E_e m_0}{m} \quad (14)$$

Die Rückstoßenergie hängt einmal von der Energie- und Winkelverteilung des β^- -Teilchens und des Antineutrinos ab. Für die maximale Rückstoßenergie erhält man für den Zerfall des Tritiums mit $\beta_{\text{max}}^- = 18,6 \text{ keV}$ den Betrag von $3,6 \text{ eV}$, die sich einerseits in Translationsenergie des gesamten Moleküls, andererseits in innere Energie zur Sprengung der Bindung aufteilt. Von den erwähnten $3,6 \text{ eV}$ verblieben z.B. im Falle des T_2 -Moleküls noch $3,6 \cdot 3/(3+3) = 1,8 \text{ eV}$ als innere Energie. Die effektive Energie ist jedoch wesentlich kleiner. Aus dem Energiespektrum der β^- -Teilchen läßt sich im Falle des Tritiums abschätzen, daß mehr als 90 % der Tochterionen nur Rückstoßenergien erhalten, die unter $0,18 \text{ eV}$ liegen.

Neben den Rückstoßeffekten beim β^- -Zerfall von Tritium werden elektronische Anregungseffekte beobachtet. Ändert sich die Ordnungszahl eines Kerns, so führt dies zu einer Kontraktion oder Expansion der Elektronenhülle. Der β^- -Zerfall bewirkt eine Erhöhung der Kernladungszahl, also eine Kontraktion der Elektronenhülle. Dabei wird Energie abgegeben, denn die Elektronen befinden sich unmittelbar nach dem Zerfall in Zuständen höherer Energie als der neuen Ordnungszahl entspricht, d.h. sämtliche Elektronen der Hülle sind angeregt. Erfolgt die Anpassung der Elektronen an die neue Ordnungszahl so schnell, daß keine Änderung in der chemischen Bindung erfolgt, so spricht man von einem adiabatischen Zerfall, d.h. es entsteht sofort ein Tochternuklid im Grundzustand. Beim nicht-adiabatischen Zerfall entsteht ein Tochternuklid im angeregten Zustand, das seine Anregungsenergie im Extremfall durch Abgabe von Elektronen verliert (shake-off Prozeß).

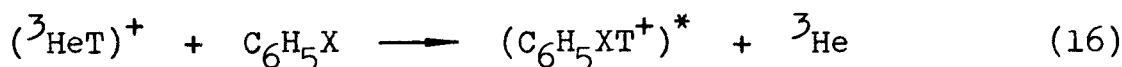
Die berechneten Wahrscheinlichkeiten für einen Übergang aus dem Grundzustand in einen angeregten Zustand zeigen für den Fall des Tritiums, daß in der Mehrzahl (70 %) der Übergänge das Tochter-Ion ohne elektronische Anregung entsteht und daß die Wahrscheinlichkeit der Bildung angeregter Zustände sehr schnell mit Zunahme der Anregungsenergie abnimmt. In nur 2,5 % erfolgt dabei ein shake-off Prozeß, d.h. die Bildung des ${}^3\text{He}^{2+}$ -Ions.

Beim β^- -Zerfall chemisch gebundener Atome entsteht zunächst ein Ionenmolekül (Primärion), das anstelle des Mutteratoms das Tochteratom der nächsthöheren Kernladungszahl enthält. Von massenspektrometrischen Untersuchungen [5] weiß man, daß beim Zerfall eines T_2 -Moleküls zu etwa 94,5 % das $(^3\text{HeT})^+$ -Ion entsteht:

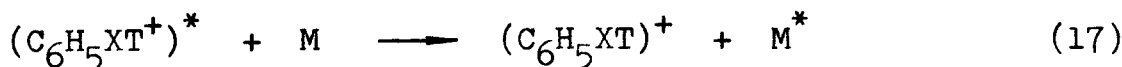


Der Bruch der He-T-Bindung erfolgt nur in 5,5 % der Zerfälle. Wenn das $(^3\text{HeT})^+$ -Ion weiterzerfällt, geschieht dies hauptsächlich homolytisch in T^* und $^3\text{He}^+$ und nur in geringem Umfang heterolytisch in T^+ und ^3He .

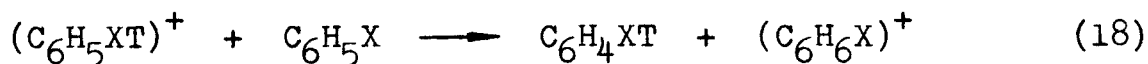
Trifft das $(^3\text{HeT})^+$ -Ion, das eine starke Brønstedt-Säure darstellt (molare Bildungsenthalpie: $\Delta H^0 = 320 \text{ kcal/Mol}$) [4], auf ein aromatisches Substratmolekül, so erfolgt die exotherme Bildung eines angeregten Arenonium-Ions:



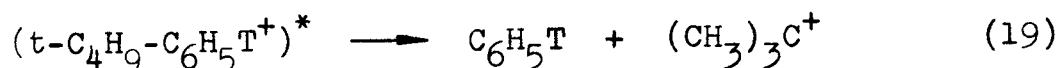
Für $\text{X} = \text{CH}_3$ beträgt die molare Reaktionsenthalpie etwa -100 kcal/Mol [4]. Der angeregte Komplex kann entweder in kleinere Fragmente zerfallen oder durch Stöße desaktiviert werden:



Anschließend kann eine thermoneutrale Protonenübertragungsreaktion vom stabilisierten Arenonium-Ion auf ein inaktives Substratmolekül erfolgen:



Die Bildung des Arenonium-Ions ist dabei ein Prozeß, der im Abschnitt 1.2.1. beschrieben wurde. Wie im Falle der massenspektrometrisch untersuchten Reaktion von CH_5^+ mit p-di-tert.-Butylbenzol findet auch bei Verwendung von $(^3\text{HeT})^+$ als elektrophiles Agens eine rasche Dealkylierung statt (Gl. 19), wie die große Ausbeute an $\text{C}_6\text{H}_5\text{T}$ (25 %) zeigt [37]:



Für die Dealkylierungsreaktion nach Angriff des $(^3\text{HeT})^+$ -Ions wurde in Analogie zu den für die Reaktionen in Lösung postulierten ein Mechanismus vorgeschlagen [33], bei dem sich nach der Protonierung des Aromaten das gebildete Arenonium-Ion durch intramolekulare H-Wanderung umlagert und in Benzol und das Carbonium-Ion R^+ zerfällt.

Wie aus den Ergebnissen der Untersuchungen mit verschiedenen monosubstituierten aromatischen Verbindungen zu entnehmen ist [37], zeigt das $(^3\text{HeT})^+$ -Ion eine intramolekulare Selektivität, ähnlich wie sie bei den Reaktionen in Lösung gefunden wurde. So ist eine deutliche ortho-, para-Orientierung in Anisol, Toluol und den Halogenbenzolen ausgeprägt, wohingegen eine meta-Orientierung im α,α,α -Trifluortoluol überwiegt. Weiterhin ist die Reaktivität der Methylgruppen im Toluol und Anisol bemerkenswert gering. Dagegen finden sich keinerlei Parallelen zu den Reaktionen in Lösung, wenn man die intermolekulare Selektivität des $(^3\text{HeT})^+$ betrachtet (Tabelle 2).

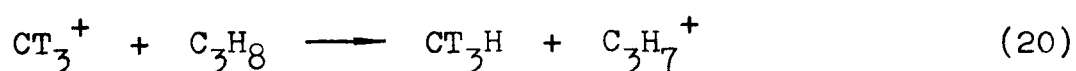
Die Reaktivitäten der verschiedenen Substrate relativ zu Benzol folgen einer völlig anderen Reihenfolge, als man es von klassischen Reaktionen in Lösung kennt. Zum Beispiel beobachtet man, daß Benzonitril mit der stark desaktivierenden CN-Gruppe und Anisol mit dem stark aktivierenden Substituenten mit etwa vergleichbarer Geschwindigkeit reagieren. In Lösung dagegen differieren ihre Reaktivitäten um Größenordnungen.

Tabelle 2: Relative Reaktivitäten der aromatischen Gasphasen-substitution mit $(^3\text{HeT})^+$ (nach Cacace et al. [37])

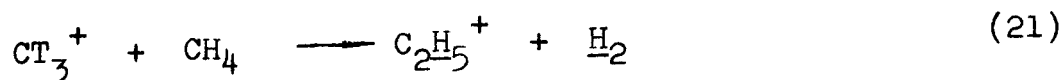
Substrat	Relative Ausbeute zu Benzol
α,α,α -Trifluortoluol	0,8
Benzol	1,0
Fluorbenzol	1,2
Toluol	1,5
Chlorbenzol	1,6
Brombenzol	2,0
Benzonitril	2,2
Anisol	3,0

Außer den Reaktionen der $(^3\text{HeT})^+$ -Ionen wurden vor allem auch die der nukleogenen Carbonium-Ionen untersucht. Bei Tritium-markierten Kohlenwasserstoffen führt der β^- -Zerfall eines T-Atoms fast ausschließlich zum sofortigen Bruch der C- $^3\text{He}^+$ -Bindung, wie zahlreiche massenspektrometrische Untersuchungen gezeigt haben [5]. Cacace und Mitarbeiter [4] haben mit Hilfe der Doppelmarkierungstechnik die Gasphasenreaktionen der hierbei entstehenden Carbonium-Ionen studiert. Sie konnten hierbei je nach Substrat eine Reihe von Reaktionstypen identifizieren, die auch bei massenspektrometrischen Untersuchungen beobachtet wurden:

1) Hydrid-Abstraktion



- 2) Anlagerung an Kohlenwasserstoff-Moleküle unter Bildung größerer Carbonium-Ionen



H = kann auch T-Atom sein

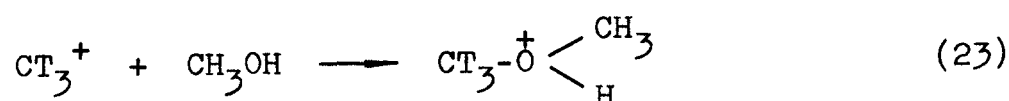
Reaktionen wie (20) und (21) wurden wiederholt bei massenspektrometrischen Untersuchungen verschiedener Autoren gefunden [38 - 41].

- 3) Bildung von Alkenen in Gegenwart von Protonenakzeptoren



Eine Reaktion, auf die auch massenspektrometrische Daten von Haynes und Kebarle [42] hinweisen.

- 4) Bildung von markierten Alkoholen in Gegenwart von CH_3OH oder $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$. Die Reaktion verläuft dabei wahrscheinlich über geladene Zwischenprodukte (vgl. hierzu [43]):



Auch die Reaktionen von $(\text{D}_2\text{T})^+$ -Ionen, die sich durch γ -Radio-lyse von Deuterium und DT herstellen lassen, wurden von Cacace et al. in der Literatur beschrieben [44, 45] und mit den entsprechenden Reaktionen der $(^3\text{HeT})^+$ -Ionen verglichen. Dabei zeigt $(\text{D}_2\text{T})^+$ eine genau umgekehrte Reihenfolge der Reaktivität bei der Dehalogenierung des Halogenbenzols als $(^3\text{HeT})^+$:

$\text{F} > \text{Cl} > \text{Br}$, was in Übereinstimmung mit den Ergebnissen elektro-pher Substitutionen von Halogenbenzolen [46] und Halogen-alkoholen [47] durch CH_5^+ steht. Mit $(^3\text{HeT})^+$ -Ionen findet die Substitution des Halogens in der Reihenfolge $\text{F} < \text{Cl} < \text{Br}$ statt [48].

Abschließend lassen sich die Vorteile der nuklearen Methoden folgendermaßen zusammenfassen:

Die Darstellung der elektrophilen Spezies erfolgt in situ in einem praktisch ungestörten System. Sie sind radioaktiv, und ihre Produkte können daher leicht bestimmt werden. Ihre Konzentration ist extrem klein. Eine doppelte Substitution ist aus statistischen Gründen ausgeschlossen.

Die Gasphasenreaktionen ermöglichen es, die elektrophile Substitution von unsolvatisierten Spezies zu untersuchen. Im Gegensatz zu massenspektrometrischen Untersuchungsmethoden können diese auch bei Normaldruck vorgenommen werden und liefern vor allem Informationen über Isomerenverteilung und relative Reaktivitäten.

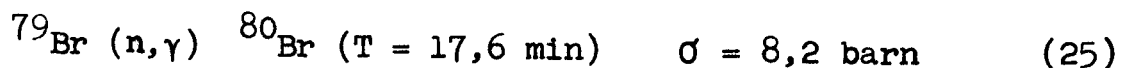
Um weitere Informationen über den Mechanismus der elektrophilen Substitution zu erhalten, erschien es notwendig, außer den bisher studierten Gasphasenreaktionen der nukleogenen Spezies wie $(^3\text{HeT})^+$, $(\text{D}_2\text{T})^+$ und R^+ weitere elektrophile Agenzien, z.B. die von positiven Halogen-Ionen, in der Gasphase zu untersuchen. Eine Möglichkeit zur Erzeugung von Bromonium- bzw. Jodonium-Ionen bietet hier der Isomerenübergang von $^{80\text{m}}\text{Br}$ bzw. der Elektroneneinfang-Zerfall des ^{125}Xe .

1.3. Der Kernisomerenübergang von ^{80m}Br

1.3.1. Primäre physikalische und chemische Prozesse

Unter einem Isomerenübergang (IÜ, isomeric transition IT) versteht man den Zerfall eines angeregten Kernes, dessen Anregungsenergie kleiner ist als die Bindungsenergie eines Nukleons. Der Übergang erfolgt dabei nahezu immer durch zwei konkurrierende Vorgänge, der Emission eines γ -Quants bzw. der inneren Konversion (s.u.).

Relativ langlebige metastabile Kerne entstehen häufig durch (n,γ) -Reaktionen. Bei der Bestrahlung von Brom mit thermischen Neutronen können am Isotop ^{79}Br zwei konkurrierende (n,γ) -Reaktionen ablaufen:



Das metastabile ^{80m}Br zerfällt über den Grundzustand, das ^{80}Br , nach folgendem Schema:

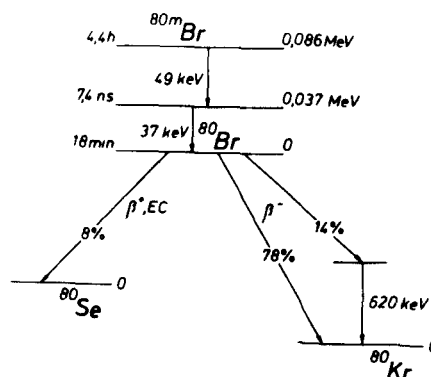


Abb. 1: Zerfallsschema des ^{80m}Br , Isomerenübergang mit nachfolgendem Zerfall des ^{80}Br

Der Isomerenübergang erfolgt hier in zwei aufeinanderfolgenden schnellen Schritten mit Energien von nur 49 bzw. 37 keV. Bei diesen niederenergetischen Übergängen wird die Energie häufig nicht in Form von γ -Quanten abgegeben, sondern der Kern tritt in Wechselwirkung mit einem Elektron der inneren Schalen (Konversion), wobei dieses emittiert wird (Konversionselektron). Die kinetische Energie E_{kin} des Elektrons berechnet sich aus der Differenz der Anregungsenergie E_A und der Bindungsenergie des Elektrons E_B :

$$E_{\text{kin}} = E_A - E_B \quad (26)$$

Eine Leerstelle in einer der inneren Schalen eines Atoms kann einen weiteren spontanen Elektronensprung aus den darüberliegenden Schalen hervorrufen, der von einer charakteristischen Röntgenlinie begleitet wird. Die Energie dieser Strahlung ist gegeben durch die Differenz der Bindungsenergien des Elektrons in der inneren (E_i) und der äußeren Schale (E_a):

$$E_{\text{hv}} = E_i - E_a \quad (27)$$

Diese Energie kann jedoch auch strahlungslos an ein Elektron der darüberliegenden Schalen abgegeben werden, wobei ein weiteres Elektron emittiert wird. Nach seinem Entdecker bezeichnet man diesen Vorgang als Auger-Effekt. Das Atom besitzt also in diesem Zustand bereits die Ladung +2.

In derselben Weise können - wenn die primäre Leerstelle in einer der inneren Schalen gebildet wurde - weitere Elektronensprünge aus höheren Schalen stattfinden. Das Resultat ist schließlich eine "Leerstellenkaskade", die in Abb. 2 am Beispiel des Xe-Atoms veranschaulicht ist und die in diesem Fall zum Verlust von 20 Elektronen führen kann.

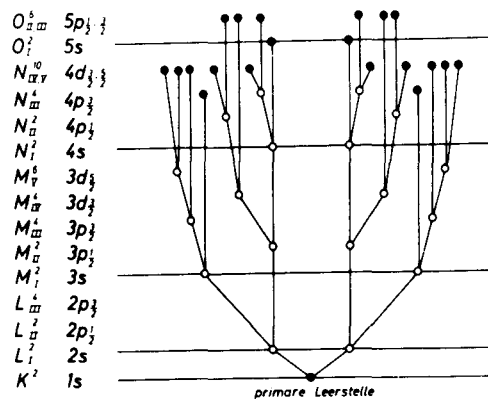


Abb. 2: Leerstellenkaskade, ausgelöst durch innere Konversion und nachfolgenden Auger-Effekt am Xe-Atom unter Verlust von 20 Elektronen (nach Pleasonton and Snell [49])

Das Verhältnis der Anzahl der Konversionselektronen zur Anzahl der in derselben Zeit emittierten γ -Quanten bezeichnet man als Konversionskoeffizienten α . Für den 49 keV-Übergang des Broms beträgt dieser etwa 300 und für den 37 keV-Übergang 1,6, d.h. sie sind zu nahezu 100 bzw. 62 % konvertiert. Das 49 keV γ -Quant würde dem Br-Atom eine Rückstoßenergie von nur 0,016 eV erteilen, wäre also nicht in der Lage, eine chemische Bindung (z.B. eine C-Br-Bindung im CH_3Br) zu sprengen (Bindungsenergie C-Br: 59 kcal/Mol = 2,6 eV). Auch der Rückstoß durch ein Konversionselektron des 37 keV-Übergangs (0,25 eV) ist dazu nicht in der Lage. Die innere Konversion löst jedoch durch den praktisch zu 100 % konvertierten 49 keV-Übergang eine Leerstellenkaskade aus, die, wie bereits erwähnt, zu mehrfach positiv geladenen Br-Atomen führt. Durch elektrostatische Abstoßung werden dabei die Ladungen an die Randzonen des Moleküls gedrängt (intramolekulare Ladungsverteilung in etwa 10^{-15} sec [5]) und bewirken durch Coulomb'sche Abstoßung die Sprengung der chemischen Bindung (Molekülexplosion) [50].

Bedingt durch die elektrostatische Abstoßung wird eine relativ hohe kinetische Energie auf die Ionen-Bruchstücke übertragen. In einem mehratomigen System $A^{z+}B^{y+}$ beträgt die potentielle Energie:

$$E_{\text{pot}} = \frac{z \cdot y \cdot e^2}{r} \quad (28)$$

e = Elementarladung

r = effektiver Abstand zwischen den Ladungszentren

Im Falle des CH_3Br beträgt die kinetische Energie der Fragmente (häufigste Bruchstücke CH_3^+ und Br^{7+}) insgesamt 53 eV und verteilt sich gemäß dem Impulserhaltungssatz. Untersuchungen über den Isomerenübergang des $^{80\text{m}}\text{Br}$ an flüchtigen, mit $^{80\text{m}}\text{Br}$ -markierten Verbindungen sind mit Hilfe spezieller massenspektrometrischer Techniken durchgeführt worden (Ladungsspektrometrie [5]), wie bereits beim β^- -Zerfall von Tritium erwähnt wurde.

In Abb. 3 ist das massenspektrometrisch ermittelte Ladungsspektrum der ^{80}Br -Tochterionen wiedergegeben, die als Folge des Isomerenübergangs von $^{80\text{m}}\text{Br}$ im Methylbromid entstehen.

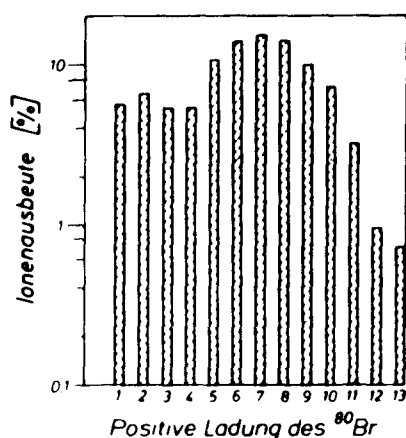


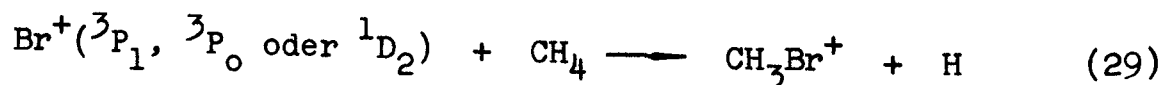
Abb. 3: Ladungsspektrum von ^{80}Br -Ionen, die als Folge des $^{80\text{m}}\text{Br}$ -Isomerenübergangs aus $^{80\text{m}}\text{Br}$ -markiertem Methylbromid entstehen
(nach Wexler und Anderson [51])

Man erkennt, daß die Ladungsverteilung der entstehenden ^{80}Br -Tochterionen von +1 bis +13 reicht und das Maximum bei +7 liegt. Ebenfalls nachgewiesen wurden Bruchstücke wie CH_3Br^+ , CH_3^+ , C^+ , H_2^+ und H^+ , die durch Zerstörung des Muttermoleküls gebildet wurden.

Anders als beim β^- -Zerfall von Tritium im T_2 -Molekül, wo praktisch ausschließlich nahezu thermische $(^3\text{HeT})^+$ -Ionen im Grundzustand entstehen, sind die nukleogenen Spezies des Isomerenübergangs von $^{80\text{m}}\text{Br}$ weniger gut definiert. Man erhält in diesem Fall also ein Spektrum verschieden hochgeladener positiver ^{80}Br -Ionen, die darüberhinaus noch kinetische Energien von einigen eV besitzen. Auch angeregte Br^+ -Ionen ($^3\text{P}_1$ und $^3\text{P}_0$) können als reagierende Spezies bei den nachfolgenden sekundären chemischen Folgereaktionen nicht ausgeschlossen werden. Über einige der bisher untersuchten sekundären chemischen Folgereaktionen in relevanten organischen Systemen soll im nächsten Abschnitt kurz berichtet werden.

1.3.2. Sekundäre chemische Folgereaktionen

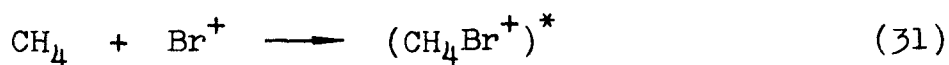
Nicholas und Rack [52] untersuchten die heißen und thermischen Prozesse im System $\text{CH}_4/^{82\text{m}}\text{BrBr}$ mit verschiedenen Zusätzen. Der Isomerenübergang des $^{82\text{m}}\text{Br}$ verläuft im Hinblick auf die chemischen Folgereaktionen analog dem des $^{80\text{m}}\text{Br}$, so daß sich die Ergebnisse auch auf die Reaktionen des $^{80\text{m}}\text{Br}$ übertragen lassen (siehe jedoch weiter unten). Die Ergebnisse zeigten, daß der Zusatz von He, Kr und Xe als Moderatoren die organische Ausbeute um 50 % herabsetzt (extrapoliert auf 100 Mol% Moderator). Die Vermutung liegt nahe, daß die verbleibenden 50 % auf thermische Prozesse zurückzuführen sind, insbesondere auf Reaktionen des Br^+ -Ions in seinen ersten zwei angeregten Zuständen ($^3\text{P}_1$, $^3\text{P}_0$). Die Reaktion sollte dabei nach folgender Gleichung verlaufen:



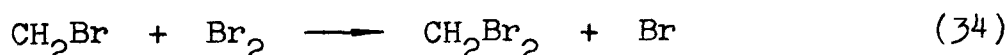
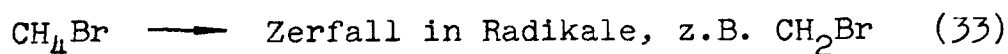
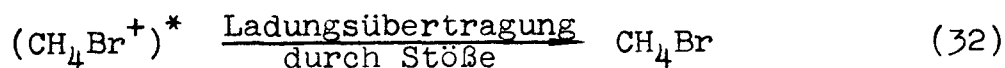
Mit den Energien der angeregten Zustände (3P_1) = 0,39 eV, (3P_0) = 0,48 eV und (1D_2) = 1,41 eV verlief die Reaktion exotherm (Ionisierungspotential Br: 11,84 eV und CH_4 : 12,99 eV). Dabei schließen die Autoren eine Ladungsübertragung zwischen Br^+ (im 3P_1 - und/oder 3P_0 -Zustand) und Xe als Moderator aus:



Eine genauere Analyse der organischen Produkte wurde von Tachikawa et al. [53-55] in den Systemen $CH_4/^{80m}BrBr$ bzw. $CH_4/^{82m}BrBr$ durchgeführt. Dabei fanden sie lediglich CH_3Br und CH_2Br_2 . Im Gegensatz zum Mechanismus von Nicholas und Rack (siehe Gleichung 29), der die Bildung von Methylenbromid nicht erklärt, postulieren sie folgende Ion-Molekülreaktion:



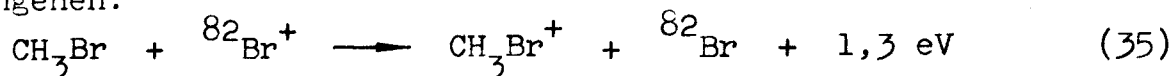
Die Bildung von CH_2Br_2 sollte dann weiter erfolgen nach:



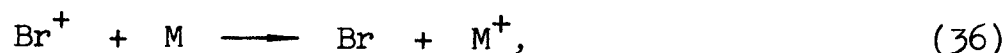
Weiterhin beobachteten die Autoren eine höhere CH_3Br -Ausbeute im System $^{82m}Br/CH_4$ im Vergleich zum $^{80m}Br/CH_4$ -System. Sie postulieren, daß der thermische Anteil der Reaktion durch Br^+ -Ionen zwar in beiden Fällen der gleiche ist, daß jedoch aufgrund der unterschiedlichen Zerfallsschemata von ^{80m}Br und ^{82m}Br (letzteres zerfällt in einem Schritt) der hochenergetische Anteil durch heiße Br-Atome im Falle des ^{82m}Br größer ist.

Auch im System $CH_3Br/^{82m}BrBr$, das von Okamoto, Tachikawa [56] und Oates, Ayres, Helton, Schwartz, Rack [57] untersucht wurde, erscheinen nur CH_3Br und CH_2Br_2 als quantitativ meßbare organische Produkte. Ihre Ausbeuten nehmen mit zunehmender Konzentration an He- oder Xe-Moderator ab und lassen sich auf

Null extrapolieren. Damit sollte die Produktbildung in diesem System über heiße Reaktionen verlaufen und nicht über thermische $^{82}\text{Br}^+$ -Ionen, die u.a. einen exothermen Ladungsaustausch eingehen:



In Anlehnung an die Experimente von Nicholas und Rack im System $\text{CH}_4/^{82\text{m}}\text{BrBr}$ geben die Autoren die folgende Interpretation des Reaktionsmechanismus: Ist das Ionisierungspotential des Substrats kleiner als das des Broms, dann kann das $^{82\text{m}}\text{Br}$ -Ion neutralisiert werden und als heißes Atom reagieren. Ist das Ionisierungspotential jedoch größer als das des Broms (z.B. CH_4), reagiert ein Teil des ^{82}Br in einer Ion-Molekülreaktion. Je endothermer die Neutralisationsreaktion



desto größer wird der Anteil der Ion-Molekül-Reaktionen.

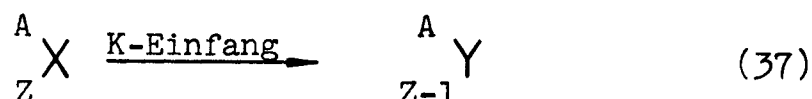
Die elektrophilen Substitutionsreaktionen von $^{80}\text{Br}^+$ in der Gasphase, das durch den Isomerenübergang $^{80\text{m}}\text{Br}(\text{IT})^{80}\text{Br}$ gebildet wurde, wurden von Daniel und Ache im System halogensubstituierter Methane untersucht [58]. Dabei beobachteten sie eine Zunahme der Halogensubstitution durch Br^+ in der Reihenfolge $\text{CH}_3\text{F} < \text{CH}_3\text{Cl} < \text{CH}_3\text{Br} < \text{CH}_3\text{J}$. Weiterhin überwiegt im CH_3Cl die Br-für-Cl Substitution die ebenfalls ablaufende H-Substitution etwa um den Faktor 3 und verringert sich in den Systemen CH_2Cl_2 , CHCl_3 und CCl_4 mit jedem hinzukommenden Cl-Atom.

Der stereochemische Verlauf des zerfallsinduzierten Halogenaustausches in diastereomeren 2,3-Dichlorbutanen wurde erstmals von Daniel, Ache und Stöcklin beschrieben [59]. Dabei erfolgte die Reaktion von $^{80}\text{Br}^+$ und $^{125}\text{J}^+$ mit dem Substrat in der Gasphase unter Retention oder Inversion der Konfiguration, wobei das Verhältnis in Abhängigkeit von Substrateinflüssen und Reaktionsbedingungen untersucht wurde.

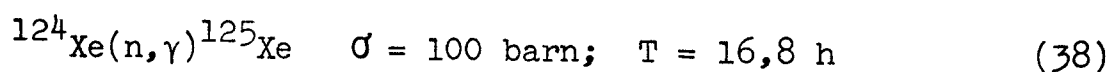
Der Isomerenübergang des Broms in flüssiger Phase wurde von einer Reihe Autoren in verschiedenen Systemen studiert [60-63]. Dabei wurde festgestellt, daß die Ausbeuten der organischen Produkte, die als Folge des $^{82m}\text{Br(IT)}^{82}\text{Br}$ -Prozesses auftreten, im allgemeinen 1,7 bis 1,8 mal so groß waren wie die entsprechenden Ausbeuten, die nach (n, γ)-Reaktionen erhalten wurden. Die Ergebnisse sprechen für die Hypothese, daß im Falle des Isomerenüberganges ein Teil der Produkte über strahlenchemische Reaktionen gebildet werden, zumal ein Zusammenhang besteht zwischen den Ausbeuten der organischen Verbindungen und den G-Werten für die Bildung der entsprechenden organischen Radikale. Da der Isomerenübergang mit einer Emission von Auger-Elektronen verbunden ist, nimmt man an, daß diese durch strahlenchemische Prozesse Radikale bilden, die ebenfalls zur Produktbildung führen (Auger-Elektronen-Hypothese [64]). Experimente mit Radikalfängern (Br_2) geben eine Bestätigung dieser Annahme. Der Einfluß strahlenchemischer Prozesse infolge einer Auger-Elektronen-Radiolyse sollte sich vor allem in den kondensierten Phasen bemerkbar machen, da hier infolge des Käfig-Effektes [65] eine Wegdiffusion der Radikale aus der Nachbarschaft der Radiobromatome weitgehend unterbleibt. In der Gasphase dagegen können diese Prozesse vor allem durch den Zusatz von Radikalfängern eliminiert werden.

1.4. Der Elektroneneinfang-Zerfall des ^{125}Xe

Unter einer Elektroneneinfang-Reaktion (EC = electron capture) versteht man den Einfang eines Elektrons der inneren Elektroschalen durch den Atomkern. Dadurch erniedrigt sich die Kernladungszahl um 1. Gleichzeitig bleibt im Elektronensystem des Atoms eine positive Leerstelle zurück und ein Neutrino wird emittiert:



Durch Bestrahlung von ^{124}Xe mit thermischen Neutronen entsteht ^{125}Xe , das durch nachfolgenden Elektroneneinfang in ^{125}J zerfällt [66]:



In natürlichem Xenon ist das Isotop ^{124}Xe nur mit einer Häufigkeit von 0,096 % vorhanden. Bei Neutronenbestrahlung werden daher auch die übrigen Isotope (^{126}Xe , ^{128}Xe , ^{129}Xe , ^{130}Xe , ^{131}Xe , ^{132}Xe , ^{134}Xe und ^{136}Xe), deren Häufigkeiten zum Teil wesentlich größer sind als von ^{124}Xe (z.B. ^{132}Xe , Häufigkeit 26,89 %), durch (n,γ)-Reaktionen aktiviert. Sie stören jedoch nicht, da ihre Wirkungsquerschnitte sehr viel kleiner sind und sie entweder in stabiles ^{127}J oder Cs-Isotope zerfallen.

In Analogie zum $^{80\text{m}}\text{Br}$ -Isomerenübergang können auch hier nach erfolgtem Elektroneneinfang über nachfolgende Leerstellenkaskaden vielfach positive $^{125}\text{J}^{n+}$ -Ionen entstehen, die nach Ladungsaustausch je nach System entweder als einfach positiv geladene oder neutrale Atome zur chemischen Reaktion gelangen. Geht man von ungebundenem Xe aus, so erfolgt hier allerdings keine Molekülexplosion. Dennoch erhält auch das ^{125}J -Tochterion eine Rückstoßenergie, die von der Neutrino-Emission stammt.

Sie läßt sich mit Hilfe der folgenden Gleichung berechnen:

$$E_R = 140,2 \frac{w_v^2 - v^2}{M} \quad (40)$$

Dabei bedeuten

E_R = Rückstoßenergie

w_v = Energie des Neutrinos (in Einheiten von mc^2)

v = Masse des Neutrinos (in Einheiten von mc^2)

M = Masse des Rückstoßatoms (in atomaren Masseneinheiten)

c = Lichtgeschwindigkeit

Sie beträgt bei einer Gesamtzerfallsenergie von 1,9 MeV maximal nur 4,4 eV. Die effektive Rückstoßenergie ist jedoch kleiner, da das Tochteratom in einem angeregten Zustand zurückbleiben kann, der durch Emission von γ -Quanten in den Grundzustand übergeht.

Schroth und Adloff [67], die die Reaktion von Methan mit ^{125}J in der Gasphase untersuchten, schätzten die mittlere Ladung der Primär-Ionen auf +8 bis +9, was in Übereinstimmung mit direkten ladungsspektrometrischen Messungen [68] steht, bei denen der Elektroneneinfang-Zerfall von ^{125}J zu ^{125}Te -Ionen untersucht wurde. Die beobachtete Jodierung des Methans wurde sowohl auf heiße neutrale Jodatome als auch auf J^+ -Ionen zurückgeführt, wobei auch die Teilnahme angeregter Spezies wie $\text{J}^+ (^3\text{P}_0)$, $\text{J}^+ (^3\text{P}_1)$, $\text{J}^+ (^1\text{D}_2)$ und $\text{J}^+ (^1\text{S}_2)$ nicht ausgeschlossen wurde. Die Jodierung von Methan und Äthan mit ^{123}J ($T = 13,3 \text{ h}$) wurde von Loberg und Welch untersucht [69, 70], wobei sie die reaktiven Halogen-Ionen über den EC-Zerfall von ^{123}Xe ($T = 2,1 \text{ h}$) erzeugten (71,1 % EC-Zerfall, 22,9 % β^+ -Zerfall, der zu nicht reaktiven J^- -Ionen führt).

Reaktionen heißer Jodatome wurden von Gordus und Willard [71] und Rack und Gordus [72] im Methan-Jod-System als Folge der $^{127}\text{J}(n, \gamma)^{128}\text{J}$ -Kernreaktion durchgeführt. Dabei sank die organische Ausbeute (überwiegend Methyljodid) von 54,4 % im unmoderierten System auf 36 % bei hoher Moderierung durch Ne, Ar und Kr, wobei sie die Differenzausbeute von 18,4 % auf Reaktionen heißer Jod-Spezies zurückführten. Bei Xe-moderierten

Experimenten sanken die extrapolierten Ausbeuten auf 11 %. Ihre Folgerungen aus diesen Ergebnissen liefen darauf hinaus, daß von den insgesamt induzierten ^{128}J -Atomen 11 % auf Reaktionen angeregter Jod-Atome oder -Ionen im $^3\text{P}_{2-}$, $^3\text{P}_{1-}$ und/oder $^3\text{P}_{0-}$ Zustand und 25 % auf Reaktion von J^+ ($^1\text{D}_2$) zurückzuführen sind. Das stärkere Absinken der organischen Ausbeuten im Xe-moderierten System im Vergleich zum Ne-, Ar- und Kr-System führten sie auf den Resonanzladungsaustausch



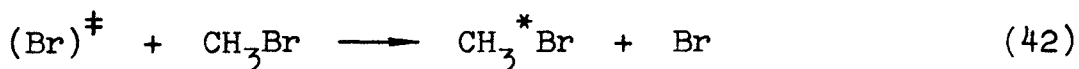
zurück, in dessen Verlauf nicht-reaktive Jodatome gebildet werden. Beim Übergang zur flüssigen Phase scheint jedoch im Gegensatz zur Ion-Molekülreaktion in der Gasphase eine schnelle Neutralisierung der ^{125}J -Ionen vorgelagert zu sein. Wie Vernois, Ghani und Muxart in Experimenten mit ^{125}Xe in flüssigem Fluorbenzol zeigen konnten, erreicht die Isomerenverteilung eine nahezu statistische Verteilung, wobei die absoluten radiochemischen Ausbeuten wesentlich höher liegen als bei analogen Experimenten in der Gasphase (s. diese Arbeit, Abschnitt 3.4.) [73]. Offensichtlich sind die substituierenden Spezies keine thermischen positiven J^+ -Ionen wie in den hochmoderierten Gasphasenreaktionen, sondern vermutlich neutrale Jodatome, die in einer homolytischen Substitution reagieren [74]. Der Zerfall von ^{123}Xe und ^{125}Xe kann zur direkten Markierung mit ^{123}J und ^{125}J verwendet werden [75 - 79].

2. EXPERIMENTELLES

2.1. Vorbereitung der Ausgangssubstanzen

2.1.1. Rückstoßsynthese von CH_3^*Br

Als gasförmige Quelle für $^{80\text{m}}\text{Br}$ und damit für die Tochterionen $^{80}\text{Br}^{n+}$ wurde das in Bezug auf die primären Folgereaktionen des Isomerenübergangs gut bekannte System Methylbromid gewählt. Die Synthese von Radiobrom-markiertem CH_3^*Br wurde durch einfache Reaktorbestrahlung von Methylbromid ausgeführt. Die über den (n,γ) -Prozeß entstehenden Rückstoßbromatome $(\text{Br})^\ddagger$ können aufgrund ihrer hohen kinetischen Energie Bromatome im Methylbromid in einer heißen Austauschreaktion mit guten radiochemischen Ausbeuten (einige 10 %) ersetzen [80]:



Neben markiertem Methylbromid entstehen auch eine Reihe von anderen Rückstoßprodukten, so daß eine gaschromatographische Reinigung notwendig ist. Außerdem ist das Methylbromid nicht nur mit $^{80\text{m}}\text{Br}$ markiert, sondern auch mit ^{80}Br (siehe Abschnitt 1.3.1.) und darüber hinaus mit $^{82\text{m}}\text{Br}$ ($T = 6,1 \text{ min}$) und ^{82}Br ($T = 35,4 \text{ h}$), die durch (n,γ) -Prozesse am ^{81}Br -Isotop entstehen. Diese unerwünschten Radioisotope stören jedoch nicht, da sie entweder bis zum Zeitpunkt der Abtrennung zerfallen sind ($^{82\text{m}}\text{Br}$) oder aber in stabile Nuklide weiterzerfallen (^{80}Br und ^{82}Br), so daß schließlich nur die Reaktionen der radioaktiven Tochteratome des $^{80\text{m}}\text{Br}$ -Isomerenübergangs beobachtet werden.

Für die Bestrahlung im Reaktor wurde etwa 1 ml verflüssigtes Methylbromid (Fluka, 99,5 %) in einer Quarzampulle eingeschmolzen. Hierzu wurde an einer Vakuumapparatur ein 1000 ml-Rundkolben mit einer bekannten Menge CH_3Br gefüllt (Druckmessung), anschließend in die Ampulle hineinkondensiert und diese am ausgezogenen Hals zugeschmolzen.

Die Reaktorbestrahlung erfolgte unter folgenden Bedingungen:

Bestrahlungseinrichtung:	FRJ-2; BE-20
Thermische Neutronenflußdichte:	$10^{14} \text{ cm}^{-2} \text{ sec}^{-1}$
Gamma Dosisleistung:	etwa 10^8 R/h
Bestrahlungszeit:	10 sec
Bestrahlungstemperatur:	10° C (gekühlte Bestrahlungseinrichtung)

Nach etwa 1 Stunde Abklingdauer für den Zerfall kurzlebiger Radionuklide wurde das CH_3^*Br gaschromatographisch gereinigt, um organische und anorganische Rückstoßprodukte (CH_2Br_2 , HBr , Br_2 u.ä.) zu entfernen.

Bedingungen der präparativen gaschromatographischen Trennung:

Säule:	Edelstahl; 18 mm innerer Durchmesser; 2,4 m Länge
Füllung:	Polypak 2 (40/70 mesh)
Trägergas:	300 ml He/min
Temperatur:	105° C
Probenmenge:	etwa 1 ml

Die Probenaufgabe erfolgte hierbei mit Hilfe einer Ampullenzertrümmerungseinrichtung [81], mit der der gesamte Ampulleninhalt in den Trägergasstrom eingeschleust wird. Auf diese Weise vermeidet man Verluste flüchtiger Produkte und kann die relativ hohe spezifische Aktivität (etwa $75 \text{ mCi/ml CH}_3\text{Br}$) leicht handhaben. Die Methylbromid-Fraktion wurde in einer Kühlfalle (Methanol/Trockeneis) kondensiert.

2.1.2. Gaschromatographische Reinigung der Aromaten

Von den eingesetzten Aromaten wurde das Fluorbenzol vor der Reaktion unter folgenden Bedingungen gaschromatographisch gereinigt:

Säule:	Edelstahl; 18 mm innerer Durchmesser; 2,4 m Länge
Füllung:	20 % Äthylenglykol-(bis - β -cyanoäthyläther) auf Kieselgur silanisiert; 0,2 - 0,3 mm

Trägergas: 300 ml/He/min

Temperatur: 110 °C

α,α,α -Trifluortoluol und Anisol (Schuchardt, München) hatten einen Reinheitsgrad von 99 % und wurden zusätzlich durch Spaltrohrdestillation gereinigt. Die übrigen aromatischen Verbindungen wurden ohne weitere Reinigung verwendet. Sie besaßen folgenden Reinheitsgrad:

C_6H_5Cl	(Schuchardt)	:	> 99 %
C_6H_5Br	(Schuchardt)	:	> 99 %
$C_6H_5CH_3$	(Merck)	:	> 99,5 %
p- $C_6H_4Cl_2$	(Fluka)	:	> 97 %

2.1.3. Herstellung von ^{125}Xe

Etwa 20 ml natürliches Xenon (5 atm) wurde in Quarzampullen gefüllt und im FRJ-1 bei einer Neutronenflußdichte von $8 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-2} \text{ sec}^{-1}$ etwa 75 Minuten lang bestrahlt. Wie bereits erwähnt, stören die anderen dabei gebildeten Xe-Isotope nicht, da sie entweder in stabiles ^{127}J oder Cs-Isotope zerfallen.

2.2. Abfüllen des Reaktionsgemisches

Die Reaktionen wurden in speziell angefertigten zylindrischen und runden Glaskolben (Volumen 350 - 4000 ml) mit fettfreien Hochvakuumhähnen ausgeführt. Das Abfüllen der erforderlichen Mengen Substrat/ CH_3^*Br /Moderator bzw. Substrat/ ^{125}Xe /Moderator erfolgte mit Standard-Vakuumtechniken. Die Aktivität von ^{80m}Br und ^{125}Xe lag in der Größenordnung von 0,5 mCi, so daß Strahlenschäden vernachlässigbar waren. Die Reaktionsdauer für das ^{80m}Br -System betrug 30 Minuten, für das ^{125}Xe -System fünf Tage. Während dieser Zeit befand sich der Kolben im Dunklen bei einer Reaktionstemperatur von 23 °C und 70 °C. Im folgenden sind die typischen Reaktionsbedingungen bei den verschiedenen Experimenten aufgeführt:

a) Moderatorexperimente

Gesamtdruck : 120 Torr
 Reaktionszeit : 30 min
 Reaktionstemperatur: 23 °C
 Reaktionsgefäß : 1 l-Kolben (abgedunkelt)

$\text{C}_6\text{H}_5\text{F}$ (gchr. ger.; s.o.): 50 bis 2,5 Mol% $\hat{=}$ 60 bis 3 Torr
 CH_3^*Br (gchr. ger.; s.o.): 50 bis 2,5 Mol% $\hat{=}$ 60 bis 3 Torr
 Ar (99,9997 %): 0 bis 95 Mol% $\hat{=}$ 0 bis 114 Torr

b) Konkurrenzexperimente

Gesamtdruck : 760 Torr (bei Reaktionstemperatur)
 Reaktionszeit : 30 min
 Reaktionstemperatur: 70 °C
 Reaktionsgefäß : 4 l-Kolben (abgedunkelt)

Reines System

$\text{C}_6\text{H}_5\text{X}$: 2,5 Mol% $\hat{=}$ 19 Torr
 CH_3^*Br (gchr. ger.; s.o.): 2,5 Mol% $\hat{=}$ 19 Torr
 Ar (99,9997 %): 95 Mol% $\hat{=}$ 722 Torr

Konkurrenzsystem

$\text{C}_6\text{H}_5\text{X}(\text{p-C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2)$: 1,25 Mol% $\hat{=}$ 9,5 Torr
 C_6H_6 : 1,25 Mol% $\hat{=}$ 9,5 Torr
 CH_3^*Br (gchr. ger.; s.o.): 2,5 Mol% $\hat{=}$ 19 Torr
 Ar (99,9997 %): 95 Mol% $\hat{=}$ 722 Torr

X = F, Cl, Br, CH_3 , CF_3 , OCH_3

c) ^{125}J -Moderatorexperimente

Gesamtdruck : 60 Torr
 Reaktionszeit : 5 Tage
 Reaktionstemperatur: 23 °C
 Reaktionsgefäß : 350 ml (abgedunkelter zylindrischer Kolben)

$\text{C}_6\text{H}_5\text{F}$ (gchr. ger.; s.o.): 95 bis 10 Mol% $\hat{=}$ 57 bis 6 Torr

^{125}Xe : 5 Mol% $\hat{=}$ 3 Torr

Xe (99,997 %): 0 bis 85 Mol% $\hat{=}$ 0 bis 51 Torr

d) ^{125}J -Druckexperimente

Gesamtdruck : 60 bis 760 Torr
 Reaktionszeit : 5 Tage
 Reaktionstemperatur: 23 °C
 Reaktionsgefäß : 350 ml (abgedunkelter zylindrischer Kolben)

$\text{C}_6\text{H}_5\text{F}$ (gchr. ger.; s.o.): 10 Mol% $\hat{=}$ 6 bis 76 Torr

^{125}Xe : 5 bis 0,4 Mol% $\hat{=}$ 3 Torr

Xe (99,997 %): 85 bis 89,6 Mol% $\hat{=}$ 51 bis 681 Torr

e) ^{125}J -Experimente bei erhöhter Temperatur

Gesamtdruck : 760 Torr (bei Reaktionstemperatur)
 Reaktionszeit : 5 Tage
 Reaktionstemperatur: 70 °C
 Reaktionsgefäß : 350 ml (abgedunkelter zylindrischer Kolben)

$\text{C}_6\text{H}_5\text{X}$ (gchr. ger.; s.o.): 2,5 Mol% $\hat{=}$ 19 Torr

^{125}Xe : 0,5 Mol% $\hat{=}$ 3,8 Torr

Xe (99,997 %): 97 Mol% $\hat{=}$ 737,2 Torr

X = F, Cl, Br

2.3. Aufbereitung und gaschromatographische Trennung der organischen Produkte

Nach Ablauf der Reaktionszeit wurde bei den Brom-Experimenten der Kolbeninhalt in einer mit flüssiger Luft gekühlten Falle kondensiert. Zur Abtrennung der anorganischen Produkte (H^*Br , $^*\text{BrBr}$) von den organischen wurden 5 ml 10 %ige $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{Na}_2\text{SO}_3$ -Lösung und etwa 0,5 ml einer organischen Trägerlösung, bestehend aus CCl_4 , $\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$ und den ortho-, meta-, para-Brom-Isomeren des eingesetzten Aromaten, zugegeben. Nach Zentrifugieren wurde die spezifisch schwerere organische Phase von der wässrigen abgetrennt und mit CaCl_2 getrocknet. Bei den Jod-Experimenten wurden die zylindrischen Reaktionskolben mit flüssiger Luft gekühlt und 10 ml wässrige Lösung (10 %ige $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{Na}_2\text{SO}_3$, 2 %ige KJ) und 1 ml organische Lösung aus CCl_4 , $\text{C}_6\text{H}_5\text{J}$ und den ortho-, meta-, para-Jod-Isomeren des aromatischen Substrats hinzugefügt. Nach Auftauen der Lösung wurden die Wände des Kolbens durch Schütteln gespült und anschließend wie oben beschrieben behandelt.

Die Trennung der organischen Produkte (o-, m-, p- $\text{C}_6\text{H}_4\text{XY}$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{Y}$; $\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{CH}_3, \text{CF}_3, \text{OCH}_3$; $\text{Y} = {}^{80}\text{Br}, {}^{125}\text{J}$) erfolgte mit Hilfe diskontinuierlicher Radiogaschromatographietechniken [82], indem die einzelnen organischen Fraktionen auf A-Kohle adsorbiert wurden.

Folgende Säulen wurden für die gaschromatographischen Trennungen verwendet [83]:

a) Trennung der o-, m-, p-Bromfluorbenzole, Brombenzol und Dibrommethan:

Säule: Glas, 3,5 mm innerer Durchmesser, 4 m Länge
 Füllung: 25 % β, β' -Oxydipropionitril auf Celite 545 (60 - 100 mesh)
 Trägergas: 100 ml He/min
 Temperatur: 95 °C

- b) Trennung der o-, m-, p-Bromchlorbenzole, Brombenzol und Dibrommethan:

Säule: Glas, 3,5 mm innerer Durchmesser, 4 m Länge
Füllung: 20 % Igepal CO-880 auf Chromosorb W-AW-DMCS
(60 - 80 mesh)
Trägergas: 100 ml He/min
Temperatur: 70 bis 140 °C (programmiert)

Nach der Injektion aufheizen ab 70 °C mit 2 °C/min; nach dem CH₂Br₂-Peak aufheizen bis 140 °C mit 4 °C/min.

- c) Trennung der o-, m-, p-Dibrombenzole, Brombenzol und Dibrommethan:

Säule: Glas, 3,5 mm innerer Durchmesser, 4 m Länge
Füllung: siehe Säulenbedingung b)
Trägergas: 100 ml He/min
Temperatur: 70 bis 150 °C (programmiert)

Nach der Injektion aufheizen ab 70 °C mit 2 °C/min; nach dem CH₂Br₂-Peak aufheizen bis 150 °C mit 4 °C/min.

- d) Trennung der o-, m-, p-Bromtoluole, Brombenzol und Benzylbromid:

Säule: Glas, 3,5 mm innerer Durchmesser, 4 m Länge
Füllung: 4,4'-Azoxydianisol auf Chromosorb W-AW-DMCS
(60 - 80 mesh)
Trägergas: 100 ml He/min
Temperatur: 80 °C

Säule auf 140 °C vorheizen (etwa 15 min), anschließend mit geschlossenem Deckel auf 80 °C abkühlen. Die Abtrennung des Dibrommethans war auf dieser Säule nicht möglich.

e) Trennung der o-, m-, p-Brom- α,α,α -Trifluortoluole und Brombenzol:

Säule: Glas, 3,5 mm innerer Durchmesser, 4 m Länge

Füllung: 6 % Bentone 38; 20 % Siliconöl DC 200 auf Chromosorb W-AW-DMCS (60 - 80 mesh)

Trägergas: 100 ml He/min.

Temperatur: 90 bis 130 °C (programmiert)

Injektion bei 90 °C; nach dem C_6H_5Br -Peak aufheizen bis 130 °C mit 40 °C/min.

f) Trennung der o-, m-, p-Bromanisole und Brombenzol:

Eine Trennung der isomeren Bromanisole und Brombenzol auf einer Säule war nicht möglich. Aus diesem Grunde erfolgte eine gleichzeitige Injektion in zwei Gaschromatographen mit folgenden Säulenbedingungen:

Trennung der o-, m-, p-Bromanisole (der Peak des Brombenzols liegt unter dem des Anisols):

Säule: Glas, 3,5 mm innerer Durchmesser, 4 m Länge

Füllung: siehe Säulenbedingung b)

Trägergas: 100 ml He/min

Temperatur: 130 °C

g) Trennung des Brombenzols und Anisols:

Säule: Glas, 5 mm innerer Durchmesser, 4 m Länge

Füllung: 30 % tetracyanoäthylisiertes Pentaerythrit auf Chromosorb P-AW (60 - 80 mesh)

Trägergas: 100 ml He/min

Temperatur: 140 °C

h) Trennung der o-, m-, p-Bromchlorbenzole, 2-Brom-1,4-dichlorbenzol und Brombenzol

Eine Trennung der isomeren Bromchlorbenzole, 2-Brom-1,4-dichlorbenzol und Brombenzol auf einer Säule war nicht möglich. Aus diesem Grunde erfolgte eine gleichzeitige Injektion in zwei Gaschromatographen mit folgenden Säulenbedingungen:

Trennung der o-, m-, p-Bromchlorbenzole und 2-Brom-1,4-dichlorbenzol (der Peak des Brombenzols liegt unter dem des p-Dichlorbenzols):

Säule: Glas, 3,5 mm innerer Durchmesser, 4 m Länge

Füllung: siehe Säulenbedingung e)

Trägergas: 100 ml He/min

Temperatur: 120 bis 150 °C (programmiert)

Injektion bei 120 °C; nach dem Peak des p-C₆H₄Cl₂ aufheizen bis 150 °C mit 40 °C/min.

i) Trennung des Brombenzols und p-Dichlorbenzols:

Säule: Glas, 5 mm innerer Durchmesser, 4 m Länge

Füllung: siehe Säulenbedingung g)

Trägergas: 100 ml He/min

Temperatur: 140 °C

k) Trennung der o-, m-, p-Fluorjodbenzole und Jodbenzol:

Säule: Glas, 3,5 mm innerer Durchmesser, 4 m Länge

Füllung: siehe Säulenbedingung e)

Trägergas: 100 ml He/min

Temperatur: 135 °C

l) Trennung der o-, m-, p-Chlorjodbenzole und Jodbenzol:

Säule: Glas, 3,5 mm innerer Durchmesser, 4 m Länge

Füllung: siehe Säulenbedingung b)

Trägergas: 100 ml He/min

Temperatur: 140 - 190 °C (programmiert)

Injektion bei 140 °C; nach dem Peak des p-C₆H₅ClJ aufheizen bis 190 °C mit 40 °C/min.

m) Trennung der o-, m-, p-Bromjodbenzole und Jodbenzol:

Säule: Glas, 3,5 mm innerer Durchmesser, 4 m Länge

Füllung: siehe Säulenbedingung b)

Trägergas: 100 ml He/min

Temperatur: 150 - 190 °C (programmiert)

Injektion bei 150 °C; nach dem Peak des p-C₆H₄BrJ aufheizen bis 190 °C mit 40 °C/min.

Eine Zusammenstellung der absoluten und relativen Retentionszeiten der Produkte sowie experimentelle Bedingungen bei der gaschromatographischen Trennung von o-, m- und p-substituierten Brom- und Jodbenzolen mit Bentone 38 zeigt die Tabelle 3 [84]. Dabei muß erwähnt werden, daß bei der Zusammenstellung der Daten für die Tabelle die verwendeten Verbindungen in einem Gemisch von je 0,2 µl Substanz injiziert wurden. Für die tatsächliche Analyse lagen jedoch die eingesetzte aromatische Verbindung und das Lösungsmittel (CCl_4) in einem großen Überschuß vor, so daß die Trennbedingungen (Temperatur, evtl. Temperaturprogramm) in dieser Richtung etwas modifiziert werden mußten.

2.4. Radioaktivitätsmessung und Ausbeutebestimmung

Die Radioaktivität der einzelnen gaschromatographischen Fraktionen, die auf der A-Kohle adsorbiert waren, wurden unmittelbar nach der Trennung abfallend über einen Zeitraum von etwa zwei Stunden in einem NaJ-Bohrlochkristall gemessen. Zur Reinheitsprüfung und Ausbeuteberechnung mußten die ^{80}Br -markierten Produkte zusätzlich in einem GeLi-Halbleiterdetektor über die 665 keV-Linie gemessen werden. Die absoluten radiochemischen Ausbeuten (in % der gesamten radioaktiven Tochteratome, die während der Reaktionszeit gebildet worden sind) wurden mit Hilfe der Gleichungen über das transiente Gleichgewicht $^{80\text{m}}\text{Br}/^{80}\text{Br}$ berechnet, indem die Radioaktivität eines Aliquots der $\text{CH}_3^{80\text{m}}\text{Br}$ -Quelle mit der eines ^{80}Br -markierten Produkts unter identischen Meßbedingungen verglichen wurde [85].

Im einfacheren Fall des ^{125}J ($T = 60 \text{ d}$) waren aufgrund der langen Halbwertszeit keine Zerfallskorrekturen notwendig. Die radiochemischen Ausbeuten konnten dabei durch direkten Vergleich der ^{125}J -Aktivität in den einzelnen Produkten mit der gesamten ^{125}J -Aktivität, die durch Aliquots der organischen und anorganischen Phase erhalten wurde, berechnet werden.

Eine ausführlichere Beschreibung des experimentellen Teils einschließlich der Ausbeuteberechnung für die Brom-Experimente ist an anderer Stelle geschehen [85].

Tabelle 3: Daten für die gaschromatographische Trennung der o-, m-, p-Isomeren
disubstituierter Benzolverbindungen mit Bentone 38 *

Y	X	C ₆ H ₅ Y		C ₆ H ₅ X		Ortho		Meta		Para		Bedingungen	
		t _{net} (min)	r	t _{net} (min)	r	t _{net} (min)	r	t _{net} (min)	r	t _{net} (min)	r	Temp. °C	Eing.-Druck (kp/cm ²)
F	Br	1,57	0,218	9,52	1,320	12,39	1,718	7,21	1,000	5,59	0,775	120	2,67
	J	1,12	0,128	11,31	1,290	14,35	1,636	8,77	1,000	6,92	0,789	140	2,79
Cl	Cl	4,47	0,433	4,47	0,433	17,89	1,734	10,32	1,000	7,74	0,750	130	2,73
	Br	2,56	0,294	4,27	0,490	14,15	1,623	8,72	1,000	6,64	0,761	150	2,85
	J	2,56	0,147	8,04	0,461	28,09	1,610	17,45	1,000	13,08	0,750	150	2,85
Br	Br	4,27	0,274	4,27	0,274	25,51	1,638	15,57	1,000	11,47	0,737	150	2,85
	J	3,70	0,157	6,65	0,282	37,45	1,588	23,58	1,000	17,17	0,728	160	2,91
	CF ₃	7,91	1,280	1,76	0,285	14,42	2,333	6,18	1,000	4,56	0,738	130	2,73

* Bentone 38: Mit Dimethyldioctadecylammoniumchlorid behandelter hochgereinigter
Montmorillonit $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4 \text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O} + n \text{H}_2\text{O}$ bzw. $\text{Al}_2(\text{OH})_2[\text{Si}_4\text{O}_{10}]$
(bei 150 °C getrocknet); Korngröße 75 µ (95 %), für die Gaschroma-
tographie

3. ERGEBNISSE

3.1. Moderatoreffekt im System ^{80}Br -Fluorbenzol

Um Aussagen über die Natur der reagierenden Brom-Spezies machen zu können, sollte die Abhängigkeit der absoluten radiochemischen Ausbeuten der organischen Produkte und der Isomerenverteilung eines bromierten Aromaten von der Konzentration eines chemisch inerten Gases (Argon) festgestellt werden. Dabei hat der Zusatz des Edelgases zwei Funktionen: Moderierung der kinetischen Energien der ^{80}Br -Tochterionen durch nichtreaktive Stöße (in Gegenwart von 95 Mol% Ar erfolgen im Mittel 19 Stöße des ^{80}Br -Tochteratoms, ehe es auf ein organisches Substratmolekül trifft) und Ladungsneutralisation des $^{80}\text{Br}^{n+}$ zum $^{80}\text{Br}^+$ (Br: Erstes Ionisierungspotential 11,84 eV, zweites Ionisierungspotential 19,40 eV; Ar: Erstes Ionisierungspotential 15,755 eV). Darüber hinaus sollten sich durch die Verdünnung mit einem Edelgas mögliche Beziehungen zwischen kinetischer und thermodynamischer Produktkontrolle aufzeigen lassen, die unter der Annahme intermediärer Isomerisierungsreaktionen kinetisch untersucht wurden. Hierzu wurde das System $\text{C}_6\text{H}_5\text{F}/\text{CH}_3^*\text{Br}/\text{Ar}$ bei konstantem Gesamtdruck von 120 Torr und bei Raumtemperatur (23 °C) gewählt. Das Ergebnis dieser Moderatorexperimente zeigt die Abb. 4, die die absoluten radiochemischen Ausbeuten der ^{80}Br -für-H Substitutionsprodukte als Funktion der Ar-Konzentration darstellt. Darüber hinaus findet auch eine ^{80}Br -für-F Substitution statt, deren Ausbeuteverlauf in Form des Produkts $\text{C}_6\text{H}_5^{80}\text{Br}$ ebenfalls in der Abbildung gezeigt wird. Diese Experimente wurden bereits im Rahmen der Diplomarbeit ausgeführt [85] und sollten in diesem Zusammenhang im Hinblick auf eine Kinetik der Isomerisierung untersucht werden.

Man sieht, daß die Experimente keine Ähnlichkeit mit klassischen Moderatorkurven zeigen, wie sie in entsprechenden aliphatischen Systemen erhalten wurden [52 - 57, 86 - 88], und daß sich die Produktausbeuten über den gesamten Konzentrationsbereich nicht wesentlich ändern. Bis zu 50 Mol% Argon steigen die Kurven infolge zunehmender Moderierung und Ladungsaustausch der ^{80}Br -Spezies langsam an. Oberhalb von 50 Mol% Argon erfolgt eine

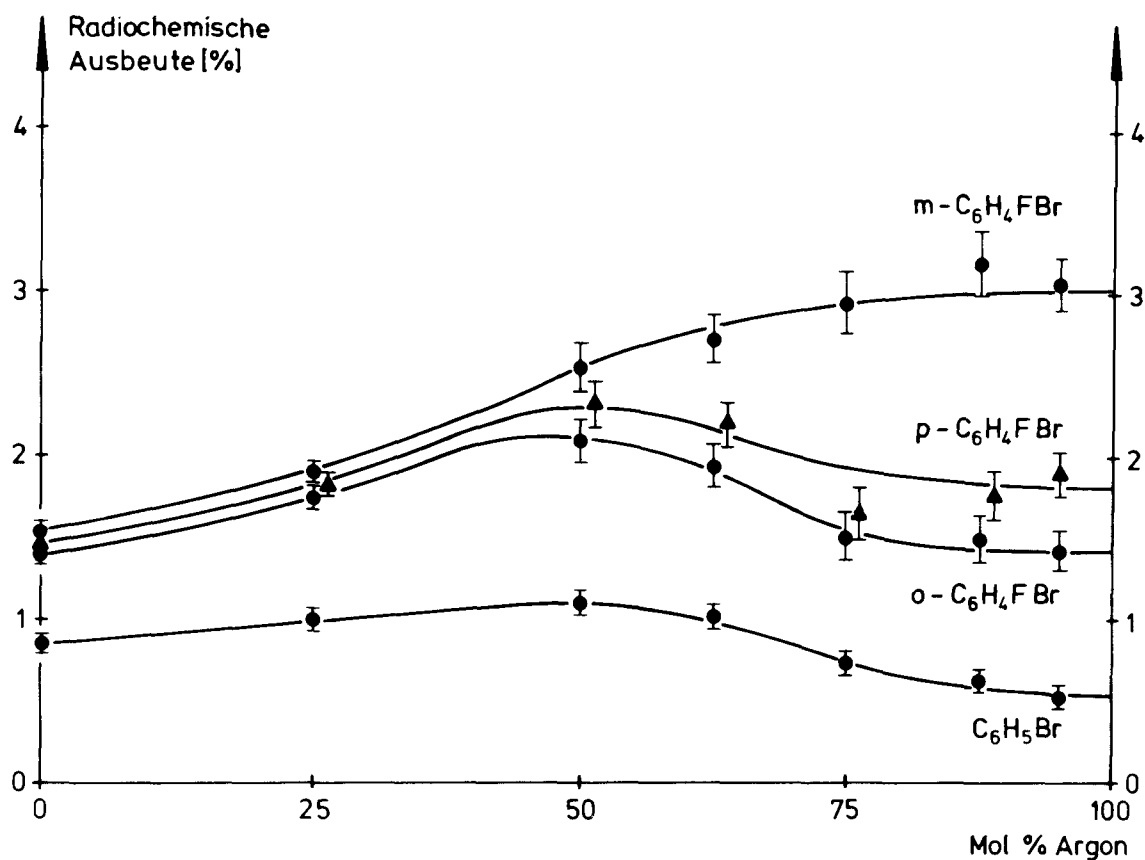


Abb. 4: Moderatoreffekt auf die radiochemischen Ausbeuten der ^{80}Br -für-H und ^{80}Br -für-F Substitution im System Fluorbenzol nach dem $^{80\text{m}}\text{Br}$ -Isomerenübergang in $\text{CH}_3^{80\text{m}}\text{Br}$ ($\text{C}_6\text{H}_5\text{F} : \text{CH}_3^*\text{Br} = 1 : 1$, Gesamtdruck: 120 Torr, Reaktionstemperatur: 23 °C)

Aufspaltung der Isomeren in der Weise, daß die ortho- und para-Verbindungen abfallen und das meta-Produkt ansteigt. Ähnliche Ergebnisse liefern die Untersuchungen von ortho- und para-Xylolen in stark sauren Medien (HF/SbF_5), die sich in die entsprechende meta-Verbindung umlagern [89, 90] sowie die Friedel-Crafts-Isomerisierung von Bromfluorbenzolen in der flüssigen Phase. Dabei erfolgte unter der katalytischen Wirkung von $\text{AlBr}_3/\text{H}_2\text{O}$ nach genügend langer Reaktionszeit ein Gleichgewicht zwischen den drei isomeren Bromfluorbenzolen unabhängig von der jeweiligen Ausgangsverbindung (5 % ortho, 63 % meta und 32 % para) [91].

3.2. Konkurrenzexperimente im System $^{80}\text{Br}-\text{C}_6\text{H}_5\text{X}$

Die relativen Reaktivitäten der nukleogenen Bromierung einiger aromatischer monosubstituierter Verbindungen wurden durch Vergleich der Einzelsysteme mit den entsprechenden Konkurrenzsystemen ermittelt. Tabelle 4 gibt einen Überblick über die absoluten radiochemischen Ausbeuten der organischen Produkte in den Systemen $\text{C}_6\text{H}_5\text{F}$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CF}_3$ und $\text{C}_6\text{H}_5\text{OCH}_3$. Die Berechnung der partiellen Geschwindigkeitskonstanten geschah auf folgende Weise: Da neben der H-Substitution, die zu den ortho-, meta- und para-Produkten führt, auch eine Substitution der funktionellen Gruppe erfolgt, mußten die Ausbeuten der X-Substitution in Einzelexperimenten ermittelt werden. Betrachtet man den Reaktionsweg der X-Substitution, so sollte die radiochemische Ausbeute des Brombenzols ($\text{A}_{\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}}$) unter gegebenen Reaktionsbedingungen im Einzelexperiment das Produkt aus der Reaktionswahrscheinlichkeit k_1 und der Konzentration des substituierten Aromaten ($c_{\text{C}_6\text{H}_5\text{X}}$) sein, die somit auch die Stoßzahl der Moleküle festlegt:

$$\text{A}_{\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}} = k_1 \cdot c_{\text{C}_6\text{H}_5\text{X}} \quad (43)$$

In einem Konkurrenzexperiment mit einer üblicherweise verwendeten Äquimolekularen Mischung aus $\text{C}_6\text{H}_5\text{X}$ und C_6H_6 sollte die Ausbeute der Substitution von X um die Hälfte reduziert werden (A'), da die Stoßzahl der Br^+ -Ionen mit den Substratmolekülen $\text{C}_6\text{H}_5\text{X}$ nur halb so groß wird. Gleichzeitig bildet sich ein bestimmter Anteil Brombenzol ($\text{A}''_{\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}}$), der aus der H-Substitution des Benzols stammt:

$$\text{A}'_{\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}} = 1/2 k_1 \cdot c_{\text{C}_6\text{H}_5\text{X}} \quad (44)$$

$$\text{A}''_{\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}} = k_2 \cdot c_{\text{C}_6\text{H}_6} \quad (45)$$

Tabelle 4: Vergleich der radiochemischen Ausbeuten an ^{80}Br -markierten organischen Produkten als Folge des $^{80\text{m}}\text{Br}$ -Isomerenüberganges in Einzel-* und Konkurrenzsystemen**

Absolute Radiochemische Ausbeute [%] ***

System Produkt	$\text{C}_6\text{H}_5\text{F}$		$\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$		$\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$		$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$		$\text{C}_6\text{H}_5\text{CF}_3$		$\text{C}_6\text{H}_5\text{OCH}_3$	
	Einzel-system	Konkur-renzsystem	Einzel-system	Konkur-renzsystem	Einzel-system	Konkur-renzsystem	Einzel-system	Konkur-renzsystem	Einzel-system	Konkur-renzsystem	Einzel-system	Konkur-renzsystem
o- $\text{C}_6\text{H}_4\text{BrX}$	1,02	0,62	0,84	0,49	0,36	0,39	1,90	1,40	0,08	?	1,48	0,90
m- $\text{C}_6\text{H}_4\text{BrX}$	1,10	0,95	0,79	0,49	0,27	0,32	1,45	0,86	0,69	0,34	0,63	0,41
p- $\text{C}_6\text{H}_4\text{BrX}$	1,11	0,46	0,85	0,38	0,28	0,31	1,19	0,84	0,26	0,17	2,97	1,49
$\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$	0,43	2,10	2,16	3,59	18,06	11,02	1,25	3,14	0,05	2,53	1,17	1,82

* Einzelsystem: 19 Torr $\text{C}_6\text{H}_5\text{X}$, 19 Torr CH_3^*Br , 722 Torr Ar; 70°C ,

** Konkurrenzsystem: 9,5 Torr $\text{C}_6\text{H}_5\text{X}$, 9,5 Torr C_6H_6 , 19 Torr CH_3^*Br , 722 Torr Ar; 70°C ,

*** Experimentelle Fehler: $\pm 10\%$

Für eine Vielzahl Substrate C_6H_5X , die im Einzelexperiment eine bestimmte Ausbeute ^{80}Br -markiertes Brombenzol nach Substitution der funktionellen Gruppe X liefern, sollte somit im entsprechenden Konkurrenzsystem ($C_6H_5X : C_6H_6 = 1 : 1$) die Ausbeute des $C_6H_5^{80}Br$ um die Hälfte kleiner sein, vorausgesetzt, daß sekundäre Effekte nicht vorhanden sind. Der Differenzbetrag

$$A_{C_6H_5Br}^{total} - A'_{C_6H_5Br} = A''_{C_6H_5Br} \quad (46)$$

der somit den Anteil der Br-für-H Substitution am Benzol angibt, wurde zur Berechnung der "partiellen Geschwindigkeitskonstanten" des Benzols verwendet.

Die Berechnung der $\log(k/k_o)$ -Werte erfolgte durch Vergleich der "partiellen Geschwindigkeitskonstanten" an einer meta- oder para-Position des substituierten Aromaten mit dem Wert einer Position des Benzols:

$$\begin{aligned} k_p &\hat{=} \text{Ausbeute } p\text{-}C_6H_4XBr \text{ (Konkurrenzsyst.)} \\ k_m &\hat{=} \text{Ausbeute } m\text{-}C_6H_4XBr / 2 \text{ (Konkurrenzsyst.)} \\ k_o &\hat{=} \text{Ausbeute } A''_{C_6H_5Br} / 6 \text{ (Konkurrenzsyst.)} \end{aligned}$$

Daher gilt:

$$p_f = k_p/k_o = \frac{(\text{Ausbeute } p\text{-}C_6H_4XBr) \cdot 6}{A''_{C_6H_5Br}} \quad (47)$$

$$m_f = k_m/k_o = \frac{(\text{Ausbeute } m\text{-}C_6H_4XBr) \cdot 3}{A''_{C_6H_5Br}} \quad (48)$$

Diese Ausbeutequotienten sind nicht notwendigerweise identisch mit den Quotienten der Geschwindigkeitskonstanten, da - wie das Produktspektrum und auch die kleinen Ausbeuten der interessierenden aromatischen Produkte zeigen - offensichtlich eine Reihe von unbekannten konkurrierenden Reaktionen ablaufen.

Dennoch scheint es vernünftig, eine relative Reaktivitätsbeziehung in der beschriebenen Form anzuwenden, da es möglich ist, durch Vergleich der korrespondierenden Systeme (Einzel- und Konkurrenzsysteme) solche Prozesse rechnerisch zu eliminieren, die mit der Produktbildung der isomeren Verbindungen und des Brombenzols konkurrieren.

3.3. Intramolekulare Isomerisierung im System ^{80}Br -p-Dichlorbenzol

Intramolekulare Konkurrenzexperimente wurden ebenfalls im Rahmen der Diplomarbeit [85] im System $\text{p-C}_6\text{H}_4\text{F}_2$ durchgeführt. Da die Produkte, die durch Br-für-H und Br-für-F Substitution in diesem Molekül entstehen, sich infolge geringer Siedepunktsdifferenzen gaschromatographisch nur schlecht trennen lassen, wurden in dieser Arbeit die disubstituierte Chlorverbindung gewählt. Die Ergebnisse dieser Experimente zeigt die Tabelle 5. Man sieht, daß das Hauptprodukt durch Substitution eines Cl-Atoms in der ursprünglichen Position entsteht und so p-Bromchlorbenzol liefert. Mit kleineren, aber gleich großen Ausbeuten folgen dann o- und m-Bromchlorbenzol. Die Ausbeute der Br-für-H Substitution, die zum 2-Brom-1,4-dichlorbenzol führt, liegt in der Größenordnung der Verbindung $\text{p-C}_6\text{H}_4\text{BrCl}$.

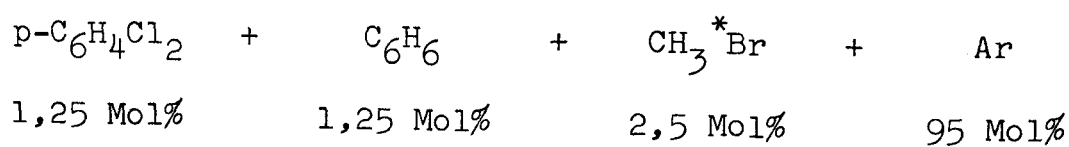
Im Hinblick auf die Untersuchung additiver Substituenteneinflüsse in polysubstituierten Benzolverbindungen wurde das Experiment als Konkurrenzexperiment in Gegenwart einer gleich großen Konzentration Benzol durchgeführt. Dabei entstand gleichzeitig als Folge der Br-für-H Substitution am Benzol ^{80}Br -markiertes Brombenzol, das mit einer wesentlich größeren Ausbeute gebildet wurde.

Tabelle 5: Isomerenverteilung und absolute radiochemische Ausbeuten* der Br-Substitutionsprodukte im System p-Dichlorbenzol/Benzol nach dem ^{80m}Br -Isomerenübergang in $\text{CH}_3^{80m}\text{Br}$

Isomerenverteilung nach Br-für-Cl Substitution	Absolute radiochemische Ausbeuten der Br-für-Cl und Br-für-H Substitution
	$\text{o-C}_6\text{H}_4\text{BrCl}$: 0,11 % $\text{m-C}_6\text{H}_4\text{BrCl}$: 0,11 % $\text{p-C}_6\text{H}_4\text{BrCl}$: 0,35 % 2-Brom-1,4-dichlorbenzol: 0,33 % $\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$: 2,46 %

* (in % der entstehenden ^{80}Br -Atome)

Versuchsbedingungen:



Gesamtdruck : 760 Torr (bei Reaktionstemperatur)
Reaktionszeit : 30 min
Reaktionstemperatur: 70 °C

3.4. Moderator- und Druckeffekt im System ^{125}J -Fluorbenzol

Wie bereits im Abschnitt 1.4. ausgeführt, bietet der Elektreneinfang-Zerfall des ^{125}Xe eine weitere Möglichkeit, elektrophile Spezies in der Gasphase zu erzeugen. Mit Hilfe von Moderator- und Druckexperimenten sollten die Ergebnisse einer auf diese Weise durchführbaren Jodierung mit den entsprechenden Reaktionen der Gasphasenbromierung verglichen werden.

In der Abbildung 5 sind die absoluten Ausbeuten der einzelnen J-für-H und J-für-F Substitutionsprodukte und die gesamte organische Ausbeute im System $\text{C}_6\text{H}_5\text{F}/^{125}\text{Xe}/\text{Xe}$ als Funktion der Moderatorkonzentration aufgetragen. Der Gesamtdruck betrug 60 Torr

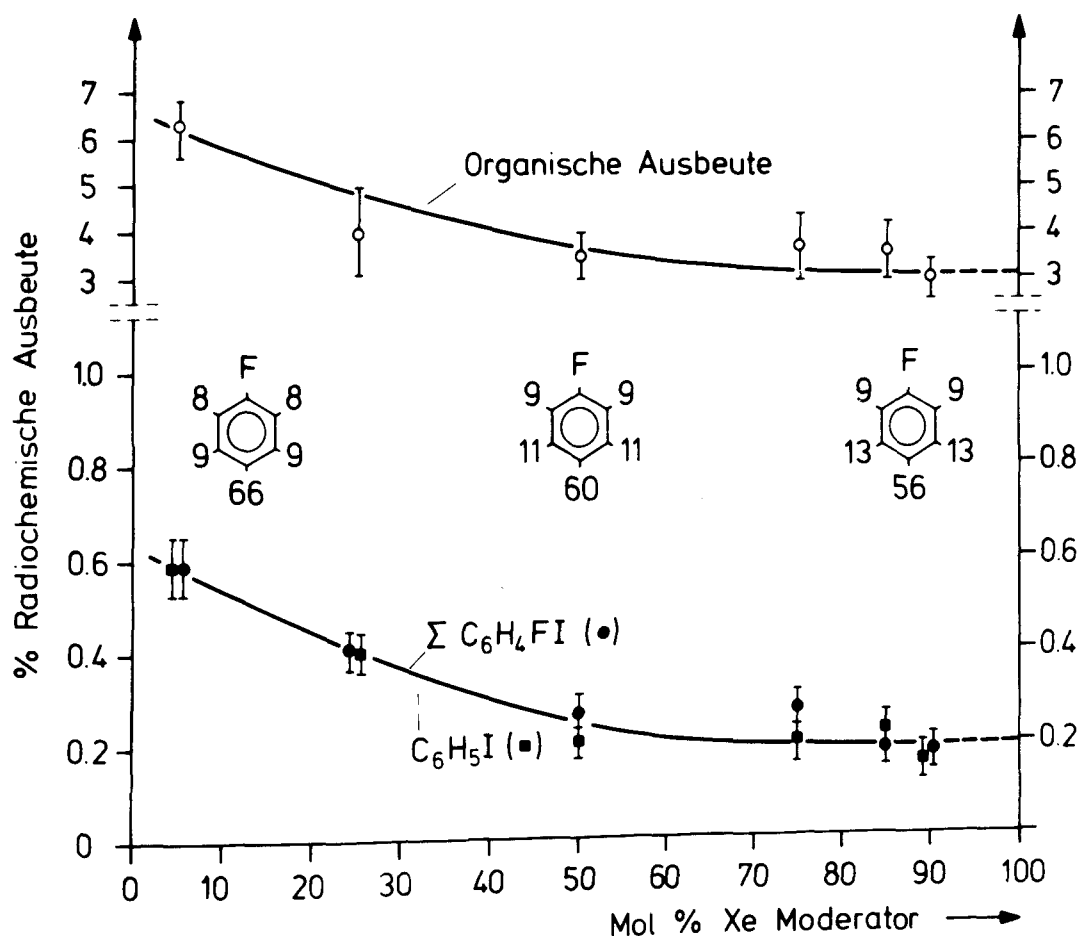


Abb. 5: Moderatoreffekt auf die radiochemischen Ausbeuten der ^{125}J -für-H und ^{125}J -für-F Substitution und die gesamte organische Ausbeute im System Fluorbenzol nach dem $^{125}\text{Xe}(\text{EC})^{125}\text{J}$ -Prozeß (Gesamtdruck: 60 Torr, Reaktionstemperatur: 23 °C)

bei 23 °C. Ebenfalls ist die Isomerenverteilung der ortho-, meta- und para-Produkte für die Konzentrationen 10, 50 und 90 Mol% Xenon abgebildet. Man erkennt, daß die J-für-H und die J-für-F Substitutionsprodukte den gleichen Trend zeigen: Mit zunehmender Moderatorkonzentration sinken ihre Ausbeuten kontinuierlich bis etwa 50 Mol%, um im letzten Teil auf eine fast konstante Ausbeute von 0,2 % abzufallen. Dabei sind die

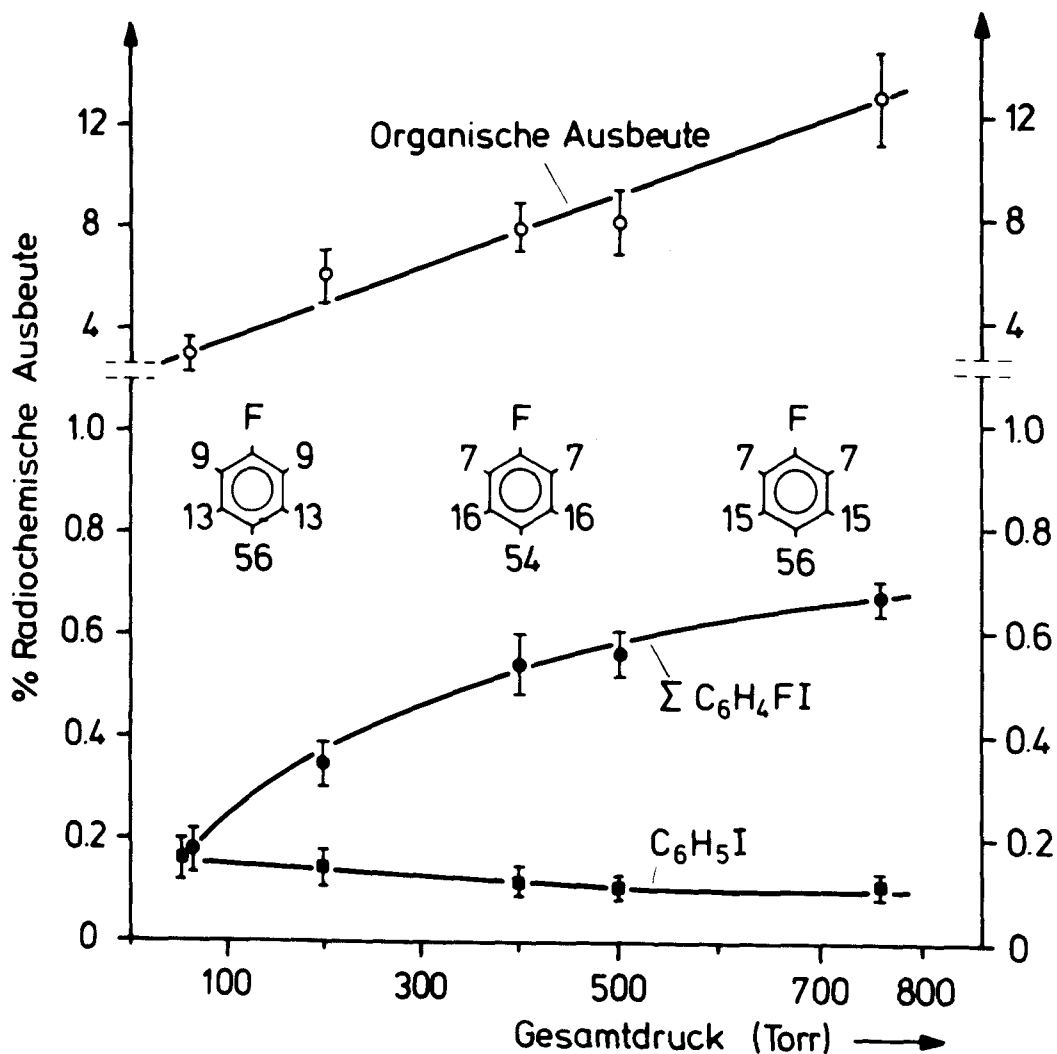


Abb. 6: Druckeffekt auf die radiochemischen Ausbeuten der ^{125}J -für-H und ^{125}J -für-F Substitution und die gesamte organische Ausbeute im System Fluorbenzol nach dem $^{125}Xe(EC)^{125}J$ -Prozeß (Gesamtdruck: 60 bis 760 Torr, Reaktionstemperatur: 23 °C)

absoluten Ausbeuten beträchtlich kleiner als die entsprechenden ^{80}Br -markierten Produkte, und die Isomerenverteilung ist fast unabhängig von der Moderatorkonzentration. Die gesamte organische Ausbeute fällt von etwa 7 % im unmoderierten System auf 3 % bei hoher Moderierung ab.

Die Druckabhängigkeit der organischen Produkte im hochmoderierten System (90 Mol% Xe) $\text{C}_6\text{H}_5\text{F}/^{125}\text{Xe}/\text{Xe}$ zeigt die Abbildung 6 für den Bereich von 60 - 760 Torr bei 23 °C. Mit Ausnahme von $\text{C}_6\text{H}_5\text{J}$, dessen Ausbeute praktisch konstant bleibt, steigen die Produktausbeuten wie auch die gesamte organische Ausbeute mit zunehmendem Druck an. Im Unterschied zur Gasphasenbromierung [85] bleibt dabei die ortho-, meta- und para-Isomerenverteilung unverändert.

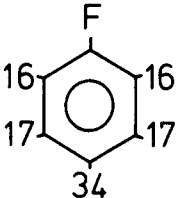
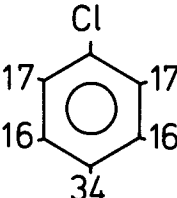
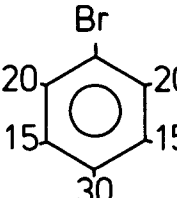
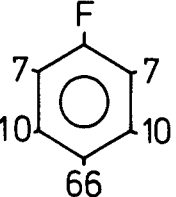
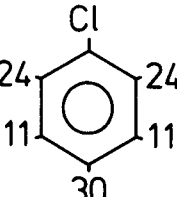
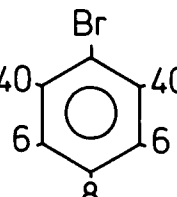
3.5. Gasphasenjodierung der Halogenbenzole

Die intramolekulare Reaktivität der elektrophilen Jodierung durch $^{125}\text{J}^+$ als Folge des $^{125}\text{Xe}(\text{EC})^{125}\text{J}$ -Prozesses in der Gasphase wurde in der Serie Fluor-, Chlor- und Brombenzol ermittelt. Ihre Isomerenverteilungen und das Verhältnis (ΣH -Substitution) : (X -Substitution) sind in Tabelle 6 abgebildet und wurden mit den entsprechenden Werten der Gasphasenbromierung (berechnet aus Tabelle 4) verglichen.

Die Ergebnisse lassen sich folgendermaßen zusammenfassen:

- a) Sowohl für die Bromierung als auch für die Jodierung steigen die Ausbeuten der X-Substitution in der Reihenfolge $\text{F} < \text{Cl} < \text{Br}$.
- b) Bei der H-Substitution nehmen die relativen Ausbeuten der ortho-substituierten Verbindung in der gleichen Weise zu, wobei der Effekt bei der Jodierung wesentlich deutlicher ist.
- c) Die intramolekulare Selektivität der H-Substitution ist wesentlich größer bei der Jodierung als bei der Bromierung.

Tabelle 6: Vergleich der Gasphasenbromierung^a und
-jodierung^b der Halogenbenzole

Br ⁺ aus ^{80m} Br(IT) ⁸⁰ Br			
			
$\frac{\Sigma \text{H-Subst.}}{\text{X-Subst.}}$	7.5	1.2	0.05
I ⁺ aus ¹²⁵ Xe(EC) ¹²⁵ I			
			
$\frac{\Sigma \text{H-Subst.}}{\text{X-Subst.}}$	4.5	1.1	0.5

Versuchsbedingungen:

- a) 2,5 Mol% C₆H₅X; 2,5 Mol% ^{80m}Br-markiertes CH₃Br; 95 Mol% Ar;
Reaktionstemperatur: 70 °C, Reaktionszeit: 30 min, experi-
menteller Fehler: ± 10 %
- b) 2,5 Mol% C₆H₅X; 0,5 Mol% ¹²⁵Xe-markiertes Xe, 97 Mol% Xe;
Reaktionstemperatur: 70 °C; Reaktionszeit: 5 Tage, experi-
menteller Fehler: ± 20 %

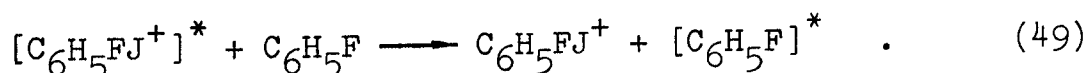
4. DISKUSSION

4.1. Moderator- und Druckeffekt im System ^{125}J -Fluorbenzol

Da die Kinetik der Gasphasenbromierung und deren Grundlagen einen großen Teil der Diskussion beanspruchen werden, sollen an dieser Stelle zuerst die Ergebnisse der Gasphasenjodierung behandelt werden. Der Moderatoreffekt auf die radiochemischen Ausbeuten der ^{125}J -für-H und ^{125}J -für-F Substitution und die gesamte organische Ausbeute im System Fluorbenzol nach dem $^{125}\text{Xe}(\text{EC})^{125}\text{J}$ -Prozeß wurden bereits in Abschnitt 3.4. erwähnt (s. Abb. 5).

Das Absinken der Produktausbeuten von $\sum \text{C}_6\text{H}_4\text{FJ}$ und $\text{C}_6\text{H}_5\text{J}$ läßt sich erklären

- a) durch abnehmende Stoßstabilisierung des angeregten intermediären Arenonium-Ions gemäß der Reaktion



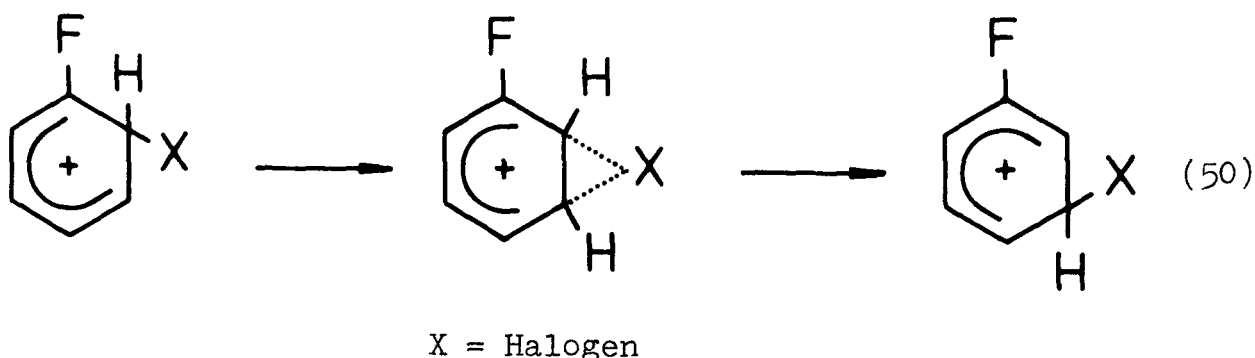
Dabei ist das aromatische Substratmolekül ein für die Stabilisierung besser geeigneter Stoßpartner als das Edelgas-Atom, da es die Anregungsenergie auf dessen Schwingungsfreiheitsgrade verteilen kann.

- b) durch Abnahme der Protonenübertragungsreaktion des Arenonium-Ions mit einem Substratmolekül, die zum stabilen ^{125}J -markierten Produkt führt. Auf diese Weise verlängert sich die Lebensdauer des angeregten Arenonium-Ions, das entweder zerfällt oder an die Kolbenwand gelangt.

Auch die gesamte organische Ausbeute nimmt mit steigender Moderierung ab. Darin eingeschlossen sind auch unidentifizierte höhersiedende organische Verbindungen, die nicht von der Säule eluiert werden konnten. Diese Produkte entstehen wahrscheinlich durch weitere Reaktionen der jodierten aromatischen Zwischenstufe $[\text{ArH}^{125}\text{J}]^+$, die u.a. auch zu polymeren Verbindungen führen. Mit zunehmender Moderatorkonzentration werden

diese Komplexe die Kolbenwand erreichen, bevor sie auf ein Substratmolekül treffen. Die hohe anorganische Ausbeute (100 %-organische Ausbeute), die die Wandaktivität einschließt, wird sich aus Anteilen unreaktierten Jods und Abstraktions- und Zerfallsprodukten (HJ, FJ) zusammensetzen.

Vergleicht man die Moderatorkurven in den beiden Systemen $^{80m}\text{Br}(\text{IT})^{80}\text{Br}/\text{C}_6\text{H}_5\text{F}$ und $^{125}\text{Xe}(\text{EC})^{125}\text{J}/\text{C}_6\text{H}_5\text{F}$, so läßt sich bei der Gasphasenjodierung das vollständige Fehlen einer intramolekularen Isomerisierung feststellen, wie sie mit zunehmender Moderierung bei der Gasphasenbromierung beobachtet wurde. Dieses Ergebnis kann erwartet werden, wenn man für die Umlagerung die relative Größe des Halogens in Betracht zieht. Nimmt man nämlich an, daß im Übergangszustand der Isomerisierung die Struktur einer X-überbrückten Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindung entsteht,



so läßt sich aus analogen Betrachtungen bei der aliphatischen Halogenierung von Doppelbindungen, bei der die Bromierung gegenüber einer Jodierung begünstigt wird, schließen, daß eine Brom-überbrückte Struktur aus sterischen und elektronischen Gründen vermutlich bevorzugt ist.

Halogen-überbrückte Zwischenstufen wurden auch bei der katalysierten Isomerisierung von Dihalogenbenzolen sowie bei intramolekularen Wanderungen der Methylgruppe oder des Halogens in den entsprechenden Halogentoluolen beobachtet [91-94]. Interessanterweise ist ein ringgebundener Fluor-Substituent nicht in der Lage, sich unter den Bedingungen zu verschieben, bei denen eine Isomerisierung der Chlor- oder Bromverbindung stattfindet. Anscheinend muß das Halogen bei der Überbrückung einen

Teil der positiven Ladung übernehmen, was im Falle des Fluors energetisch ungünstig ist.

Das Ergebnis ist ebenfalls in Übereinstimmung mit der Annahme einer wesentlich größeren intramolekularen Selektivität der Jodierung. Neben der geringeren Reaktivität des J^+ ($\Delta H^\circ = 267 \text{ kcal/Mol}$) gegenüber Br^+ ($\Delta H^\circ = 300 \text{ kcal/Mol}$), die primär eine größere Selektivität bewirkt, scheint die Hauptursache für diese jedoch das vollständige Fehlen einer Isomerisierung zu sein. Es ist daher mit großer Sicherheit anzunehmen, daß die erhaltene Isomerenverteilung tatsächlich den primären Angriff des Elektrophils an einem C-Atom widerspiegelt, wodurch eine Selektivität beobachtet wird, die mit der Alkylierung durch das tert.-Butyl-Ion in der Gasphase [28] vergleichbar ist.

Die unveränderte Isomerenverteilung über den gesamten Konzentrationsbereich zeigt gleichzeitig an, daß sich die Natur der substituierenden Spezies (Ladungs- und Energiezustand), die tatsächlich zur Reaktion gelangen, nicht wesentlich ändern sollte.

Weitere Aufschlüsse über die Reaktionen positiver Jod-Atome ergaben die Druckexperimente, die in Abbildung 6 zusammengefaßt sind. Wiederum zeigt sich im Gegensatz zu den entsprechenden Brom-Experimenten eine praktisch unveränderte ortho-, meta-, para-Isomerenverteilung über den gesamten Druckbereich von 60 - 760 Torr. Dieses Ergebnis steht in Übereinstimmung mit dem bereits diskutierten Fehlen von Isomerisierungseffekten der angeregten intermediären Arenonium-Ionen. Die unterschiedliche Druckabhängigkeit der J-für-H und der J-für-F Substitution (Vergrößerung der Produktausbeuten von o-, m-, p- C_6H_4FJ mit zunehmendem Gesamtdruck und nahezu konstante Ausbeute von C_6H_5J) läßt sich unter energetischer Betrachtung der beiden konkurrierenden Reaktionen interpretieren. Infolge der Exothermizität der primären Ion-Molekülreaktion bleibt das gebildete Arenonium-Ion in einem angeregten Zustand zurück. Wie die geringen radiochemischen Ausbeuten der interessierenden organischen Produkte zeigen, muß demnach der größte Teil der angeregten Molekül-Ionen zerfallen und/oder unter Bildung

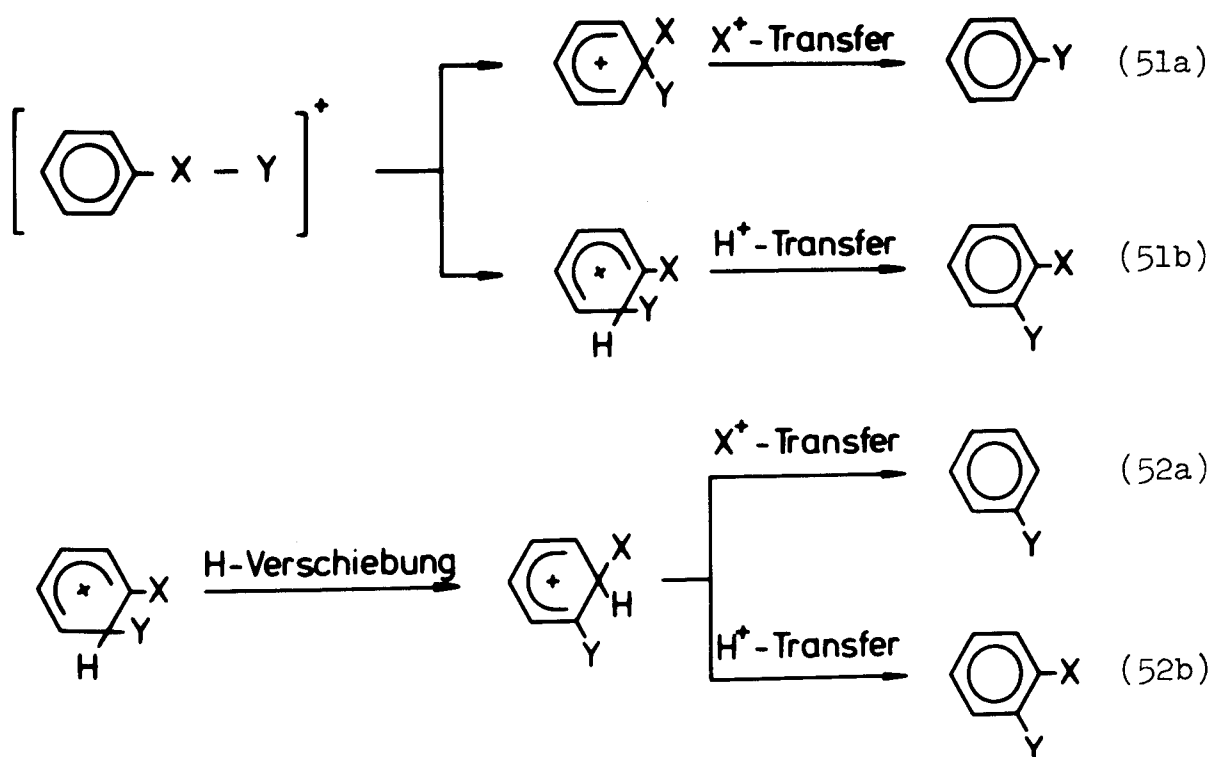
höhermolekularer Verbindungen weiterreagieren. Mit zunehmendem Gesamtdruck erfolgt jedoch eine mehr oder weniger wirksame Stoßstabilisierung der Komplexe in der Form, daß ihre Anregungsenergie durch Stöße auf den Stoßpartner übertragen wird. Auf diese Weise vergrößert sich die Zahl der stabilisierten Arenonium-Ionen mit zunehmendem Druck und führt zu einem Anstieg der Produktausbeuten. Diese Beeinflussung der Ausbeuten geschieht jedoch nur bei der J-für-H Substitution, deren letzter Schritt in Form einer Protonenübertragungsreaktion mit geringer Aktivierungsenergie erfolgt. Die J-für-F Substitution dagegen ist ein energetisch viel ungünstigerer Prozeß, der nur möglich wird unter Ausnutzung der im Arenonium-Ion verbleibenden Anregungsenergie.

4.2. Vergleich der Gasphasenbromierung und -jodierung der Halogenbenzole

Die Isomerenverteilung, die durch Br-für-H Substitution erhalten wird, gibt zweifellos nicht die primäre Verteilung nach Angriff des Br^+ am aromatischen Ring an. Daß die primäre Reaktion durch schnelle nachfolgende Isomerisierungen nicht mehr erkennbar ist und von den Systembedingungen und damit von der unmittelbaren Umgebung der angeregten Arenonium-Ionen abhängig ist, zeigen die Moderator- und Druckexperimente im System $\text{C}_6\text{H}_5\text{F}/\text{CH}_3^*\text{Br}/\text{Ar}$ (s. Abschnitt 3.1. und [85]) in anschaulicher Weise. Anders liegen die Verhältnisse bei der J-für-H Substitution. Geht man im Falle der Gasphasenjodierung von einer vollständig fehlenden Isomerisierung des intermediären Jod-Arenonium-Ions aus, wie sowohl durch Moderator- als auch durch Druckexperimente nachgewiesen wurde, so muß die erhaltene Isomerenverteilung der Produkte die ortho-, meta-, para-Verteilung des Primärangriffs widerspiegeln. Der sprunghafte Anstieg der relativen Ausbeute des ortho-Isomeren bei der J-für-H Substitution in der Reihe Fluorbenzol, Chlorbenzol, Brombenzol kann jedoch nicht allein durch klassische induktive Effekte (Zunahme der Elektronendichte an der ortho-Position infolge abnehmender Elektronegativität der Halogene in der Reihenfolge $\text{F} > \text{Cl} > \text{Br}$) erklärt werden. Halogenbenzole haben die Fähigkeit, sowohl als π -Basen

als auch als n-Basen zu reagieren. Dieses konnte von verschiedenen Autoren durch Experimente mit entsprechenden Verbindungen wie z.B. C_6H_5Cl , C_6H_5Br und C_6H_5J nachgewiesen werden, wobei das freie Elektronenpaar des Halogens vermutlich als n-Donor gegenüber einer genügend starken Lewis-Säure wirkte [95-101]. Mit zunehmender Elektronendichte-Verteilung des Halogen-Substituenten wird daher das Elektrophil in zwei miteinander konkurrierenden Reaktionen bevorzugt das Halogen und in geringerem Ausmaß das π -Elektronensystem des Aromaten angreifen. Elektrophile Reaktionen an Halogen-Substituenten in aliphatischen und aromatischen Verbindungen wurden von Olah und de Member [102] und Olah und Melby [103] durchgeführt und die Bildung von Dialkyl- oder Alkylarylhalonium-Ionen nachgewiesen.

Nach dem Angriff am Halogensubstituenten sollten prinzipiell zwei Prozesse ablaufen können:



- a) Das Elektrophil kann entweder zu dem substituierten C-Atom (Gl. 51 a) oder, mit größerer Wahrscheinlichkeit, zum nächsten C-Atom in ortho-Position übertragen werden (Gl. 51b). X^+ - und H^+ -Transfer auf ein inaktives Substratmolekül führen dann jeweils zum X- oder H-substituierten Produkt.

- b) Zusätzlich kann eine intramolekulare 1,2-Protonenverschiebung erfolgen, die eine sehr geringe Aktivierungsenergie besitzt und sehr schnell verläuft. Auch hier konkurriert die X^+ -Übertragung (Gl. 52 a) mit der H^+ -Übertragung (Gl. 52b) und führt so entweder zur X-Substitution oder zum ortho-substituierten Produkt. Radioaktives Y^+ wird natürlich ebenfalls übertragen. Dieser Prozeß kann jedoch nicht beobachtet werden, da das verbleibende monosubstituierte Produkt inaktiv und in Anbetracht der praktisch gewichtslosen Mengen nicht nachweisbar ist.

Das hypothetische Reaktionsschema (Gl. 51, 52) ist in Übereinstimmung mit den Ergebnissen: Da sowohl der Angriff am Halogen und damit auch die nachfolgende X^+ -Übertragung in der Reihenfolge Fluorbenzol < Chlorbenzol < Brombenzol zunehmen, beobachtet man für den Ersatz des Halogen-Substituenten sowie für den Ersatz des Wasserstoffs in der ortho-Position denselben Trend (vgl. Tabelle 6).

4.3. Intramolekulare 1,2-Isomerisierung im System ^{80}Br -Fluorbenzol

Die Verdünnung des Systems $\text{CH}_3^*\text{Br}/\text{C}_6\text{H}_5\text{F}$ mit einem inerten Moderator bietet u.a. auch die Möglichkeit, die effektive Lebensdauer des intermediären Arenonium-Ions zu verlängern, da die Stoßzahl mit dem als Lewis-Base fungierenden Aromatmolekül herabgesetzt wird. Auf diese Weise wird dem Arenonium-Ion Gelegenheit zur Isomerisierung gegeben, deren Ausmaß von der Konzentration des inerten Gases abhängt und deren Grenzwert thermodynamisch kontrolliert ist.

Aufgrund der vorliegenden Ergebnisse der Moderatorexperimente im System $\text{CH}_3^*\text{Br}/\text{C}_6\text{H}_5\text{F}/\text{Ar}$ soll deshalb im folgenden der Versuch unternommen werden, eine Kinetik der intramolekularen Br-Isomerisierung zu erhalten. Betrachtet man die Abbildung 4 (s. Abschnitt 3.1.), die die Abhängigkeit der Isomerenverteilung von der Moderatorkonzentration beschreibt, so lassen sich zwei wichtige Beobachtungen zusammenfassen:

- a) Die Aufspaltung der ortho-, meta- und para-Produktausbeuten bei der Br-für-H Substitution beginnt ab etwa 50 Mol% Argon.
- b) Die Summe der isomeren Bromfluorbenzole bleibt oberhalb 50 Mol% Argon annähernd konstant.

Im Hinblick auf die angenommenen Isomerisierungsreaktionen $[o-C_6H_5BrF^+]^* \rightarrow m-C_6H_5BrF^+$ und $[p-C_6H_5BrF^+]^* \rightarrow m-C_6H_5BrF^+$ trägt man zweckmäßigerweise eine relative Isomerenausbeute (% aller Isomeren = 100) von $m-C_6H_5BrF$ (A) gegen die Ar-Konzentration auf (s. Abb. 7).

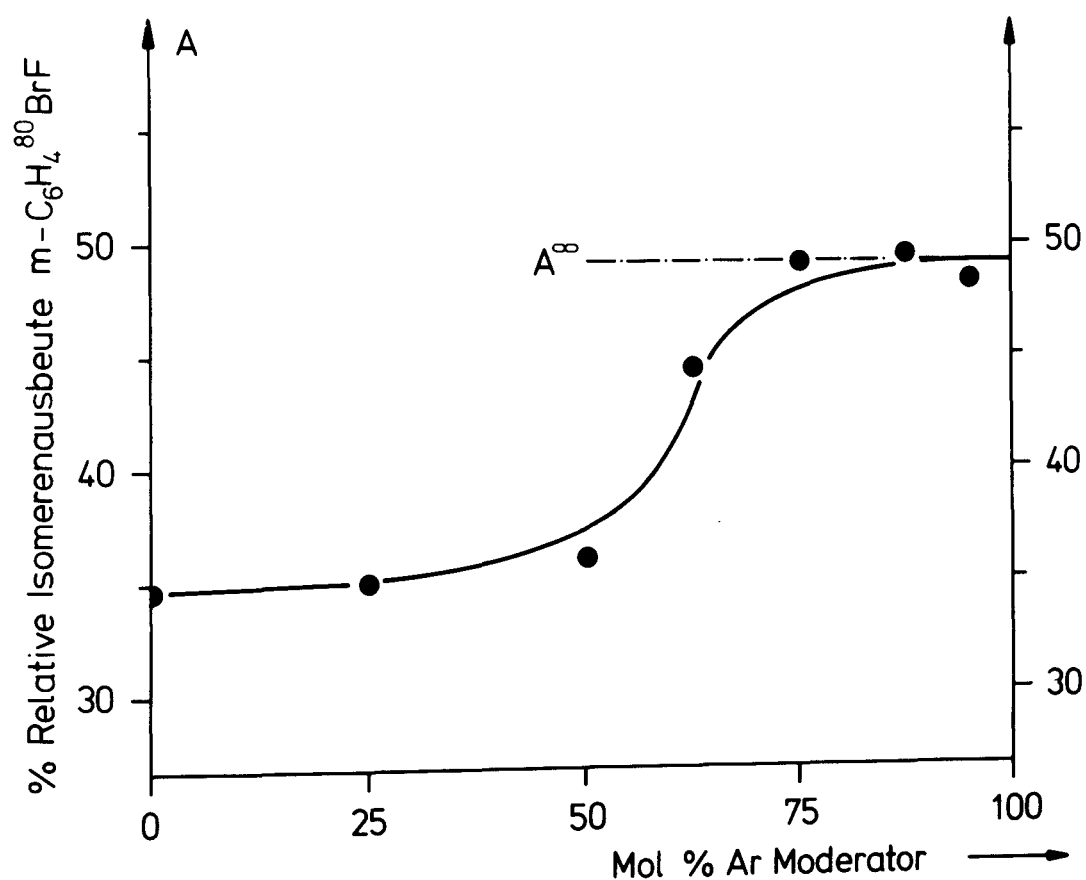
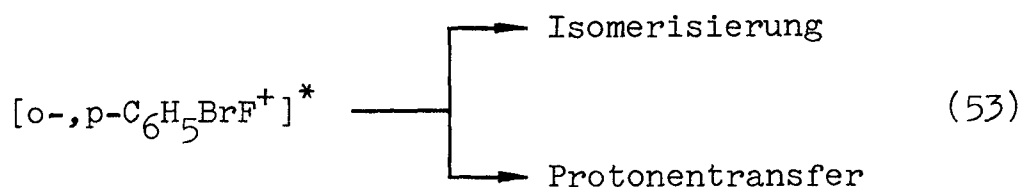


Abb. 7: Moderatoreffekt auf die relative Isomerenausbeute des $m-C_6H_4BrF$ bei der ^{80}Br -für-H Substitution im System Fluorbenzol

Man erkennt, daß eine Sättigung im oberen Konzentrationsbereich des Moderators erreicht wird, deren Wert mit A^∞ bezeichnet wird. Die weiteren Berechnungen stützen sich nun auf die folgenden Annahmen:

Nach dem Angriff des Br^+ -Ions und der Bildung eines angeregten Arenonium-Ions laufen - wie bereits diskutiert - zwei konkurrierende Prozesse ab:



Der Protonentransfer soll dabei nur durch Stoß eines Arenonium-Ions mit einem inaktiven Substratmolekül erfolgen, wobei jeder Stoß wirksam ist (Stoß-kontrollierte Reaktion). Diese Annahme schließt somit aus, daß der Protonentransfer durch weitere nukleophile Agenzien wie Spuren von Wasser oder durch das von der ^{80}Br -Quelle ebenfalls anwesende Methylbromid erfolgt. Das bedeutet, daß die Begrenzung der Lebensdauer des angeregten Arenonium-Ions lediglich durch die Zeit bis zum Stoß (Stoßzeit) mit einem aromatischen Substratmolekül erfolgt. Da diese jedoch der reziproke Wert der Stoßzahl Z eines Substratmoleküls mit einem ortho- oder para-Arenonium-Ion ist, läßt sie sich durch folgende Gleichung berechnen:

$$Z = \left[\frac{8\pi \cdot R \cdot T(M_A + M_B)}{M_A \cdot M_B} \right]^{1/2} \cdot \sigma_{AB}^2 \cdot n_A \quad (54)$$

Dabei bedeuten:

Z = Stoßzahl [sec^{-1}]

R = Gaskonstante: $8,31432 \cdot 10^7$ erg/grd Mol

M_A = Molekulargewicht von $\text{C}_6\text{H}_5\text{F}$ [96,10 g/Mol]

M_B = Molekulargewicht von o-, p- $\text{C}_6\text{H}_5\text{BrF}^+$ [176,0 g/Mol]

σ_{AB} = Moleküldurchmesser von $\text{C}_6\text{H}_5\text{F}$ (berechnet aus der van der Waals-Konstante, $b = 0,1286$ l/Mol) [$4,67 \cdot 10^{-8}$ cm]

n_A = Anzahl der Moleküle $\text{C}_6\text{H}_5\text{F}$ pro cm^3 [cm^{-3}]

Nach Berechnung von n_A über den gesamten Konzentrationsbereich und nach Einsetzen in Gleichung (54) erhält man somit für jede Konzentration die Stoßzahl und damit nach $t = 1/Z$ [sec] die Zeit zwischen zwei Stößen eines Substratmoleküls mit einem Arenonium-Ion. Auf diese Weise ergibt sich aus der Konzentrationsskala eine Zeitskala, die für die Kinetik des unimolekularen Isomerisierungsprozesses verwendet werden kann, da sie ein Maß ist für die Zeit, die man den Arenonium-Ionen zur Isomerisierung läßt. Trägt man nun $\ln(A^\infty - A)$ gegen die auf diese Weise erhaltenen Zeiten (t) auf, so sollte sich im Hinblick auf die für die unimolekulare Isomerisierung erwartete Kinetik nach

$$\ln(A^\infty - A) = -kt \quad (55)$$

eine Gerade ergeben, deren Steigung die Geschwindigkeitskonstante k angibt.

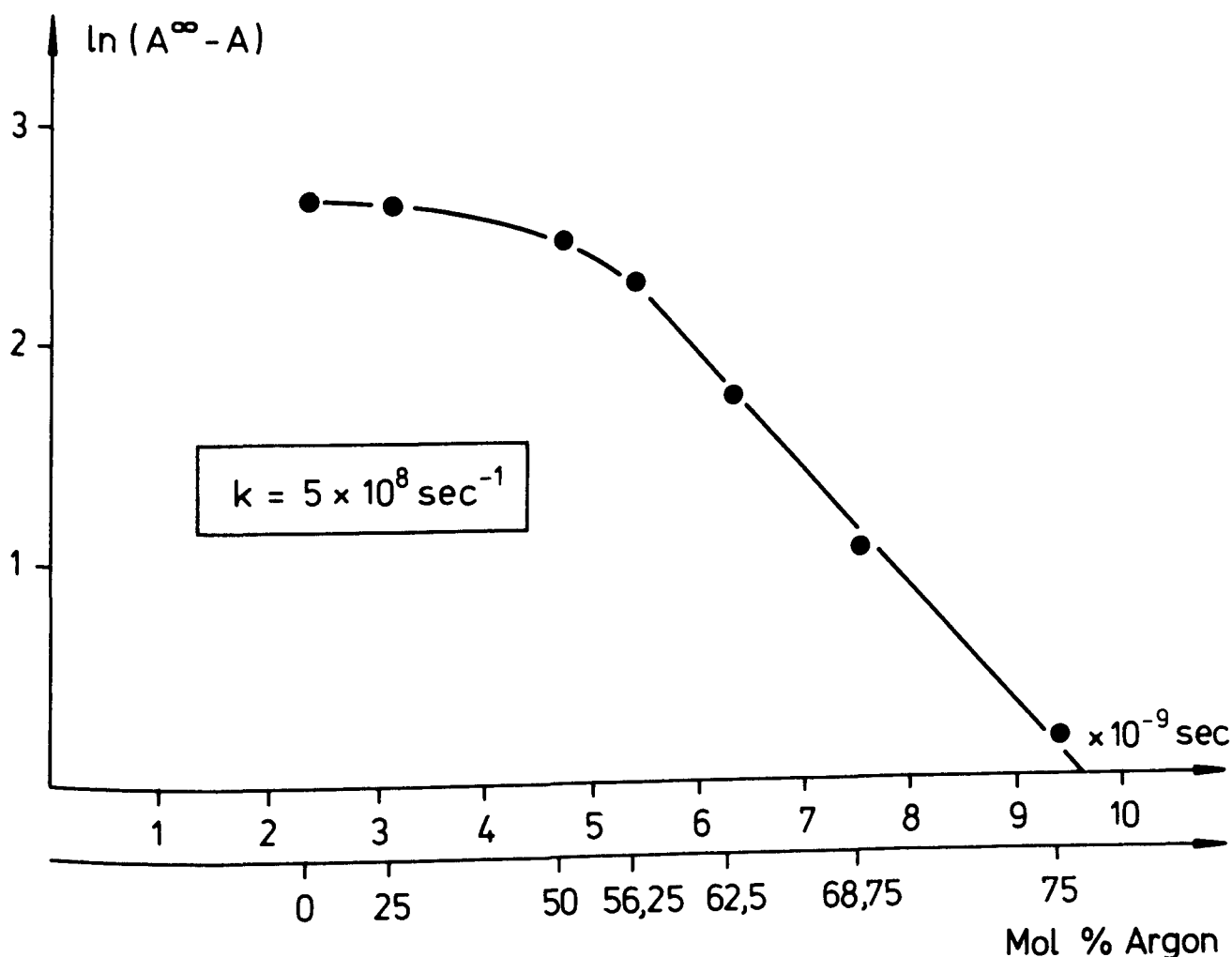


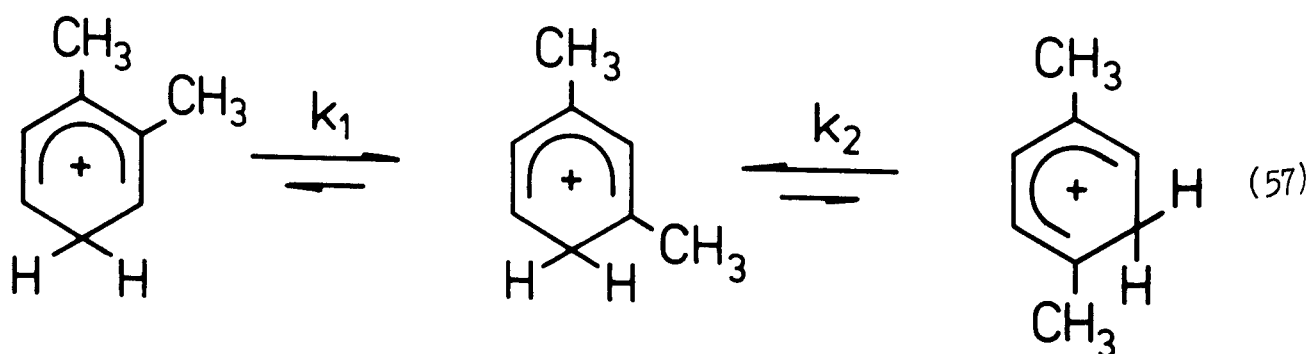
Abb. 8: Geschwindigkeitsbeziehung für die Isomerisierung im System Fluorbenzol

Abb. 8 zeigt, daß die erwartete Kinetik (Gerade) jedoch erst oberhalb 50 Mol% Ar auftritt. Der Bereich zwischen 0 und 50 Mol% Argon zeigt nur sehr schwach abfallende $\ln(A^\infty - A)$ -Werte, die erst bei höheren Ar Konzentrationen in eine Gerade übergehen. Der nur schwach moderierte Bereich bis 50 Mol% Ar ist erwartungsgemäß nicht repräsentativ, da hier Ladungsaustausch und Moderierung kinetischer Energien der Br^+ -Ionen noch nicht abgeschlossen sind und andere Prozesse die thermischen Reaktionen überlagern. Im linearen Bereich kann jedoch die Geschwindigkeitskonstante für die unimolekulare Isomerisierung der para- und ortho-Bromfluorarenonium-Ionen in die meta-Verbindung aus der Steigung berechnet werden. Man erhält einen Wert von

$$k = (5 \pm 3) \cdot 10^8 \text{ sec}^{-1} \quad . \quad (56)$$

Eine Unterscheidung zwischen $k_o \rightarrow m$ und $k_p \rightarrow m$ ist in unserem Gasphasenexperiment nicht möglich, so daß der angegebene Wert eine Art Mittelwert darstellt.

Eine Vergleichsmöglichkeit mit Reaktionen in flüssiger Phase bietet die Isomerisierung von Xylolen in stark sauren Medien (HF/SbF_5) [89]. Brouwer fand dabei die folgenden Werte:



$$k_1 = 8 \cdot 10^6 \text{ sec}^{-1}$$

$$k_2 = 3,35 \cdot 10^7 \text{ sec}^{-1}$$

Berücksichtigt man, daß für eine Umlagerung ein überbrückter Übergangszustand erreicht werden muß, wobei der Substituent eine partielle positive Ladung übernimmt, so ist zu erwarten, daß aus elektronischen Erwägungen eine 1,2-Brom-Isomerisierung gegenüber einer 1,2-Methyl-Isomerisierung bevorzugt sein sollte. Dies würde den um mindestens einen Faktor 10 höheren Wert für die 1,2-Brom-Isomerisierung qualitativ erklären. Im übrigen kann jedoch nicht a priori angenommen werden, daß der Isomerisierungsprozeß in der Gasphase und in der flüssigen Phase vergleichbar ist, da Lösungsmittel- und Solvatisierungseffekte im letzteren Falle die Kinetik der Umlagerung beeinflussen können.

4.4. Anwendung der linearen Freien-Energie-Beziehung auf die Daten der Gasphasenbromierung

Die Grundlagen der aromatischen Substituenteneffekte, insbesondere im Hinblick auf eine lineare Freie-Energie-Beziehung in Form der Hammett-Gleichung - wie sie für Reaktionen in der Lösungsmittelphase entwickelt wurde - werden im Anhang beschrieben. Unter Berücksichtigung dieser Grundlagen soll an dieser Stelle erstmalig der Versuch unternommen werden, mit Hilfe der Ergebnisse aus Tabelle 4 die Anwendbarkeit einer linearen Freien-Energie-Beziehung für die Gasphasenbromierung zu untersuchen. Die Gleichungen zur Berechnung der relativen Reaktivitäten für die para- und meta-Substitution in Bezug auf die Reaktion an einer Position im Benzol werden ebenfalls im Anhang erklärt. Sie lauten:

$$p_f = k_p/k_o = \frac{6 \cdot k_{\text{para}}}{k_{\text{C}_6\text{H}_6}} \quad (58)$$

$$m_f = k_m/k_o = \frac{3 \cdot k_{\text{meta}}^{\text{ges.}}}{k_{\text{C}_6\text{H}_6}} \quad (59)$$

Dabei gelten für die Beziehungen zwischen den k -Werten und den radiochemischen Ausbeuten die im Abschnitt 3.2. gemachten Ausführungen. Eine Auftragung der auf diese Weise berechneten $\log(k_p/k_o)$ - und $\log(k_m/k_o)$ -Werte aus den experimentellen Ergebnissen der Tabelle 4 gegen die Brown'schen Substituentenkonstanten [104] zeigt die Abbildung 9. [Eine Zusammenstellung der verwendeten partiellen Geschwindigkeitskonstanten aus den Experimenten der Gasphasenbromierung und der Brown'schen Substituentenkonstanten zeigt die Tabelle 8 im Anhang (s. Seite 94)].

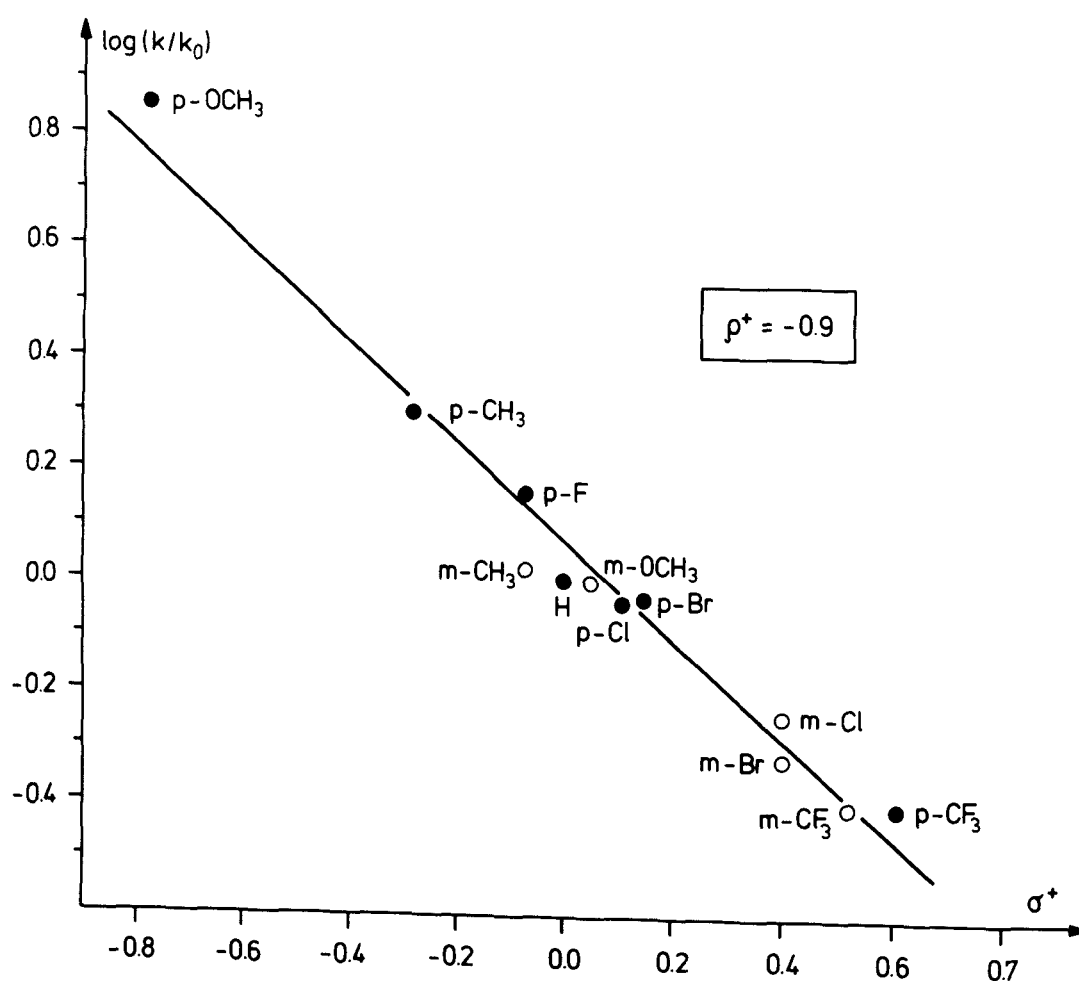


Abb. 9: Vergleich der relativen Geschwindigkeit der Gasphasenbromierung von monosubstituierten Benzolen mit den σ^+ -Konstanten

Man sieht, daß sich durch die Punkte, die einen (k/k_0) -Bereich von mehr als einer Zehnerpotenz abdecken, eine Gerade mit der Steigung $\rho^+ = -0,9$ legen läßt. Diese wurde mit Hilfe der Methode der kleinsten Fehlerquadrate ermittelt. Aus der Größe der Steigung sowie ihrem Vorzeichen lassen sich zwei Schlußfolgerungen zusammenfassen:

- a) Der Zahlenwert von $-0,9$ ist im Hinblick auf elektrophile aromatische Substitutionsreaktionen der (absolut) kleinste ρ^+ -Wert, der bisher bekannt ist. Er zeigt eine gute Fortsetzung des bekannten Trends in der allgemeinen Reaktivitäts-Selektivitäts-Beziehung. Dies verdeutlicht die Tabelle 7, in der die Reihenfolge einiger elektrophiler Substitutionen am Toluol zusammen mit ihren ρ^+ -Werten und relativen Isomerenverteilungen wiedergegeben ist.

Wie im Anhang erläutert wird, mißt die Reaktionskonstante die Empfindlichkeit einer Reaktion gegenüber einer Änderung der elektronischen Eigenschaften des Substituenten. Die Auswirkungen der Beeinflussung der Reaktivität durch den Reaktionstyp hängen jedoch nicht nur von den Eigenschaften des Substituenten, sondern auch von den Eigenschaften des Elektrophils ab. Die Folgen, die durch diese Variation des elektrophilen Charakters entstehen, zeigt die Tabelle 7 in anschaulicher Weise. Mit zunehmender Reaktivität der elektrophilen Spezies erfolgt ein Anstieg der Substitution in der meta-Position auf Kosten der ortho- und para-Isomeren (Abnahme der Selektivität). Gleichzeitig beobachtet man ein Absinken der ρ^+ -Zahlenwerte, was einer Abnahme der Empfindlichkeit der Reaktion auf bestehende Substituenteneinflüsse entspricht. Diesem Trend fügen sich die vorliegenden Ergebnisse der Gasphasenbromierung durch $^{80}\text{Br}^+$ sehr gut ein. Für unsolvatisierte Ionen sollte demnach eine größtmögliche Reaktivität und, damit verbunden, eine sehr geringe intermolekulare Substrat- und intramolekulare Positionselektivität erwartet werden. Die nahezu statistische Verteilung der isomeren ortho-, meta- und para-Produkte sowie ein ρ^+ -Wert von $-0,9$ bestätigen diese Erwartung.

Tabelle 7: Reaktivität und Selektivität bei der elektrophilen aromatischen Substitution des Toluols

	relative Isomeren- verteilung [%]			ρ^+	Literatur
	ortho	meta	para		
Bromierung, Br_2 , HOAc, 25 °C	33,0	0,2	66,8	- 12,1	[1]
Chlorierung, Cl_2 , HOAc, 25 °C	59,8	0,5	39,7	- 10,0	[105]
Acetylierung, CH_3COCl , AlCl_3 , Dichloräthylen, 25 °C	1,17	1,25	97,6	- 9,1	[106]
Bromierung, HOBr, HClO_4 , H_2O -Dioxan, 25 °C	70,2	2,4	27,4	- 6,2	[2]
Äthylierung, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Br}$, GaBr_3 , ArH , 25 °C	38,4	21,0	40,6	- 2,4	[107]
Isopropylierung, $(\text{CH}_3)_2\text{CHBr}$, GaBr_3 , ArH , 25 °C	26,2	26,6	47,2	- 2,3	[108]
Gasphasenbromierung mit $^{80}\text{Br}^+$	45,2	27,8	27,0	- 0,9	[diese Arbeit]

b) Das negative Vorzeichen der Reaktionskonstante deutet daraufhin, daß im Übergangszustand eine Struktur erreicht wird, die durch elektronenziehende Substituenten erschwert und durch Elektrophilendonatoren stabilisiert wird. Dies erlaubt einen Rückschluß auf den Ladungszustand der angreifenden elektrophilen Spezies, d.h. wir erhalten hier einen weiteren Hinweis, daß es sich erwartungsgemäß um ein positives $^{80}\text{Br}^+$ -Ion handelt. Das wird auch verdeutlicht durch die Tatsache, daß die hier verwendeten Brown'schen Substituentenkonstanten eine bessere Gerade liefern als z.B. die Hammett'schen σ -Werte. Der Übergangszustand muß also mit Elektronenresonanzdonatoren wie $-\text{OCH}_3$ oder $-\text{CH}_3$ in der para-Position durch Ausbildung einer chinoiden Struktur stabilisiert werden.

Für die Auswertung der Ergebnisse nach der dualen Substituenten-Parameter-Beziehung wird eine erweiterte Hammett-Gleichung verwendet (s. Anhang Gl. 108). Da diese Gleichung nicht durch einfache graphische lineare Beziehungen, wie z.B. die Hammett-Gleichung, zu lösen ist, lassen sich die Daten für eine Geraden-Anpassung nur durch eine Computeranalyse berechnen. Auf diese Weise können die Reaktionsparameter für den induktiven und den Resonanzanteil ρ_I und ρ_R erhalten werden. Es ist jedoch möglich, eine geeignete Ein-Substituenten-Parameter-Rechnung abzuleiten, mit der die Ermittlung von ρ_I und ρ_R durch eine konventionelle graphische Methode erfolgen kann [109].

Dabei ist

$$\log(k/k_0) = \bar{\rho} \bar{\sigma} = \rho_I \sigma_I + \rho_R \sigma_R \quad (60)$$

Setzt man

$$\lambda = \rho_R / \rho_I \quad (61)$$

und

$$\bar{\rho} = \rho_I + \rho_R \quad (62)$$

dann ist

$$\bar{\sigma} = \frac{\sigma_I + \lambda \sigma_R}{1 + |\lambda|} \quad (63)$$

Daraus ergibt sich die Berechnung von ρ_I und ρ_R zu

$$\rho_I = \bar{\rho}/(1+|\lambda|) \quad (64)$$

$$\rho_R = \bar{\rho} \lambda/(1+|\lambda|) \quad (65)$$

Der beobachtete Substituenteneffekt kann somit gegen $\bar{\sigma}$, das durch vielfache Variation der Größe λ erhalten wird, aufgetragen werden. Durch die Berechnung der kleinsten Fehlerquadrate (= Summe der Quadrate der Geradenabweichungen von den theoretischen Werten) kann hiermit ein Satz von $\bar{\sigma}$ -Werten mit einem gegebenen λ gefunden werden, der die beste Anpassung der Geraden an die Daten liefert. Aus der Steigung der Geraden $\bar{\rho}$ und dem λ -Wert, der den $\bar{\sigma}$ -Satz definiert, lassen sich die Größen ρ_I und ρ_R nach den Gleichungen (64) und (65) berechnen. Paßt man auf diese Weise eine Gerade an die experimentellen $\log(k/k_0)$ -Werte an, so erhält man das in Abbildung 10 wiedergegebene Bild. Dabei wurden für σ_I und σ_R^+ die Literaturwerte verwendet [109]. Man sieht, daß die Anpassung der theoretischen Geraden an die experimentellen Werte sehr gut möglich ist. Dabei basiert die Gerade auf folgenden Werten:

$$\begin{array}{ll} \bar{\rho}_p = -1,83 & \bar{\rho}_m = -0,98 \\ \rho_I^p = -0,80 & \rho_I^m = -0,78 \\ \rho_R^p = -1,03 & \rho_R^m = -0,20 \\ \lambda_p = 1,29 & \lambda_m = 0,26 \end{array} \quad (66)$$

Ehrenson, Brownle und Taft [109] sowie Wells, Ehrenson und Taft [110] wiesen in ihren Untersuchungen darauf hin, daß ihre Korrelationen dann eine gute Genauigkeit besitzen, wenn die Größe $f = SD/RMS \leq 0,1$ ist. Dabei bedeutet SD nicht - wie die irreführende Bezeichnung vermuten läßt - die Standardabweichung, sondern die Wurzel aus der Summe der quadrierten Abweichungen der experimentellen von den berechneten Werten, RMS ist die

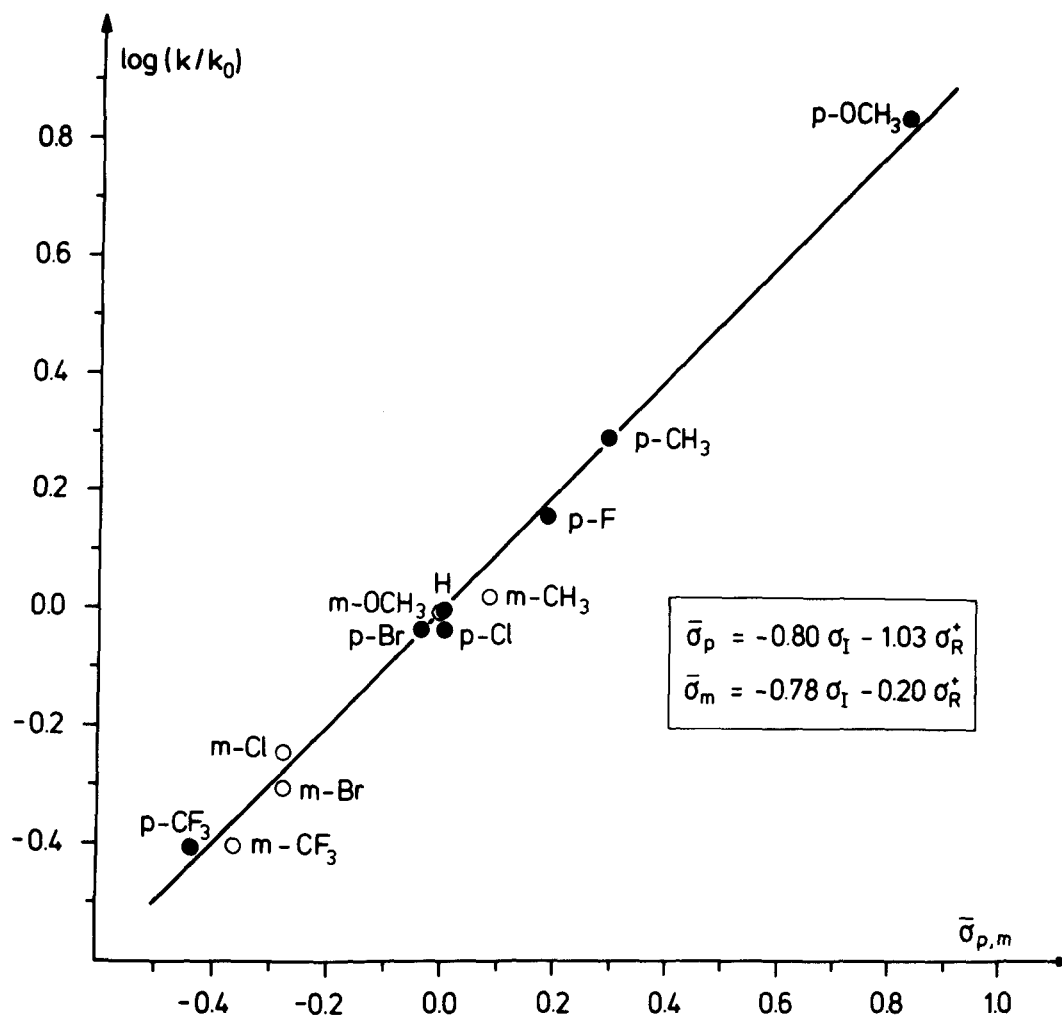


Abb. 10: Vergleich der relativen Geschwindigkeit der Gasphasenbromierung von monosubstituierten Benzolen mit den $\bar{\sigma}$ -Konstanten

analoge Größe der Daten:

$$SD = \left[\frac{\sum (\Delta x)^2}{n} \right]^{1/2} \quad (67)$$

$$RMS = \left[\frac{\sum (\log k/k_0)^2}{n} \right]^{1/2} \quad (68)$$

Δx = Abweichung des experimentellen vom berechneten $\log(k/k_0)$ -Wert

n = Anzahl der Daten

Berechnungen auf dieser Grundlage liefern unter Berücksichtigung der experimentellen Fehler in unserem Falle gute Korrelationen mit den folgenden f-Werten:

$$\begin{aligned} f_{(\text{para})} &= 0,07 \\ \text{und} \quad f_{(\text{meta})} &= 0,18 \end{aligned} \quad (69)$$

Eine Rechnung mit den $\sigma_{R(\text{BA})}$ -Werten anstelle der verwendeten σ_R^+ -Konstanten ergibt eine Korrelation geringerer Genauigkeit mit $f_{(\text{para})} = 0,23$, wohingegen der Wert für $f_{(\text{meta})} = 0,15$ vergleichbar ist.

Die duale Substituenten-Parameter-Beziehung erscheint als ein gutes Hilfsmittel, Übergangszustände von u.a. elektrophilen aromatischen Substitutionen zu charakterisieren und zu diskutieren. Mit ihrer Hilfe lassen sich aus den vorliegenden Ergebnissen einige wichtige Merkmale zusammenfassen, die die Reaktivitäts-Selektivitäts-Beziehung der Gasphasenbromierung beschreiben:

- a) Die Verwendung der σ_R^+ -Werte, die eine bessere Korrelation ergeben als Berechnungen mit den $\sigma_{R(\text{BA})}$ -Substituentenkonstanten (siehe f-Werte), deutet auf einen Übergangszustand mit starker direkter Resonanzbeteiligung des Reaktionszentrums bei Elektronendonatoren in para-Position hin.
- b) die ρ_I -Werte, die die Empfindlichkeit der Reaktion gegenüber polaren Änderungen der Substituenten angeben, sind - wie Taft forderte (siehe Seite 90) - annähernd gleich für die meta- und para-Position ($\rho_I^m \approx \rho_I^p$). Ihre geringe Größe deutet auf eine geringe Empfindlichkeit hin, d.h. die Reaktionsgeschwindigkeit der Bromierung wird durch die elektronenanziehende und -abstoßende Wirkung der Substituenten nur wenig beeinflusst. Das negative Vorzeichen hat die bereits erwähnte Ursache: Stabilisierung des Übergangszustands durch Elektronendonatoren, keine Stabilisierung durch Elektronenakzeptoren (mehr kationischer als anionischer Charakter). Reaktionen mit negativen ρ_I -Werten verlaufen allgemein vermutlich in der Weise, daß beim Übergang

der Reaktanden in den Übergangszustand die positive Ladung näher an den Substituenten rückt.

- c) Man nimmt an, daß die ρ_R -Werte in Zusammenhang mit dem π -Elektronenbedarf am Reaktionszentrum stehen. Zunehmender Bedarf vergrößert den ρ_R -Wert, was durch direkte Resonanzstabilisierung mit einem Elektronendonatorsubstituenten in der para-Position in Form einer para-chinoiden Struktur ausgeglichen werden kann.
- d) Die λ -Werte spiegeln eindeutig die Übertragung von π -Delokalisierungseffekten wider. Diese Effekte sind in der para-Position infolge von Direktresonanz natürlich ausgeprägter als in der meta-Position, was durch ihre Größe $\lambda_p = 1,29$ und $\lambda_m = 0,26$ eindeutig hervorgeht. Reaktionen in flüssiger Phase haben λ_m -Werte um 0,4, während die λ_p -Werte etwa 1 betragen [109]. Abnehmende λ_p -Werte können somit eine Abnahme der Bedeutung para-chinoider Resonanzwechselwirkungen anzeigen.
- e) Das gleiche Vorzeichen für ρ_I und ρ_R zeigt an, daß sowohl der polare als auch der π -Delokalisierungseffekt elektronisch gesehen beim Übergangszustand in derselben Richtung wirken.

Abschließend läßt sich die Diskussion über eine generelle lineare Freie-Energie-Beziehung der elektrophilen aromatischen Substitution folgendermaßen zusammenfassen: Die Grundlagen einer allgemeinen Reaktivitäts- und Selektivitätsbeziehung in aromatischen Systemen, die ursprünglich für die flüssige Phase geschaffen wurden, wurden auch für unsere Gasphasenexperimente verwendet. Analog der Hammett'schen Reaktionskonstante ρ , die die Summe von induktiven und Resonanzeffekten zusammenfaßt, beschreiben die Reaktionsparameter ρ_I und ρ_R in der erweiterten Beziehung die jeweiligen Beiträge zur Gesamtaktivität, indem sie ein Maß für die Empfindlichkeit der Reaktion darstellen. Daher sollte auch ein

fließender Übergang zwischen Reaktionen großer Reaktivität in der flüssigen Phase (eine Zusammenstellung erfolgte in [109], siehe auch [111]) und Gasphasenexperimenten mit unsolvatisierten Spezies bestehen und sich durch den Wert der Reaktionskonstanten beschreiben lassen. Die Fortsetzung dieses Trends bei zunehmender Reaktivität ließ sich im Falle der Gasphasenbromierung tatsächlich feststellen.

Die Anwendbarkeit einer linearen Freien-Energie-Beziehung zeigt weiterhin an, daß es sich um ein System handelt, in dem sich die elektrophilen Spezies zum Zeitpunkt ihrer Reaktion und die diskutierten Übergangszustände im thermischen Gleichgewicht mit der Umgebung befinden. Wäre das nicht der Fall, so müßten die Energien der Reaktanden (Aromat + Br^+) um Größenordnungen höher als der Übergangszustand sein. Demgegenüber würden die definierten freien Aktivierungsenergien $\Delta G^\ddagger$ für die Bildung der σ -Komplexe, die die Voraussetzung der Hammett-Gleichung bilden, vernachlässigbar klein werden und könnten somit keinen Einfluß mehr auf die Produktverteilung ausüben.

4.5. Untersuchung von additiven Substituenteneinflüssen

Aufgrund grob qualitativer Abschätzungen ist es möglich, mit Hilfe der Kenntnisse über dirigierende Einflüsse aktivierte und desaktivierte Positionen in höher substituierten Benzolen vorauszusagen. Dies soll anhand der Chlorierung des p-Chlor-toluols erläutert werden. Die 2-Position dieser Verbindung wird durch eine Methylgruppe in der ortho-Stellung stark aktiviert, andererseits durch ein meta-Chloratom desaktiviert. Außerdem ist die 3-Position durch ein Chloratom in ortho-Stellung leicht desaktiviert und erfährt eine Aktivierung durch die meta-Methylgruppe. Qualitative Feststellungen solcher Art sind jedoch von geringer Bedeutung für eine Voraussage der Isomerenverteilung. Mit Hilfe einer Ausweitung der Hammett-Beziehung ist allerdings eine gute Abschätzung von Isomerenverteilungen und relativen Reaktionsgeschwindigkeiten möglich. Für diese Behandlung sind jedoch zwei Annahmen notwendig:

- a) Die Substituenteneinflüsse bleiben in polysubstituierten Verbindungen unabhängig, d.h. der Einfluß eines Substituenten auf die Stabilität des Arenonium-Ions hängt nicht von der Art und der Anzahl weiterer Gruppen im Molekül ab.
- b) Der gesamte Effekt verschiedener Substituenten auf die Stabilität des Arenonium-Ions kann als Summe der individuellen Beiträge gemessen werden.

Quantitativ lassen sich diese Annahmen in einer Gleichung zusammenfassen:

$$\log(k/k_0) = \rho^+ \sum \sigma^+ \quad (70)$$

wobei k die Geschwindigkeitskonstante der Reaktion an einer gewählten Position des substituierten Aromaten und k_0 diejenige einer Position im Benzol ist. ρ^+ stellt die Reaktionskonstante und σ^+ die einzelnen positionsabhängigen Substituentenkonstanten dar, die addiert werden, um ihren gesamten Effekt zu erhalten.

Die Herleitung der Gleichungen zur Berechnung der $\log(k/k_0)$ -Werte für die zwei Positionen zeigt, daß die relativen Geschwindigkeiten für die Substitution an der 2- und 3-Position durch die Produkte der partiellen Geschwindigkeitskonstanten der Substituenten gegeben sind, die die Reaktivität an jeder dieser beiden Positionen beeinflussen.

Ein Vergleich der experimentell ermittelten Isomerenverteilung mit der auf diese Weise berechneten zeigt eine annähernde Übereinstimmung, deren Abweichungen zum Teil auf ungenauen Berechnungen von m_f^{Me} beruhen [112]. In erster Näherung können jedoch die gemachten Annahmen durch das Experiment bestätigt werden. Da im genannten Beispiel auch eine Substitution in der ortho-Position stattfindet, müssen für eine erfolgreiche Voraussage der Produktverteilung mit Hilfe der Hammett-Gleichung die sterischen Wechselwirkungen z.B. zwischen der Methylgruppe und dem Elektrophil im Toluol identisch mit den entsprechenden Wechselwirkungen im p-Chlortoluol sein.

Für die Gasphasenbromierung wurde ein einfacheres Molekül gewählt, da neben den 2- und 3-substituierten Produkten von Substratmolekülen in der Art des p-Chlortoluols auch noch der Ersatz des Substituenten X erfolgt, und somit eine Vielzahl von Produkten entsteht. Als Substrat diente daher das symmetrische Molekül p-Dichlorbenzol, dessen Produkte mit ihren Ausbeuten in Tabelle 5 aufgeführt sind (s. Abschnitt 3.3.).

Der Mechanismus der Br-für-Cl Substitution, aus der außer dem Hauptprodukt $p\text{-C}_6\text{H}_4\text{BrCl}$ auch die isomeren Verbindungen o- und m- $\text{C}_6\text{H}_4\text{BrCl}$ hervorgehen, wurde bereits früher im Zusammenhang mit der Br-für-F Substitution im System para-Difluorbenzol diskutiert [85]. Die weiteren Aussagen sollen sich daher nur auf die Kinetik der Br-für-H Substitution beziehen, die zum Produkt 2-Brom-1,4-dichlorbenzol führt. Aus den experimentellen Ergebnissen (Tabelle 5) kann die partielle Geschwindigkeitskonstante der Reaktion an der 2-Position wie folgt berechnet werden:

$$(k_2/k_o)_{\text{exp.}} = \frac{6 \cdot \text{Ausbeute 2-Brom-1,4-dichlorbenzol (aus } p\text{-C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2)}{4 \cdot \text{Ausbeute Brombenzol (aus } \text{C}_6\text{H}_6)} \quad (71)$$

$$(k_2/k_o)_{\text{exp.}} = 0,20 \pm 0,04 \quad (72)$$

Eine Voraussage der partiellen Geschwindigkeitskonstanten erfolgt nach Gleichung (70). Im p-Dichlorbenzol beeinflussen je ein Chloratom in der ortho- und der meta-Position die Reaktivität an der 2-Position. Somit gelten die Beziehungen:

$$\begin{aligned} \log(k_2/k_o) &= \rho^+ (\sigma_{o\text{-Cl}}^+ + \sigma_{m\text{-Cl}}^+) \\ &= \log o_f^{\text{Cl}} + \log m_f^{\text{Cl}} \end{aligned} \quad (73)$$

$$k_2/k_o = o_f^{\text{Cl}} \cdot m_f^{\text{Cl}} \quad (74)$$

Die partielle Geschwindigkeitskonstante ρ_f^{Cl} ergibt sich aus den Berechnungen, die im Anhang (Abschnitt 6.1.2.) erläutert werden. Sie bezieht sich auf die ortho-Substitution des Chlorbenzols:

$$\rho_f^{\text{Cl}} = 0,58 \quad (75)$$

Die partielle Geschwindigkeitskonstante für die Reaktion der meta-Position des Chlorbenzols wurde aus der Geraden in der Abbildung 9 entnommen:

$$\rho_f^{\text{Cl}} = 0,50 \quad (76)$$

Damit ergibt das Produkt aus ρ_f^{Cl} und ρ_f^{Cl} die berechnete partielle Geschwindigkeitskonstante der Substitution in der 2-Position

$$(k_2/k_o)_{\text{ber.}} = 0,29 \quad (77)$$

Berücksichtigt man die experimentellen Fehler, so läßt sich eine gute Annäherung zwischen den Ergebnissen des Experimentes und der Berechnung feststellen, die somit eine Voraussage von Isomerenverteilungen und partiellen Geschwindigkeitskonstanten aufgrund additiver Substituenteneinflüssen auf die Reaktivität auch bei der Verwendung sehr reaktiver Spezies in der Gasphase möglich erscheinen läßt.

4.6. Reaktivität und Selektivität der elektrophilen aromatischen Substitution des Toluols

Ein Zusammenhang zwischen Reaktivität und Selektivität bei der elektrophilen aromatischen Substitution in flüssiger Phase konnte direkt ermittelt werden, nachdem in der Literatur eine Vielzahl von Ergebnissen verschiedenster Reaktionen veröffentlicht worden war. So bestärken die Daten für die Substitution des Toluols die Annahme einer Abhängigkeit des Produkt-Verhältnisses para/meta von der relativen Reaktivität $k_{\text{Toluol}}/k_{\text{Benzol}}$. Eine quantitative Behandlung zeigte, daß die partiellen Geschwindigkeitskonstanten durch die empirische Beziehung

$$\log p_f^{\text{Me}} = c \cdot \log(p_f^{\text{Me}}/m_f^{\text{Me}}) \quad (78)$$

miteinander verbunden waren [113, 114]. Dabei bedeuten p_f^{Me} und m_f^{Me} jeweils die partiellen Geschwindigkeitskonstanten für verschiedene Substitutionsreaktionen des Toluols an der para- und meta-Position. Das Reaktivitätsverhältnis $p_f^{\text{Me}}/m_f^{\text{Me}}$, das ein Maß für die diskriminierenden Eigenschaften des Elektrophils darstellt, wurde verwendet, um einen Selektivitätsfaktor S_f zu definieren

$$S_f = \log(p_f^{\text{Me}}/m_f^{\text{Me}}) \quad (79)$$

Darüber hinaus kann die Gleichung (78) durch einfache Berechnungen aus der Hammett-Gleichung ermittelt werden [115, 116].

$$\text{Da} \quad \log(k_p/k_o) = \log p_f = \rho \sigma_p \quad (80)$$

$$\text{und} \quad \log(k_m/k_o) = \log m_f = \rho \sigma_m \quad (81)$$

ist, erhält man durch Subtraktion von (80) und (81):

$$\log(p_f/m_f) = \rho (\sigma_p - \sigma_m) \quad (82)$$

Durch Division von (80) und (82) ergibt sich

$$\log p_f = \left(\frac{\sigma_p}{\sigma_p - \sigma_m} \right) \log(p_f/m_f) \quad (83)$$

Nach dieser Beziehung sollte eine Auftragung der $(\log p_f)$ -Werte für eine Anzahl Substitutionsreaktionen des Toluols gegen die entsprechenden Werte von $\log(p_f/m_f)$ eine Gerade mit der Steigung $c = \sigma_p/(\sigma_p - \sigma_m)$ ergeben, die durch den Ursprung geht. Die Berechnung von c unter Verwendung der Hammett'schen $\sigma_{p-\text{Me}^-}$ und $\sigma_{m-\text{Me}^-}$ -Konstanten führt jedoch zum Wert 1,68 anstatt zum experimentell gefundenen Wert von 1,310. Wählt man stattdessen die Brown'schen σ^+ -Werte, so erhält man für c den Wert 1,33, der in guter Übereinstimmung mit dem Experiment ist.

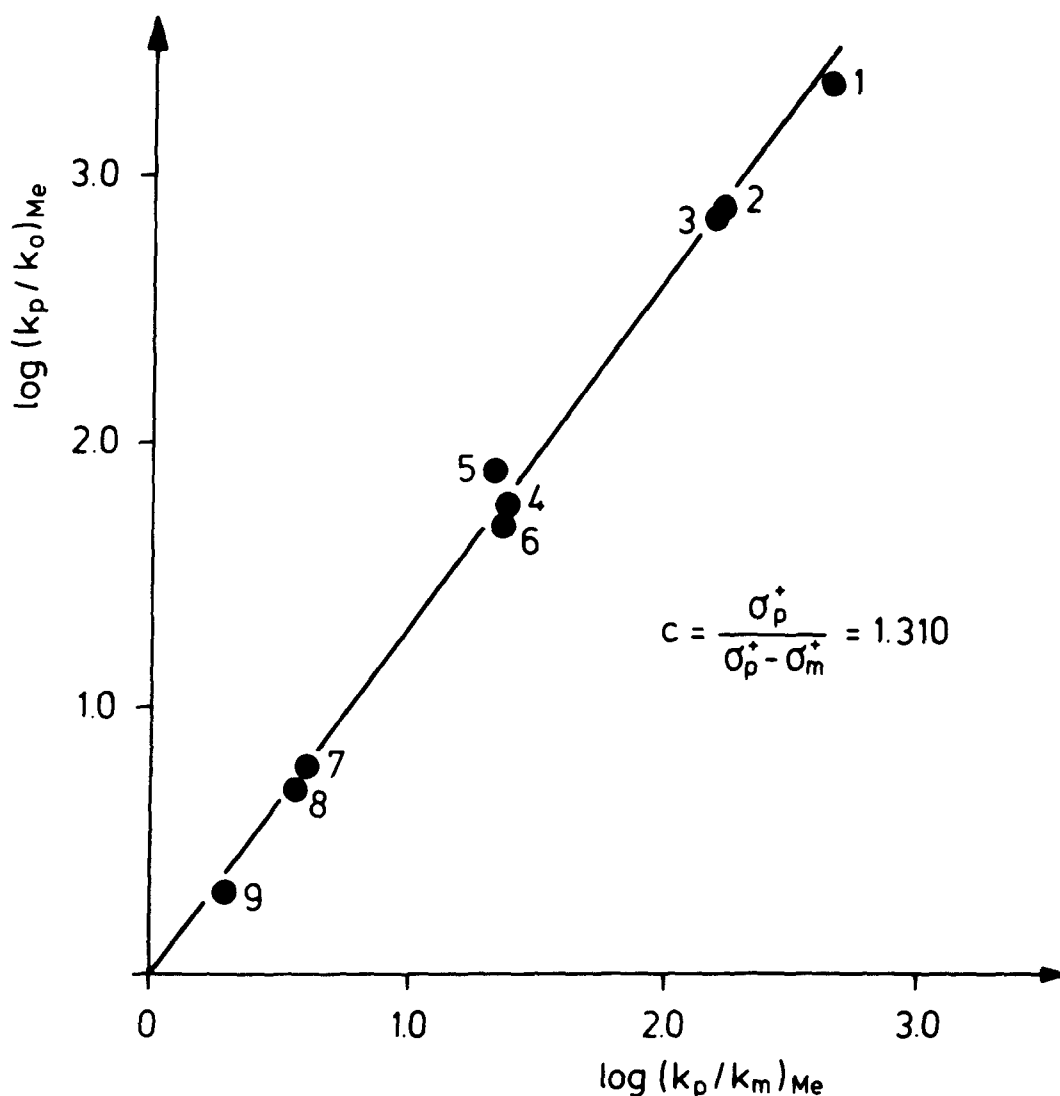


Abb. 11: Vergleich des Selektivitätsfaktors $\log(k_p/k_m)_{Me}$ mit den partiellen Geschwindigkeitskonstanten $\log(k_p/k_o)$ in einigen elektrophilen Substitutionsreaktionen des Toluols

Reaktion	Literatur
1. Bromierung, Br_2 , $HOAc$, $25^\circ C$	[1]
2. Chlorierung, Cl_2 , $HOAc$, $25^\circ C$	[105]
3. Acetylierung, CH_3COCl , $AlCl_3$, Dichloräthylen, $25^\circ C$	[106]
4. Bromierung, $HOBr$, $HClO_4$, Dioxan, $25^\circ C$	[2]
5. Chlorierung, $HOCl$, $HClO_4$, H_2O , $25^\circ C$	[117]
6. Nitrierung, $AcONO_2$, Ac_2O , $25^\circ C$	[118]
7. Äthylierung, C_2H_5Br , $GaBr_3$, ArH , $25^\circ C$	[107]
8. Isopropylierung, $(CH_3)_2CHBr$, $GaBr_3$, ArH , $25^\circ C$	[108]
9. Gasphasenbromierung mit $^{80}Br^+$, $70^\circ C$	[diese Arbeit]

Bei Auftragen von $\log(k_p/k_o)_{Me} = \log p_f^{Me}$ gegen $\log(k_p/k_m)_{Me} = \log(p_f^{Me}/m_f^{Me})$ zeigt sich, daß sich der experimentell ermittelte Wert für die Gasphasenbromierung von Toluol durch $^{80}\text{Br}^+$ in guter Übereinstimmung mit dem gefundenen Trend der "klassischen" Substitutionsreaktionen des Toluols in flüssiger Phase einfügt (Abbildung 11).

Abschließend läßt sich folgendes sagen: Gleichung (78) wurde als eine empirische Beziehung entwickelt und getestet. Ihre Gültigkeit setzt jedoch die Existenz einer linearen Freien-Energie-Beziehung für die aromatische Substitution voraus, wie sie in analoger Weise von Hammett für aromatische Seitenketten-Reaktionen gefunden worden ist. Dabei ist die Relation zwischen der empirischen Gleichung und der linearen Freien-Energie-Beziehung durch den Ausdruck $c = \sigma_p / (\sigma_p - \sigma_m)$ hergestellt worden. Unser Befund, daß die Ergebnisse der Substitution von Toluol durch $^{80}\text{Br}^+$ in der Gasphase der auf diese Weise ermittelten Reaktivitäts-Selektivitäts-Beziehung folgt, ist nun ein weiterer deutlicher Hinweis darauf, daß der Potentialverlauf für die meta- und para-Substitution entlang der Reaktionskoordinate den Vorstellungen einer linearen Freien-Energie-Beziehung entspricht.

5. ZUSAMMENFASSUNG

Es konnte gezeigt werden, daß der Kernisomerenübergang $^{80m}\text{Br}(\text{IT})^{80}\text{Br}$ bzw. der Elektroneneinfang-Zerfall $^{125}\text{Xe}(\text{EC})^{125}\text{J}$ in Gegenwart hoher Konzentrationen eines Edelgases wie Ar oder Xe geeignet sind, die elektrophile Substitution von Bromonium- bzw. Jodonium-Ionen in der Gasphase zu studieren. Mit Hilfe dieser nuklearen Methode, die es im Gegensatz zu physikalischen Verfahren auch gestattet, die Isomerenverteilung zu erfassen, konnten unter Verwendung radiogaschromatographischer Techniken erstmals die elektrophile aromatische Bromierung und Jodierung monosubstituierter Benzolverbindungen durch unsolvatisierte positive Brom- bzw. Jod-Ionen untersucht werden.

Während die Gasphasenbromierung nur eine sehr schwach ausgeprägte inter- und intramolekulare Selektivität aufwies, zeigte die Jodierung in der Gasphase bereits eine sehr deutliche intramolekulare Selektivität (z.B. 60 % p-Substitution beim Fluorbenzol). Unterschiedlich zur Bromierung konnten bei der Jodierung durch Moderator- und Druckexperimente keinerlei intramolekulare Umlagerungseffekte (ortho-meta-para Isomerisierung) beobachtet werden, so daß angenommen werden muß, daß die im Vergleich zum Br^+ ($\Delta H^\circ = 300 \text{ kcal/Mol}$) höhere Selektivität bei der Jodierung nicht nur auf die geringere Reaktivität des J^+ ($\Delta H^\circ = 267 \text{ kcal/Mol}$), sondern auch auf die fehlende Isomerisierung des intermediären Arenonium-Ions zurückzuführen ist.

Bromierung wie Jodierung führten in halogenierten Benzolen außer zur H-Substitution auch zum Ersatz des Halogensubstituenten, wobei die Reaktivität in der Reihenfolge $\text{C}_6\text{H}_5\text{F} < \text{C}_6\text{H}_5\text{Cl} < \text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$ anstieg und gleichzeitig in zunehmendem Maße eine ortho-Substitution erfolgte. Dieser Effekt läßt sich durch eine intramolekulare Konkurrenzreaktion deuten, wobei sich das Halogenbenzol gegenüber der starken Lewis-Säure Br^+ bzw. J^+ sowohl als π -Base als auch als n-Base verhalten kann. Mit zunehmender Elektronendichte-Verteilung in der Reihenfolge $\text{F} < \text{Cl} < \text{Br}$ erfolgt damit ein bevorzugter Angriff am freien Elektronenpaar des Halogensubstituenten anstatt am π -Elektronensystem des Aromaten.

Die im Falle der Gasphasenbromierung bei Verdünnung mit einem Edelgas im System Fluorbenzol beobachtete starke Isomerisierung konnte kinetisch ausgewertet werden. Die Geschwindigkeitskonstante der unimolekularen Isomerisierung der para- und ortho-Bromfluorarenonium-Ionen in die meta Verbindung beträgt $(5 \pm 3) \cdot 10^8 \text{ sec}^{-1}$.

Die durch Konkurrenzexperimente ermittelten partiellen Geschwindigkeitskonstanten der Br-für-H Substitution in einfachen monosubstituierten Benzolen wurden verwendet, um die Gültigkeit einer linearen Freien-Energie-Beziehung für die Gasphasenbromierung aufzuzeigen. Dabei wurde unter Verwendung der Brown'schen Substituentenkonstanten σ^+ eine Gerade erhalten, deren Steigung $\rho^+ = -0,9$ beträgt. Der niedrige Absolutwert und das negative Vorzeichen stehen in Einklang mit einer elektrophilen aromatischen Substitution mit hoher Reaktivität und geringer Substrat- und Positionselektivität, wie es im Falle des unsolvatisierten Br^+ zu erwarten ist. Durch die Trennung von polaren und Resonanzeffekten in einer dualen Substituenten-Parameter-Beziehung ließen sich weiterhin die partiellen Geschwindigkeitskonstanten für die meta- und para-Substitution mit Hilfe einer Computer-Analyse an eine Gerade anpassen. Ihre Reaktivitätsparameter sind $\rho_{\text{I}}^{\text{m}} = -0,78$, $\rho_{\text{R}}^{\text{m}} = -0,20$, $\rho_{\text{I}}^{\text{p}} = -0,80$ und $\rho_{\text{R}}^{\text{p}} = -1,03$. Eine Untersuchung additiver Substituenteneinflüsse unter dem Aspekt der Hammett-Gleichung erfolgte im System $\text{p-C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2$. Die Gültigkeit der allgemeinen Reaktivitäts- und Selektivitäts-Beziehung für die Gasphasenbromierung wurde schließlich am Beispiel des Toluol-Systems gezeigt und in quantitativer Form mit "klassischen" Substitutionsreaktionen des Toluols in Beziehung gebracht.

6. ANHANG

6.1. Quantitative Behandlung der elektrophilen aromatischen Substitutionseffekte6.1.1. Die Hammett-Gleichung

Eine der ältesten quantitativen Beziehungen in der organischen Chemie ist die Hammett-Gleichung, die eine Relation zwischen der Struktur meta- und para-substituierter Benzolderivate und den Gleichgewichts- und Geschwindigkeitskonstanten bei ihren Reaktionen herstellt.

Betrachtet man eine Reihe aromatischer Verbindungen mit dem gleichen Reaktionszentrum und verschiedenen Substituenten in meta- und para-Position - beispielsweise substituierte Benzoesäuren - so ermöglicht die Hammett-Gleichung die Berechnung der Gleichgewichts- oder Geschwindigkeitskonstanten in einer beliebigen Verbindung dieser Serie, wenn die entsprechende Konstante der Ausgangssubstanz, in diesem Fall der Benzoesäure selbst, bekannt ist. Weiterhin müssen 2 Parameter gegeben sein:

- a) Der Substitutionsparameter σ , der den elektronischen Einfluß des Substituenten beschreibt, indem er dessen I- (induktive) und R- (Resonanz) Effekte kombiniert.
- b) Der Reaktionsparameter ρ , der für den Reaktionstyp charakteristisch ist. Er ist ein Maß für die Empfindlichkeit der Reaktion gegenüber einer Änderung des Substituenten.

Sind K und K_0 (bzw. k und k_0) die Gleichgewichts- bzw. Geschwindigkeitskonstanten der substituierten und der unsubstituierten Benzoesäuren, so lautet die Hammett-Gleichung in ihrer ursprünglichen Form:

$$\log(K/K_0) = \rho\sigma \quad \text{bzw.} \quad \log(k/k_0) = \rho\sigma \quad (84)$$

Wählt man als Standardreaktion die Dissoziation von Benzoesäure in Wasser (25 °C) und setzt deren Reaktionskonstante willkürlich gleich 1, so ergeben sich die Substituentenparameter durch

einfachen Vergleich der Geschwindigkeits- bzw. Gleichgewichtskonstanten in der meta- oder para-substituierten Benzoesäure mit dem Wert der Benzoesäure selbst:

$$\sigma = \log \frac{K_{\text{X-C}_6\text{H}_4\text{-COOH}}}{K_{\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}}} \quad (85)$$

Ein positiver σ -Wert bedeutet, daß der Substituent Elektronen stärker anzieht als Wasserstoff, ein Substituent mit negativem σ -Wert wirkt schwächer elektronenanziehend. Eine Zusammenstellung dieser Substituentenkonstanten, die sich auf die Dissoziation von Benzoesäuren gründen, stammt aus Arbeiten von McDaniel and Brown [104]. Mit den auf diese Weise ermittelten σ -Werten lassen sich die Reaktionsparameter ρ für die verschiedensten Reaktionen ermitteln, indem man die logarithmierten Quotienten der Gleichgewichts- bzw. Geschwindigkeitskonstanten für die substituierte und unsubstituierte Verbindung gegen die bekannten σ -Werte aufträgt und aus der Steigung der Geraden den ρ -Wert für die Reaktion entnimmt. Reaktionen mit positiven ρ -Werten werden durch Elektronenzug aus dem Ring erleichtert (z.B. nukleophile Substitutionen, alkalische Verseifung aromatischer Ester), Reaktionen mit negativen Werten werden dagegen erschwert (z.B. elektrophile aromatische Substitutionen).

Die Ursache für die Gültigkeit einer Gleichung nach Hammett liegt in einer linearen Beziehung zwischen der Änderung der freien Enthalpien ΔG° im Verlauf einer Reaktion und den Eigenschaften eines Substituenten. Ersetzt man in der Hammett-Gleichung

$$\log K = \rho\sigma + \log K_0 \quad (86)$$

die Logarithmen der Gleichgewichts-Konstanten gemäß der Beziehung

$$\Delta G^\circ = -RT \cdot \ln K \quad , \quad (87)$$

wonach der Logarithmus der Gleichgewichtskonstante proportional der Änderung der freien Normalenthalpie ΔG° ist, so ergibt sich

$$- \Delta G^\circ = (R \cdot T \cdot \rho)\sigma - \Delta G_0^\circ \quad . \quad (88)$$

Dabei sind ρ und ΔG°_0 für eine bestimmte Reaktion bei gegebener Temperatur T Konstanten, so daß die Gleichung übergeht in die allgemeine Form $y = ax + b$. Für die Änderung der freien Reaktionsenthalpie im Verlauf einer Reaktion und den entsprechenden Substituentenkonstanten σ besteht somit eine lineare Abhängigkeit. Analoge Betrachtungen gelten für die Geschwindigkeitskonstanten, die eine lineare Beziehung zwischen der freien Aktivierungsenthalpie $\Delta G^\ddagger$ und den σ -Werten herstellt.

In meta- und para-substituierten Benzolverbindungen sind die Substituenten so weit voneinander entfernt, daß man sterische Wechselwirkungen zwischen ihnen als vernachlässigbar ansehen kann. Der Einfluß der Substituenten auf die Reaktivität erfolgt aber offenbar nur durch ihre Eigenschaft, die Elektronendichte am Reaktionszentrum durch induktive und mesomere Effekte zu erhöhen oder zu erniedrigen. Die Änderung von ΔG° (oder $\Delta G^\ddagger$) bei Variation des Substituenten sollte dabei lediglich die Erhöhung oder Erniedrigung der elektrostatischen Energieschwelle bewirken, die die Ausgangsprodukte von den Endprodukten trennt (bzw. dem aktivierten Komplex bei Betrachtung der Geschwindigkeitskonstanten), wobei - wie die Hammett-Beziehung zeigt - diese Änderung der Fähigkeit des Substituenten als Elektronendonator oder -akzeptor zu wirken (quantitativ ausgedrückt durch seinen σ -Wert) direkt proportional ist. Daraus ergibt sich, daß die Hammett-Gleichung in ihrer einfachen Form keine Gültigkeit für ortho-substituierte Benzolverbindungen hat. Da sich hierbei die Substituenten in unmittelbarer Nachbarschaft zum Reaktionszentrum befinden, üben sie neben ihren elektronischen Effekten noch sterische Wechselwirkungen aus, für die die Hammett-Gleichung keine Parameter berücksichtigt. Soll für ortho-substituierte Benzolderivate eine analoge lineare Beziehung der freien Enthalpien bestehen wie zwischen meta- und para-substituierten Verbindungen, so müssen zwei Bedingungen erfüllt sein: Erstens muß die sterische Wechselwirkung unabhängig vom Reaktionstyp sein, und zweitens muß die Empfindlichkeit der Reaktion gegenüber sterischen Effekten der Empfindlichkeit gegenüber elektronischen Effekten parallel verlaufen. Für ortho-substituierte Benzolderivate gibt es in der Literatur einige

Beispiele für die Anwendung der Hammett-Gleichung in ihrer erweiterten Form wie sie anschließend diskutiert wird [119 - 122]. Für die Ionisierung von substituierten Benzoesäuren ergeben sich dabei vernünftige Korrelationen in Lösungsmitteln mit hohen Dielektrizitätskonstanten. Die Kraftlinien der sterischen Wechselwirkungen durchdringen dabei vermutlich nicht das Lösungsmittel. Untersuchungen in Solventien mit großen OH-Anteilen in ihren Molekülen liefern jedoch keine lineare Beziehung.

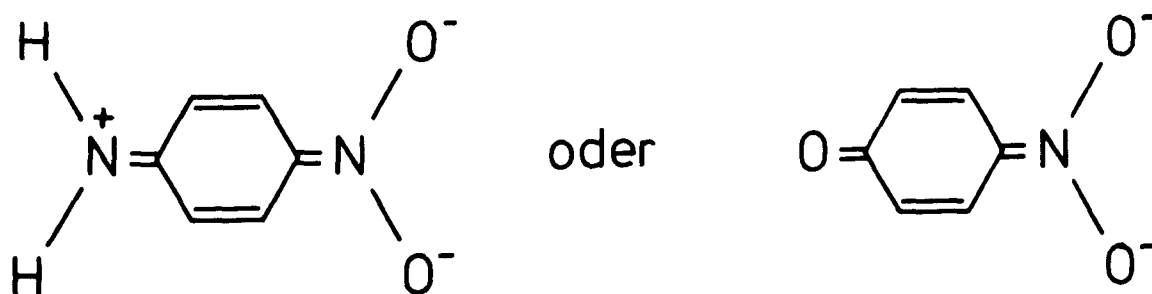
6.1.2. Modifizierung der Hammett-Gleichung

Abweichungen von der Hammett-Gleichung haben - wie schon Hammett erkannte - ihre wahrscheinliche Ursache in einer direkten Resonanz zwischen den Substituenten und dem Reaktionszentrum. So zeigen die Werte für $p\text{-OCH}_3$ und $p\text{-NH}_2$ erhebliche Abweichungen von der linearen Form. Aus diesem Grunde stellten van Bekkum, Verkade und Wepster [123] eine Liste der sog. "normalen Substituentenkonstanten" auf, die sie mit σ^n bezeichneten. Dabei gingen sie von den σ -Werten der Substituenten $m\text{-CH}_3$, $m\text{-F}$, $m\text{-Cl}$, $m\text{-J}$, $m\text{-COCH}_3$, $m\text{-NO}_2$, $p\text{-COCH}_3$ und $p\text{-NO}_2$ aus, die aus den Dissoziationskonstanten substituiertter Benzoesäuren erhalten wurden, und für die sie annahmen, daß Resonanzeffekte nur eine vernachlässigbare Rolle spielen. Mit nur diesen σ -Werten berechneten sie die Reaktionskonstanten von etwa 80 Reaktionen. Weitere Substituentenkonstanten ergaben sich aus Mittelwerten, die sich mit Hilfe der Hammett-Gleichung unter Verwendung von Daten, für die ein Resonanzeffekt nicht wahrscheinlich ist, berechnen ließen.

Ein weiterer Satz von sog. σ^o -Werten wurde von Taft [124] nach einer anderen Methode bestimmt. Er ging dabei so vor, daß er die Werte für para-Substituenten ausschließlich aus der Ionisierung von substituierten Phenyllessigsäuren $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{COOH}$ und β -Phenylpropionsäuren $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ sowie aus der alkalischen Hydrolyse der substituierten Ester $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5$ und $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{COOCH}_3$ berechnete. Bei dieser Klasse von Reaktionen befindet sich also eine CH_2 - oder CH_2CH_2 -Gruppe zwischen dem aromatischen Ring und dem Reaktionszentrum. Infolgedessen sind +R und -R Substitutionseffekte der para-substituierten Verbindungen

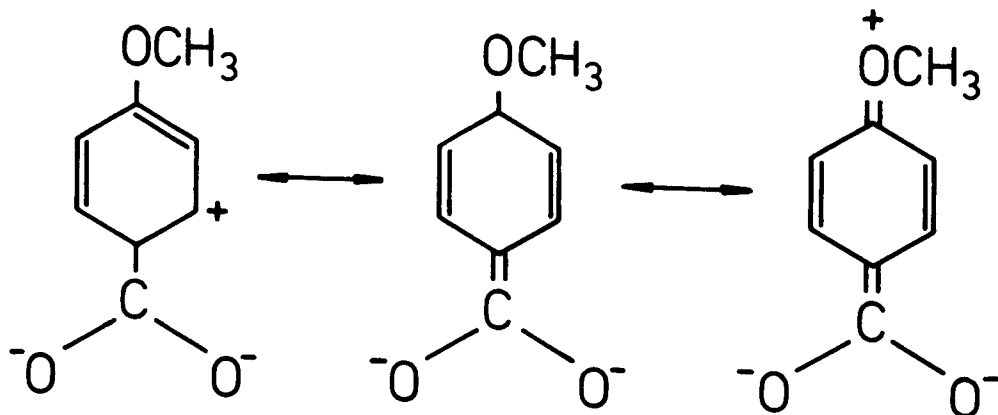
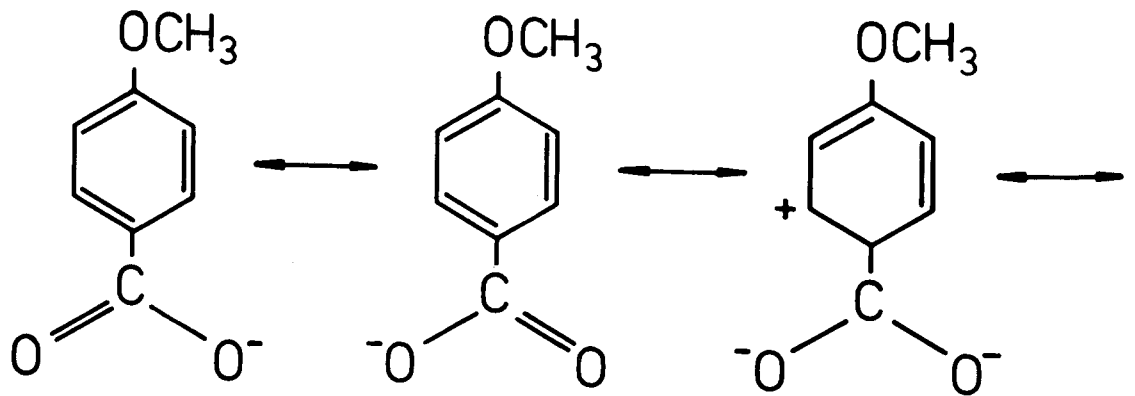
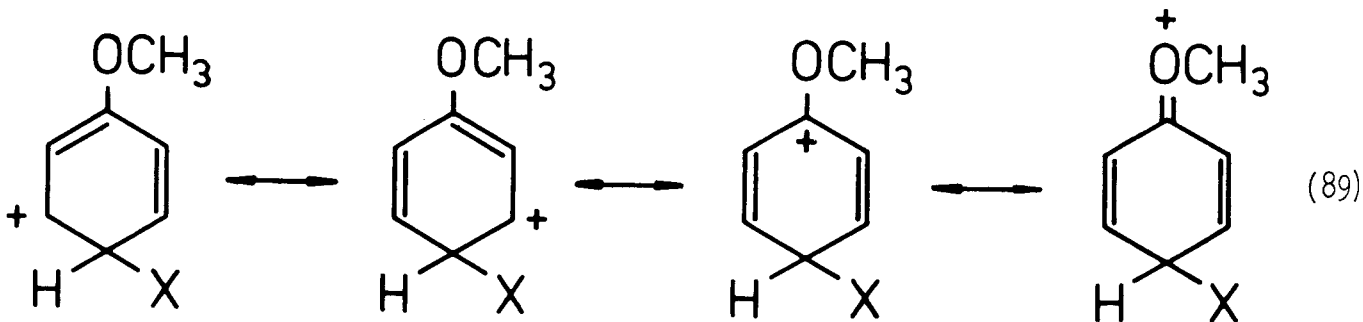
durch Ausbildung einer chinoiden Resonanzstruktur nicht möglich. Für einige dieser Werte fand Taft bedeutende Unterschiede zwischen den σ^0 -Werten, die sich auf die Reaktionen der genannten Verbindungen in starken oder schwachen polaren Medien begründeten.

Trägt man in einer doppelt logarithmischen Darstellung die $\log(K/K_0)$ -Werte für die Dissoziation substituierter Benzoesäuren gegen die $\log(K/K_0)$ -Werte substituierter Anilinium-Ionen oder Phenole auf, so liegen die Punkte für die meta-Substituenten ziemlich gut auf einer Geraden, wohingegen die Werte für einige para-Substituenten zum Teil beträchtliche Abweichungen zeigen. In der Reihe der elektronenziehenden Substituenten sind dies die Werte für p-NO₂, p-CN, p-SO₂CH₃, p-COCH₃ und p-CO₂C₂H₅, die erheblich saureren Charakter zeigen als aus der Hammett-Gleichung zu erwarten wäre. In diesen Fällen muß sich also das Gleichgewicht infolge direkter Resonanz in die Richtung der dissoziierten Verbindung verschieben, was durch Stabilisierung des freien Amins oder des Phenolat-Ions durch Resonanzbeiträge von Strukturen wie



geschieht, denen in der Reihe der Anilinium-Ionen, Phenolen oder den Benzoesäuren wesentlich geringerer Bedeutung zukommt. Allgemein treten solche Effekte auf, wenn starke Resonanzelektronendonatoren wie NH₂, O⁻, S⁻ usw. das Reaktionszentrum darstellen und mit stark elektronenziehenden Substituenten in para-Stellung in Resonanz treten können, oder wenn das Reaktionszentrum durch Resonanz aus diesen Elektronendonatoren Elektronen anziehen kann. Unter Berücksichtigung dieses Verhaltens einiger Substituenten, die auf direkter Resonanz beruhen, wurde eine

weitere Gruppe von σ -Werten vorgeschlagen. Unter den σ^- -Werten faßt man somit die Substituentenkonstanten für die Reaktionen von Anilin und Phenolderivaten zusammen (σ_a^- und σ_p^-) [125, 126]. Ein anderer Satz von sog. σ^+ -Werten gilt für Resonanzelektroendonatoren als para-Substituenten, die von Brown und Mitarbeitern [127] berechnet wurden. Diese weichen jedoch nur dann wesentlich von den σ -Werten ab, wenn die Substituenten befähigt sind, durch Resonanz Elektronen abzugeben. Die Unterschiede in den beiden Serien von σ -Werten beruhen im wesentlichen in der unterschiedlichen Ladungsverteilung im Benzoat-Anion und im Benzonium-Ion, das als Zwischenstufe bei der elektrophilen Substitution entsteht. Die folgenden Resonanzstrukturen für beide Ionen verdeutlichen diese Aussage:



Das Benzonium-Ion wird durch vier Resonanzstrukturen dargestellt, sechs Strukturen sind notwendig für das Benzoat-Anion, wobei die letzten vier den Benzonium-Ion-Strukturen sehr ähnlich sind. Sie erfordern jedoch, daß sich zwei negative Ladungen auf den Sauerstoffatomen der Carboxylat-Gruppe befinden, was in elektronischer Hinsicht eine sehr ungünstige Ladungsverteilung darstellt. Aus diesem Grunde kann man mit Sicherheit annehmen, daß derartige Strukturen in der gesamten Delokalisierung der Ladung eine nur untergeordnete Rolle spielen. Da der σ -Wert eines Substituenten neben den induktiven Effekten, von denen später noch die Rede sein wird, auch die Resonanzeffekte widerspiegelt, wird dieser im Benzoat-Anion in der Hauptsache durch die ersten zwei Strukturen bestimmt. Diese haben jedoch für die Ladungsverteilung im Benzonium-Ion überhaupt keine Bedeutung. Daher ist also die σ -Konstante des p-OCH₃-Substituenten, ermittelt aus der Dissoziation der Benzoesäure, verständlicherweise ungeeignet, die Resonanzeffekte im Benzonium-Ion zu beschreiben. Die quantitative Behandlung der elektrophilen Substitution erfordert einen anderen Satz von Substituentenkonstanten, den sog. σ^+ -Werten, womit angedeutet wird, daß bei diesen Reaktionen eine positive Ladung in den Ring eingeführt wird. Damit nimmt die Hammett-Gleichung folgende Gestalt an:

$$\log(k/k_0) = \rho^+ \cdot \sigma^+ \quad (91)$$

k_0 stellt dabei die Geschwindigkeitskonstante bei der H-Substitution in Benzol dar. Wie bei der ursprünglichen Hammett-Gleichung gilt diese Beziehung nur für eine meta- und para-Substitution substituierter Benzolderivate. Zur Berücksichtigung des statistischen Faktors, der in Benzol sechs äquivalente Positionen, für die meta-Substitution zwei und für die para-Substitution nur eine Position beschreibt, werden die K-Werte durch die partiellen Geschwindigkeitskonstanten ersetzt. Die Geschwindigkeitskonstante $k_{C_6H_5X}$ für das Molekül C_6H_5X ist einfach die Summe der Geschwindigkeitskonstanten für die Substitution an drei Positionen:

$$k_{C_6H_5X} = k_{ortho}^{ges.} + k_{meta}^{ges.} + k_{para} = 2 k_o + 2 k_m + k_p \quad (92)$$

wobei der Faktor 2 eine statistische Korrektur für zwei ortho- und zwei meta-Positionen im monosubstituierten Benzol ist.

Die Geschwindigkeitskonstante von Benzol in einer beliebigen Reaktion dagegen ist die Summe von sechs identischen Geschwindigkeitskonstanten für die H-Substitution:

$$k_{\text{C}_6\text{H}_6} = 6 k_o \quad (93)$$

Für den Vergleich der Reaktivitäten an einer Ringposition im Benzol und im monosubstituierten Benzol ist es daher erforderlich, die Gesamtgeschwindigkeitskonstanten auf die Reaktivität an einer Position umzurechnen. Für die Geschwindigkeitskonstante an einer meta-Position gilt somit:

$$k_m = k_{\text{meta}}^{\text{ges.}}/2 \quad (94)$$

und für Benzol

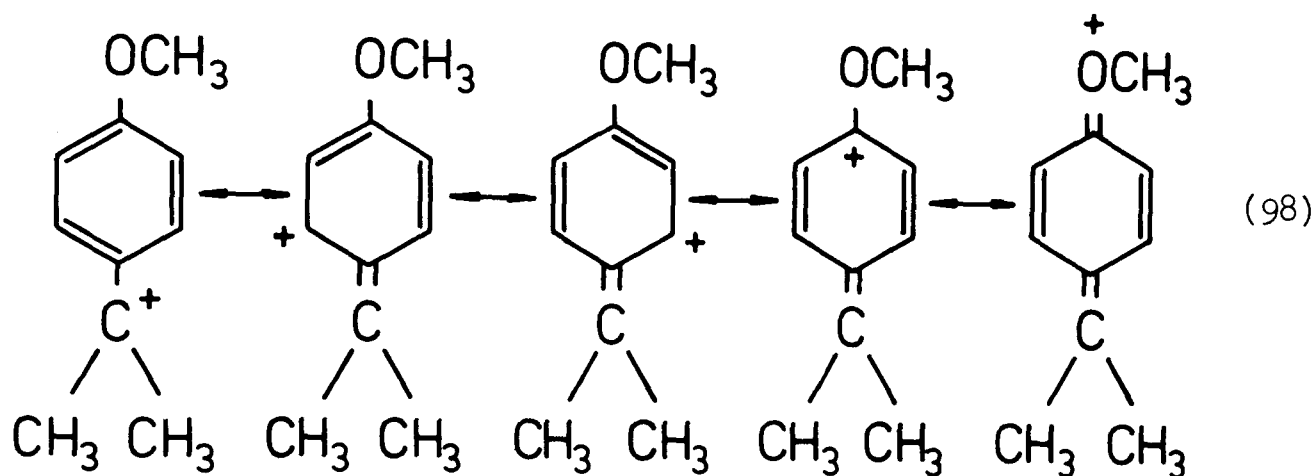
$$k_o = k_{\text{C}_6\text{H}_6}/6 \quad (95)$$

Die relativen Reaktivitäten für die para- und meta-Substitution in Bezug auf die Reaktion an einer Position im Benzol lauten demnach:

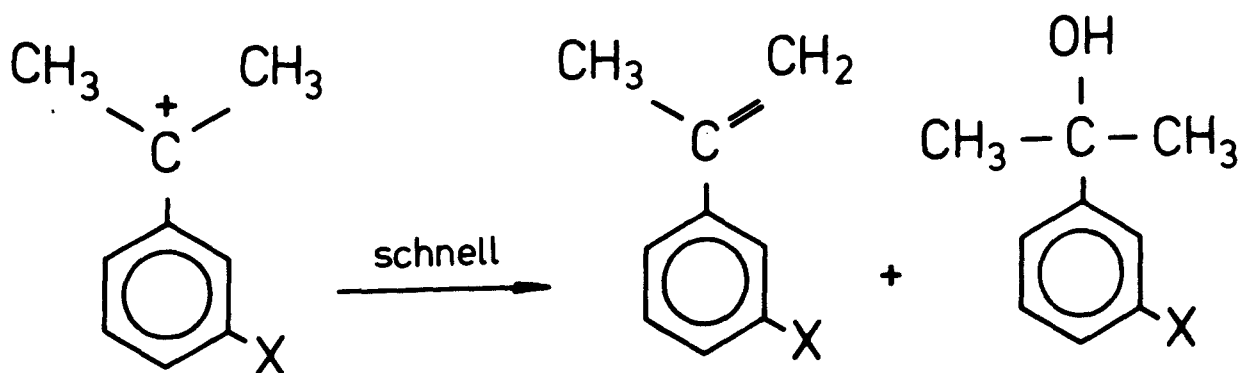
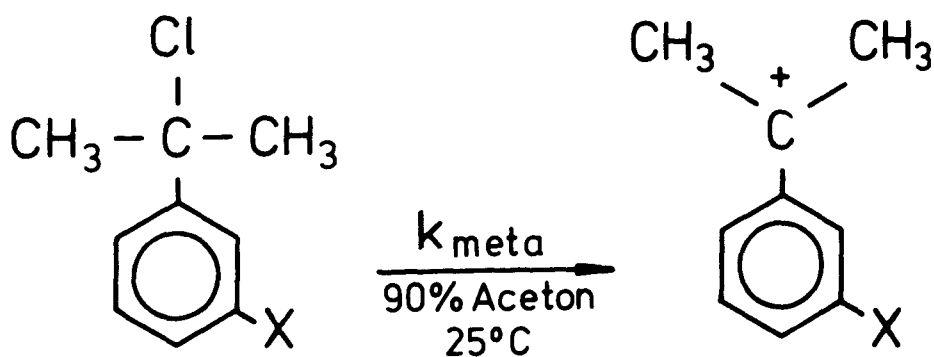
$$p_f = k_p/k_o = \frac{6 \cdot k_{\text{para}}}{k_{\text{C}_6\text{H}_6}} \quad (96)$$

$$m_f = k_m/k_o = \frac{6 \cdot k_{\text{meta}}^{\text{ges.}}}{2 \cdot k_{\text{C}_6\text{H}_6}} = \frac{3 \cdot k_{\text{meta}}^{\text{ges.}}}{k_{\text{C}_6\text{H}_6}} \quad (97)$$

Bei der Herleitung der σ^+ -Werte wies Brown auf eine enge Beziehung der Resonanzstrukturen zwischen den bei der Solvolyse von para-substituierten tert.-Cumylchloriden entstehenden Phenyltrimethylcarbonium-Ionen und der Benzonium-Ionen hin, wie am Beispiel der p-Methoxy-Verbindung veranschaulicht werden soll:



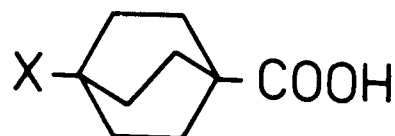
In diesem Ion erfordert die Delokalisierung der positiven Ladung im Gegensatz zum diskutierten Benzoat-Anion keine Bildung einer neuen Ladung. Aus diesem Grunde werden die vier rechten Strukturen den größten Beitrag zur Ladungsverteilung im Carbonium-Ion liefern. Die Reihe der Substituentenkonstanten, die auf dieser Basis entwickelt wurden, stammt aus der Untersuchung der S_N1 -Reaktion von meta- und para-substituierten Phenyltrimethylcarbinylchloriden in wässriger Aceton- oder Alkohol-Lösung:



Die relativen Reaktivitäten der meta-Verbindungen $\log(k_m/k_o)$ korrelieren mit großer Genauigkeit mit den Hammett'schen σ -Werten. Diese Tatsache ist in Übereinstimmung mit dem Umstand, daß die Reaktivität an der meta-Position von polaren Effekten bestimmt wird, da die Ladung von einem Substituenten an dieser Stelle nicht delokalisiert werden kann. Im Gegensatz dazu zeigen die Brown'schen σ^+ -Werte zum Teil große Abweichungen von den Hammett'schen Konstanten für para-substituierte Verbindungen, insbesondere für Elektronendonatoren, die die positive Ladung durch Resonanz delokalisieren können. Für stark desaktivierende Substituenten (p-CN, p-NO₂) stimmen die σ -Werte wieder überein infolge fehlender Resonanzstabilisierung. Bei Auftragen der $\log(k/k_o)$ -Werte der Mercurierung gegen die entsprechenden Daten der Solvolyse zeigt sich eine bemerkenswert gute Übereinstimmung, was die Ähnlichkeit der Substituenteneinflüsse auf die Ladungsverteilung am Energiemaximum für die Bildung des tert.-Carbonium-Ions und des Benzonium-Ions unterstreicht.

6.1.3. Die Korrelation von aliphatischen und aromatischen Reaktivitäten

Der erste erfolgreiche Versuch, aliphatische Reaktivitäten durch eine lineare Freie-Energie-Beziehung zu korrelieren, war die Untersuchung einer Serie von 4-substituierten Bicyclo-(2,2,2)-oktan-1-carbonsäuren [128].



Die σ -Werte dieser Serie waren vergleichbar mit den Hammett'schen meta-Substituenten-Konstanten und wurden mit σ' bezeichnet.

Nach einem Vorschlag von Taft läßt sich der induktive Effekt in aliphatischen Systemen unabhängig vom Vorhandensein oder Fehlen von sterischen und Resonanzeffekten durch folgende Gleichung

ausdrücken [124]:

$$I = \rho_I \cdot \sigma_I \quad (100)$$

Dabei ist ρ_I eine reaktionsspezifische Konstante und σ_I hängt nur von der Art und von der Struktur des nicht-reagierenden Molekülrests ab. Sein Wert ergibt sich durch die Gleichung

$$\sigma_I = 0,262 \cdot \log(K/K_0) \quad , \quad (101)$$

wobei K_0 die Dissoziationskonstante von Essigsäure und K die Konstante der substituierten Säure XCH_2COOH sind. Dabei sollte die Substitution von H-für-X keine sterischen oder Resonanzeffekte auslösen. Für eine Vielzahl von Säuren fand Taft dabei die Gültigkeit der obigen Beziehungen.

Eine Auftragung von $\log(K/K_0)$ für die Dissoziation meta- und para-substituierter Benzoessäuren gegen σ_I zeigt eine Vielzahl verstreuter, nicht korrelierbarer Punkte, die selbst für die meta-Substituenten eine breite Streuung aufweisen. Es gibt jedoch Hinweise, daß die aus aliphatischen Systemen ermittelten σ_I -Werte mit Eigenschaften substituierter Benzolverbindungen in Beziehung zu bringen sind. So zeigen etwa die Fluor-NMR-Abschirmungsparameter meta-substituierter Fluorbenzole in CCl_4 -Lösung eine hervorragende lineare Abhängigkeit von den σ_I -Werten [129]. Offenbar stellt die Abschirmung ein sehr empfindliches Maß für die Elektronendichte in der Umgebung des Fluoratoms dar, die jedoch nur auf eine teilweise Änderung der Elektronendichte, nämlich auf die durch den induktiven Effekt hervorgerufene, zurückgeführt werden kann. Die Auswirkungen von para-Substituenten auf die Abschirmung, die bedeutend größer sind als die der meta-Substituenten, haben offenbar noch andere Ursachen, die natürlich auch einen Einfluß auf die Reaktivität para-substituierter Verbindungen ausüben.

Taft's sehr gute Erfolge, Konstanten aus aliphatischen Systemen zu ermitteln, die den reinen polaren Effekt von Substituenten widerspiegeln, gaben Anlaß zu der begründeten Annahme der

Trennung von Resonanz-, sterischen und polaren Einflüssen und deren Anteile an der Reaktivität. Man schrieb daher

$$\Delta G = \Delta G_{\text{polar}} + \Delta G_{\text{sterisch}} + \Delta G_{\text{Resonanz}} \quad (102)$$

Da eine lineare Freie-Energie-Beziehung in den Fällen gefunden wurde, wo die sterischen und Resonanz-Effekte konstant gehalten wurden, ließ sich der polare Effekt trennen

$$\Delta G_{\text{polar}} = -2,3 R \cdot T \cdot \rho_I \cdot \sigma_I \quad (103)$$

Diese beiden Gleichungen bilden die Grundlage für die Berechnung von sterischen und Resonanz-Auswirkungen auf die Reaktivität. Betrachtet man nämlich ein System von Verbindungen mit konstanten sterischen und Resonanz-Effekten und berechnet ρ_I , dann läßt sich das Produkt $\rho_I \cdot \sigma_I$ von dem Wert $\log(k/k_0)$ einer beliebigen Verbindung dieser Serie, für die σ_I bekannt ist, subtrahieren, um ΔG_{polar} aus obiger Gleichung zu eliminieren. Falls weiterhin der sterische oder Resonanz-Effekt als vernachlässigbar für einen bestimmten Substituenten angesehen werden kann, so läßt sich der andere Effekt berechnen.

Eine bemerkenswerte Anwendung der Trennung polarer Effekte von anderen war Taft's Trennung polarer und Resonanz-Effekte in aromatischen Reaktivitäten [130 - 133]. Drei weitere Annahmen zu den bereits vorher gemachten bilden dabei die Grundlage:

- a) In meta- und para-substituierten Benzol-Derivaten beeinflussen nur induktive und Resonanz-Effekte die Reaktivität:

$$\log(k_m/k_0) = I^m + R^m \quad (104)$$

$$\log(k_p/k_0) = I^p + R^p \quad (105)$$

- b) Der induktive Effekt ist derselbe für die meta- und die para-Position:

$$I^m = I^p \quad (106)$$

- c) Das Verhältnis des Resonanzeffektes eines Substituenten in der meta-Position zu demjenigen in der para-Position ist konstant und unabhängig vom Substituenten:

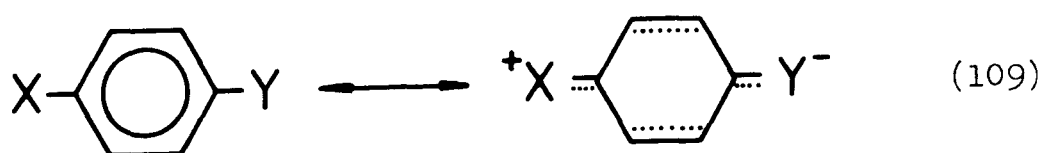
$$R^m/R^p = \alpha \quad (107)$$

Basierend auf diesen Überlegungen scheint es vernünftig, eine erweiterte Hammett-Gleichung zu postulieren, die sich aus einer Kombination polarer (I) und π -Delokalisierungseffekte (R) zusammensetzt und jeweils als $\rho \cdot \sigma$ -Produkt dargestellt werden [109]:

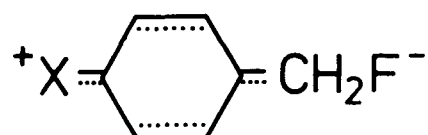
$$\log(k/k_o) = I^i + R^i = \rho_I^i \sigma_I + \rho_R^i \sigma_R \quad (108)$$

Die induktiven Substituentenkonstanten σ_I sind, trotz Lösungs-mittelabhängigkeit in einigen Fällen, im wesentlichen unveränderlich, wie eine Vielzahl von Reaktionsserien zeigt. So ist es möglich, einen einzigen Parameter für jeden Substituenten zu ermitteln. Die σ_R -Werte dagegen sind im allgemeinen sowohl abhängig von dem Substituenten als auch der Art der Reaktion und zeigen keine vergleichbare Allgemeingültigkeit. In begrenztem Ausmaß können jedoch geeignete σ_R -Parameter für die meisten Substituenten gefunden werden, die charakteristische Veränderungen bei der Ladungsdelokalisierung im aromatischen π -Elektronensystem hervorrufen. Die Grenzen ihrer Gültigkeit sind hier noch einmal zusammengefaßt: Aus den Ergebnissen der statistischen Analysen von Taft et al. [109] geht hervor, daß vier σ_R -Skalen Resonanzwechselwirkungen der Substituenten mit einem bestehenden π -Elektronensystem beschreiben können (X ist ein Substituent, Y ist das Reaktions- oder Nachweiszentrum):

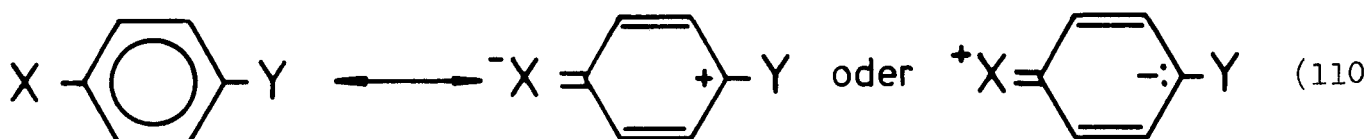
- a) Die $\sigma_{R(BA)}$ -Skala



Y ist ein schwacher bis mäßig starker π -Elektronenakzeptorsubstituent. Beispiele sind - außer der Carboxylgruppe und deren Derivate - u.a. SO_2NHR , $\text{Se}(\text{OH})_2$, $\text{As}(\text{OH})_2$, $\text{As}(\text{OH})_2\text{O}^-$, $\text{COC}_6\text{H}_4\text{F}(\text{p})$, SF_5 , $\text{C}_6\text{H}_4\text{F}(\text{p})$, $\text{SC}_6\text{H}_4\text{F}(\text{p})$ und CH_2F . Diese Gruppen besitzen alle schwache π -Akzeptororbitale. Die CH_2F -Gruppe bewirkt diesen Effekt vermutlich durch Hyperkonjugation:

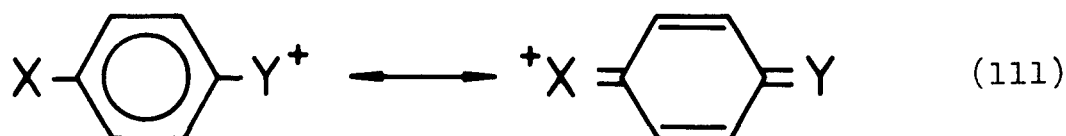


b) Die $\sigma_{\text{R}}^{\text{O}}$ -Skala

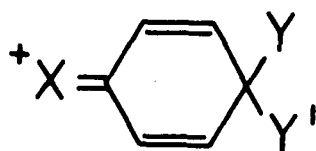


Die $\sigma_{\text{R}}^{\text{O}}$ -Skala zeichnet sich dadurch aus, daß weder -R- noch +R-Effekte von Substituenten in der para-Position durch Beteiligung von chinoiden Resonanzstrukturen auftreten. Darunter fallen - wie bereits auf Seite 82 erwähnt - die Reaktionen von aromatischen Verbindungen, bei denen sich eine Methylen-Gruppe zwischen dem Reaktionszentrum und dem Benzolring befindet.

c) Die σ_{R}^+ -Skala

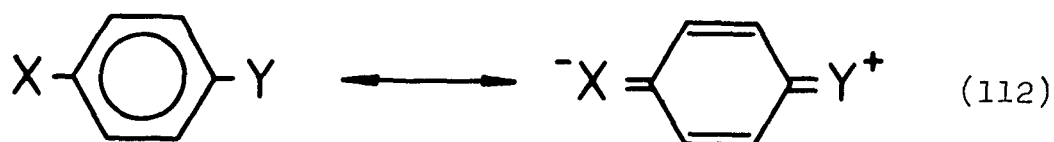


Y ist ein wirksamer π -Elektronenakzeptor. Neben den Carbo- nium- und Oxocarbonium-Ionen zählen auch N_2^+ und die Übergangszustände bei der elektrophilen Substitution

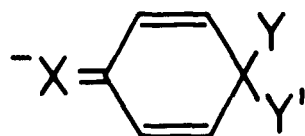


zu den Beispielen dieser Gruppe.

d) Die σ_R^- -Skala



Y ist ein starker Elektronendonator. Eingeschlossen in der Gruppe der Y-Substituenten sind auch Zentren hoher π -Elektronendichte am Kohlenstoff, Schwefel, Stickstoff und Sauerstoff sowie die Übergangszustände bei der nukleophilen Substitution:



Die ρ_I^- und ρ_R -Werte, die die Empfindlichkeit einer Reaktion beschreiben, hängen von der Position des Substituenten (Index i) in Bezug auf das Reaktions- oder Nachweiszentrum, der Art der Messung an diesem Zentrum und von Reaktionsbedingungen wie Temperatur, Lösungsmittel usw. ab. Ähnliche Ansätze dieser Art, eine Multiparameter-Korrelation zwischen den Reaktivitäten und den elektronischen Effekten der Substituenten herzustellen, werden in Arbeiten von Yukawa und Tsuno [134], Knowles et al. [135] und Hine [136] diskutiert.

Tabelle 8: Brown'sche Substituentenkonstanten und relative Reaktivitäten der Gasphasenbromierung nach dem ^{80}mBr -Isomerenübergang

X	σ^+	k/k_0	$\log(k/k_0)$
p-CH ₃	- 0,28	2,00	0,3010
m-CH ₃	- 0,07	1,02	0,0086
p-F	- 0,07	1,46	0,1644
p-Cl	0,11	0,91	- 0,0410
m-Cl	0,40	0,58	- 0,2366
p-Br	0,15	0,93	- 0,0315
m-Br	0,40	0,48	- 0,3188
p-CF ₃	0,61	0,40	- 0,3979
m-CF ₃	0,52	0,40	- 0,3979
p-OCH ₃	- 0,78	7,42	0,8597
m-OCH ₃	0,05	0,99	- 0,0044
H	0	1,00	0,0000

LITERATUR

- [1] H.C. Brown und L.M. Stock, J.Am.Chem.Soc. 79, 1421 (1957)
- [2] P.B.D. de la Mare und J.T. Harvey, J.Chem.Soc. (1956), 36
- [3] C.E. Melton in "Mass Spectrometry of Organic Ions", F.W. McLafferty Editor, Academic Press, New York and London, 65 (1963)
- [4] F. Cacace in "Advances in Physical Organic Chemistry", V. Gold Editor, Academic Press, London and New York, Vol. 8 (1970)
- [5] S. Wexler in M. Haissinsky: "Actions Chimiques et Biologiques des Radiations", VIIIième Serie, Masson et Cie, 107 (1965)
- [6] F. Cacace und G. Stöcklin, J.Am.Chem.Soc. 94, 2518 (1972)
- [7] M.S.B. Munson und F.H. Field, J.Am.Chem.Soc. 89, 1047 (1967)
- [8] V. Aquilanti, A. Giardini-Guidoni und G.G. Volpi, Trans. Faraday Soc. 64, 3282 (1968)
- [9] F.H. Field, P. Hamlet und W.F. Libby, J.Am.Chem.Soc. 89, 6035 (1967)
- [10] S. Wexler und L.G. Pobo, J.Am.Chem.Soc. 91, 7233 (1969)
- [11] L.I. Bone und J.H. Futrell, J.Chem.Phys. 47, 4366 (1967)
- [12] F.H. Field, J.Am.Chem.Soc. 89, 5328 (1967)
- [13] S. Wexler und R.P. Clow, J.Am.Chem.Soc. 90, 3940 (1968)
- [14] D.M. Brouwer und E.L. Mackor, Proc.Chem.Soc. (1964), 147
- [15] L.R. Anders, J.L. Beauchamp, R.C. Dunbar und J.D. Baldeschwieler, J.Chem.Phys. 45, 1062 (1966)
- [16] J.L. Beauchamp, L.R. Anders und J.D. Baldeschwieler, J.Am.Chem.Soc. 89, 4569 (1967)
- [17] J.D. Baldeschwieler, Science 159, 263 (1968)
- [18] M. Inoue und S. Wexler, J.Am.Chem.Soc. 91, 5730 (1969)
- [19] R.C. Dunbar, J. Shen und G.A. Olah, J.Am.Chem.Soc. 94, 6862 (1972)
- [20] M.S.B. Munson, J.L. Franklin und F.H. Field, J.Phys.Chem. 68, 3098 (1964)

- [21] K.R. Ryon und J.H. Futrell, J.Chem.Phys. 42, 819 (1965)
- [22] L.I. Bone und J.H. Futrell, ibid. 46, 4084 (1967)
- [23] G.A.W. Derwish, A. Galli, A. Giardini-Guidoni und G.G. Volpi, ibid. 41, 2998 (1964)
- [24] S. Takamuku, K. Iseda und H. Sakurai, J.Am.Chem.Soc. 93, 2420 (1971)
- [25] L.M. Stock und H.C. Brown in "Advances in Physical Organic Chemistry", V. Gold Editor, Academic Press, London und New York, Vol. 1, 35 (1963)
- [26] G.A. Olah, S.H. Flood, S.J. Kuhn, M.E. Moffatt und N.A. Overchuck, J.Am.Chem.Soc. 86, 1046 (1964)
- [27] F. Cacace und E. Possagno, J.Am.Chem.Soc. 95, 3397 (1973)
- [28] F. Cacace und P. Giacomello, ibid. 95, 5851 (1973)
- [29] S.G. Lias und P. Ausloos, J.Chem.Phys. 43, 2748 (1965)
- [30] P. Ausloos, Progr.React.Kinet. 5, 113 (1969)
- [31] P. Ausloos und S.G. Lias, J.Am.Chem.Soc. 92, 5037 (1970)
- [32] R.E. Rebbert und P. Ausloos, J.Res.Nat.Bur.Stand., Sect. A, 76(4), 329 (1972)
- [33] F. Cacace und S. Caronna, J.Am.Chem.Soc. 89, 6848 (1967)
- [34] F. Cacace und R. Cipollini, Laboratorio di Chimica Nucleare del CNR, c/o Istituto di Chimica Farmaceutica, University di Roma (private Mitteilung)
- [35] S.G. Lias und P. Ausloos, J.Chem.Phys. 37, 877 (1962)
- [36] L.I. Bone, L.W. Sieck und J.H. Futrell, J.Chem.Phys. 44, 3667 (1966)
- [37] F. Cacace, R. Cipollini und G. Ciranni, J.Chem.Soc. (B), 2089 (1971)
- [38] F.W. Lampe und F.H. Field, Tetrahedron 7, 189 (1959)
- [39] G.A.W. Derwish, A. Galli, A. Giardini-Guidoni und G.G. Volpi, J.Chem.Phys. 40, 5 (1964)
- [40] E. Pettersson und E. Lindholm, Arkiv Fysik 24, 49 (1963)
- [41] G.A. Derwish, A. Galli, A. Giardini-Guidoni und G.G. Volpi, J.Chem.Phys. 41, 2298 (1964)
- [42] R.M. Haynes und P. Kebarle, J.Chem.Phys. 45, 3899 (1966)

- [43] G.A. Olah, J. Sommer und E. Namanworth, J.Am.Chem.Soc. 89, 3576 (1967)
- [44] F. Cacace, R. Cipollini und G. Occiucci, J.Chem.Soc., Perkin Trans. 2, 84 (1972)
- [45] F. Cacace und R. Cipollini, Radiochem.Radioanal.Letters 16, 343 (1974)
- [46] F. Cacace, R. Cipollini und M. Speranza (im Druck)
- [47] Jhong K. Kim, M.C. Findlay, W.G. Henderson und M.C. Caserio, J.Am.Chem.Soc. 95, 2184 (1973)
- [48] F. Cacace und G. Perez, J.Chem.Soc. (B), 2086 (1971)
- [49] F. Pleasonton und A.H. Snell, Proc.Roy.Soc. (London) Ser. A 211, 141 (1957)
- [50] T.A. Carlson und R.M. White in "Chemical Effects of Nuclear Transformations", Vol. 1, 23, IAEA Vienna (1965)
- [51] S. Wexler und G.R. Anderson, J.Chem.Phys. 33, 850 (1960)
- [52] J.B. Nicholas und E.P. Rack, J.Chem.Phys. 48, 4085 (1968)
- [53] E. Tachikawa, Bull.Chem.Soc. Japan 43, 63 (1970)
- [54] E. Tachikawa und T. Kahara, ibid. 43, 1293 (1970)
- [55] E. Tachikawa, ibid. 42, 2404 (1969)
- [56] J. Okamoto und E. Tachikawa, ibid. 42, 1504 (1969)
- [57] D.W. Oates, R.L. Ayres, R.W. Helton, K.S. Schwartz und E.P. Rack, Radiochem.Radioanal.Letters 4, 123 (1970)
- [58] S.H. Daniel und H.J. Ache, Radiochimica Acta 19, 132 (1973)
- [59] S.H. Daniel, H.J. Ache und G. Stöcklin, J.Phys.Chem. 78, 1043 (1974)
- [60] M.I. Stamouli und N.A. Katsanos, Z.Phys.Chem., Neue Folge 47, 306 (1965)
- [61] I.L. Leontiadis und N.A. Katsanos, ibid. 57, 38 (1968)
- [62] M.D. Mia und P.F.D. Shaw, Radiochimica Acta 6, 172 (1966)
- [63] J.A. Merrigan, J.B. Nicholas und E.P. Rack, Radiochimica Acta 6, 94 (1966)

- [64] P.R. Geissler und J.E. Willard, J.Phys.Chem. 67, 1675 (1963)
- [65] J. Franck und E. Rabinowitch, Trans.Farad.Soc. 30, 125 (1934)
- [66] J.S. Geiger, Phys.Rev. 158, 1094 (1967)
- [67] F. Schroth und J.P. Adloff, J.Chim.Phys. 61, 1373 (1964)
- [68] T.A. Carlson und R.M. White, J.Chem.Phys. 38, 2930 (1963)
- [69] M.D. Loberg und M.J. Welch, J.Am.Chem.Soc. 95, 1075 (1973)
- [70] M.D. Loberg, K.A. Krohn und M.J. Welch, ibid. 95, 5496 (1973)
- [71] A.A. Gordus und J.E. Willard, J.Am.Chem.Soc. 79, 4609 (1957)
- [72] E.P. Rack und A.A. Gordus, J.Chem.Phys. 34, 1855 (1961)
- [73] J. Vernois, A.H.A. Ghani und R. Muxart, Radiochem. Radioanal.Letters 12, 7 (1972)
- [74] G. Stöcklin, Proc. Panel Discussion on Hot Chemistry, IAEA, Vienna (1974)
- [75] R.M. Lambrecht, C. Mantescu, C.S. Redvanly und A.P. Wolf, J.Nucl.Med. 13, 266 (1972)
- [76] M.J. Welch, J.Am.Chem.Soc. 92, 408 (1970)
- [77] M. El Garhy, A. Halpern, E.J. Knust, R. Weinreich und G. Stöcklin, Abstracts of the XXIVth Intern. Congress of Pure and Applied Chemistry, IUPAC, Hamburg (1973)
- [78] G. Stöcklin, M. El Garhy und R. Weinreich, Proc. First World Congress of Nuclear Medicine, Tokio 1974 (Int.J.Nucl.Med., im Druck)
- [79] M. El Garhy und G. Stöcklin, Radiochem.Radioanal. Letters 18, 281 (1974)
- [80] G. Stöcklin, "Chemie heißer Atome", Verlag Chemie, Weinheim/Bergstraße (1969) und erweiterte franz. Ausgabe, Masson et Cie, Paris (1972)
- [81] W. Herr, F. Schmidt und G. Stöcklin, Z.Analyt.Chem. 170, 301 (1959)
- [82] G. Stöcklin und W. Tornau, Radiochimica Acta 6, 86 (1966)

- [83] L. Vasáros, H.-J. Machulla und W. Tornau, J.Chromatog. 62, 458 (1971)
- [84] E.J. Knust und M. Schüller, unveröffentlichte Ergebnisse
- [85] E.J. Knust, Institut für Nuklearchemie der KFA Jülich, Jül-940-NC (1973)
- [86] J.B. Nicholas, J.A. Merrigan und E.P. Rack, J.Chem. Phys. 46, 1996 (1967)
- [87] M. Yagi, K. Kondo und T. Kobayashi, Radiochem.Radioanal.Letters 9, 123 (1973)
- [88] R.R. Pettijohn und E.P. Rack, J.Phys.Chem. 76, 3342 (1972)
- [89] D.M. Brouwer, Rec.Trav.Chim. Pays-Bas, 87, 611 (1968)
- [90] D.M. Brouwer, E.L. Mackor und C. MacLean in "Carbocation Ions", Vol 2. G.A. Olah und P.v.R. Schleyer, Ed., Wiley-Interscience, New York, 884 (1970)
- [91] G.A. Olah, W.S. Tolgyesi und R.E.A. Dear, J.Org.Chem. 27, 3455 (1962)
- [92] G.A. Olah und M.W. Meyer, ibid. 27, 3464 (1962)
- [93] G.A. Olah, W.S. Tolgyesi und R.E.A. Dear, ibid. 27, 3449 (1962)
- [94] G.A. Olah, W.S. Tolgyesi und R.E.A. Dear, ibid. 27, 3441 (1962)
- [95] H.A. Benesi und J.H. Hildebrand, J.Am.Chem.Soc. 70, 2832 (1948)
- [96] H.A. Benesi und J.H. Hildebrand, ibid. 71, 2703 (1949)
- [97] T.M. Cromwell und R.L. Scott, J.Am.Chem.Soc. 72, 3825 (1950)
- [98] R.M. Keefer und L.J. Andrews, J.Am.Chem.Soc. 72, 4677, 5170 (1950)
- [99] R.M. Keefer und L.J. Andrews, J.Am.Chem.Soc. 73, 462 (1951)
- [100] R.S. Mullikan, J.Am.Chem.Soc. 72, 600 (1950)
- [101] J. Walkley, D.N. Glew und J.H. Hildebrand, J.Chem.Phys. 33, 621 (1960)
- [102] G.A. Olah und J.R. de Member, J.Am.Chem.Soc. 91, 2113 (1969)

- [103] G.A. Olah und E.G. Melby, J.Am.Chem.Soc. 94, 6220 (1972)
- [104] D.H. McDaniel und H.C. Brown, J.Org.Chem. 23, 420 (1958)
- [105] H.C. Brown und L.M. Stock, J.Am.Chem.Soc. 79, 5175 (1957)
- [106] H.C. Brown, G. Marino und L.M. Stock, J.Am.Chem.Soc. 81, 3310 (1959)
- [107] C.R. Smoot und H.C. Brown, J.Am.Chem.Soc. 78, 6249 (1956)
- [108] H.C. Brown und C.R. Smoot, *ibid.* 78, 6255 (1956)
- [109] S. Ehrenson, R.T.C. Brownlee und R.W. Taft, Prog. in Phys.Org.Chem., Ed. R. Streitwieser und R.W. Taft, John Wiley and Sons, 10, 1 (1973)
- [110] P.R. Wells, S. Ehrenson und R.W. Taft, Prog.Phys. Org.Chem. 6, 147 (1968)
- [111] J. Weiss, Radiat.Res. 45, 252 (1971)
- [112] L.M. Stock und F.W. Baker, J.Am.Chem.Soc. 84, 1661 (1962)
- [113] H.C. Brown und C.W. MacGary, J.Am.Chem.Soc. 77, 2300 (1955)
- [114] H.C. Brown und K.L. Nelson, J.Am.Chem.Soc. 75, 6292 (1953)
- [115] C.W. MacGary Jr., Y. Okamoto und H.C. Brown, J.Am. Chem.Soc. 77, 3037 (1955)
- [116] P.B.D. de la Mare, J.Chem.Soc., 4450 (1954)
- [117] P.B.D. de la Mare, J.T. Harvey, M. Hassan und S. Varma, J.Chem.Soc., 2756 (1958)
- [118] L.M. Stock, J.Org.Chem. 26, 4120 (1961)
- [119] M. Charton, Prog.Phys.Org.Chem. 8, 235 (1971)
- [120] M. Charton und B.I. Charton, J.Org.Chem. 33, 3872 (1968)
- [121] K. Bowden, N.B. Chapman und J. Shorter, J.Chem.Soc., 5239 (1963)
- [122] K. Bowden, M. Hardy und D.C. Perkin, Can.J.Chem. 46, 2929 (1968)

- [123] H. von Bakkum, P.E. Verkade und B.M. Wepster, Rec.Trav.Chim. Pays-Bas, 78, 815 (1959)
- [124] R.W. Taft Jr., J.Phys.Chem. 64, 1805 (1960)
- [125] H. Zollinger und C. Wittwer, Helv.Chim.Acta 39, 347 (1955)
- [126] A. Fischer, G.J. Leary, R.D. Topsom und J. Vaughan, J.Chem.Soc. (B), 782 (1966)
- [127] H.C. Brown und Y. Okamoto, J.Am.Chem.Soc. 80, 4979 (1958)
- [128] J.D. Roberts und W.T. Moreland, J.Am.Chem.Soc. 75, 2167 (1953)
- [129] R.W. Taft Jr., E. Price, I.R. Fox, I.C. Lewis, K.K. Andersen und G.T. Davis, J.Am.Chem.Soc. 85, 709 (1963)
- [130] R.W. Taft Jr., und I.C. Lewis, J.Am.Chem.Soc. 80, 2436 (1958)
- [131] R.W. Taft Jr. und I.C. Lewis, J.Am.Chem.Soc. 81, 5343 (1959)
- [132] R.W. Taft Jr. et al., J.Am.Chem.Soc. 81, 5352 (1959)
- [133] R.W. Taft Jr. et al., J.Am.Chem.Soc. 82, 756 (1960)
- [134] Y. Yukawa und Y. Tsuno, Bull.Chem.Soc. Japan 32, 971 (1959)
- [135] J.R. Knowles, R.O.C. Norman und G.K. Radda, J.Chem. Soc., 4885 (1960)
- [136] J. Hine, J.Am.Chem.Soc. 82, 4877 (1960)