

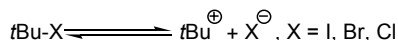
Björn Klein, Francesco Fabbretti und Jürgen O. Metzger

Institut für Reine und Angewandte Chemie
Universität Oldenburg, Postfach 2503, 26111 Oldenburg
e-mail: bjoern.klein@mail.uni-oldenburg.de

Die Solvolyse von *tert.*-Butylbromid und -iodid in Acetonitril wurde mittels Elektrospray-Ionisations-Massenspektrometrie (ESI-MS) untersucht. Das *t*Bu-Kation sowie das Bromid- bzw. Iodidion konnten eindeutig in der flüssigen Phase nachgewiesen werden. Der zeitliche Verlauf der Bildung des Kations sowie der entsprechenden Anionen wurde bis zu einer konstanten Gleichgewichtskonzentration verfolgt. Ferner wurde die Abhängigkeit der Intensität des *t*Bu-Kations und der Halogenidionen von der Konzentration des Substrats untersucht.

Einleitung

Die nucleophile Substitution und die ionische β -Eliminierung zählen zu den präparativ sehr wichtigen Reaktionen. Bei beiden Reaktionen kann zwischen zwei Reaktionsmechanismen unterschieden werden. Die S_N1 -Reaktion führt über ein Carbokation als Intermediat zum Produkt, während das Produkt der S_N2 -Reaktion ohne Zwischenstufe direkt aus den Substraten gebildet wird. Dies gilt ebenfalls für die E1- und E2-Reaktion. Die Stabilitätsreihe der Carbokationen *tert.* > *sec.* > *prim.*, die Reihenfolge der Nucleofugie der Abgangsgruppe und der Einfluss der Ionisierungsstärke des Lösungsmittels sind grundlegendes Lehrbuchwissen. Allerdings gibt es keine einfache und allgemeine Methode, die Carbokationen R^+ als reaktive Zwischenstufe und die dazugehörigen Anionen X^- direkt nachzuweisen sowie deren Bildung direkt zu verfolgen. Wir untersuchten mittels ESI-MS die Solvolyse von *tert.*-Butylhalogeniden in Acetonitril.



$$\frac{[tBu^+] \cdot [X^-]}{[tBuX]} = K \quad (1)$$

$$[tBu^+] = [X^-] = K^{1/2} \cdot [tBuX]^{1/2} \quad (2)$$

Ergebnisse und Diskussion

Die *tert.*-Butylhalogenide ($X = Cl, Br, I$) wurden in Acetonitril (10^{-3} M) gelöst und die Lösung mittels ESI-MS vermessen. Der zeitliche Verlauf der Bildung des Ions bei m/z 57 (Abb. 1) und ebenso der entsprechenden Anionen bis zum Erreichen eines konstanten Wertes wurde mittels ESI-MS verfolgt.

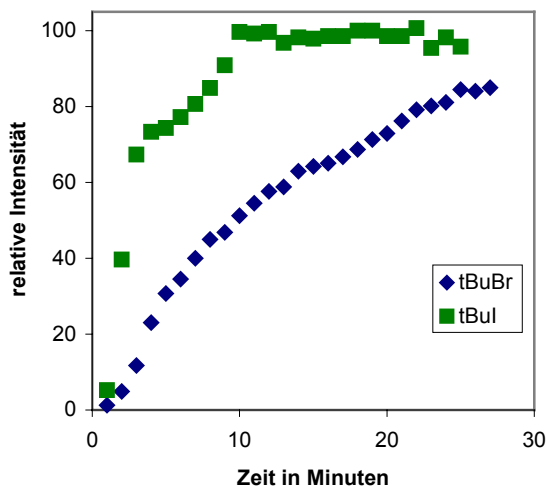


Abb. 1. Zeitlicher Verlauf der Intensität der Kationenbildung (m/z 57) aus einer Lösung von *tert.*-Butylbromid und *tert.*-Butyliodid in Acetonitril (10^{-3} M). Die maximale Intensität wurde auf 100 normiert.

Die Geschwindigkeit der Solvolyse sinkt erwartungsgemäß in der Reihe $X = I > Br > Cl$ ebenso wie die Intensität der Ionen. Für $X = Cl$ ist die Intensität so gering, dass bisher keine befriedigenden Daten gemessen werden konnten.

Der Einfluss der Substratkonzentration auf die Intensität des *tert.*-Butylkations wurde im Bereich von 250 μ mol/L bis 10 mmol/L in Acetonitril untersucht. Die Lösungen wurden nach Einstellung des Gleichgewichts (mindestens 60 Minuten im Falle des *tert.*-Butylbromids und mindestens 30 Minuten im Falle des *tert.*-Butyliodids) vermessen. Abbildung 2 und 3 zeigen eine Wurzelabhängigkeit der Intensität des *t*Bu-Kations von der Konzentration des Substrats entsprechend Gleichung (2).

Die Bestimmung der Intensitäten der Anionen (Iodid (m/z 127) bzw. Bromid (m/z 79)) ergab vergleichbare Ergebnisse.

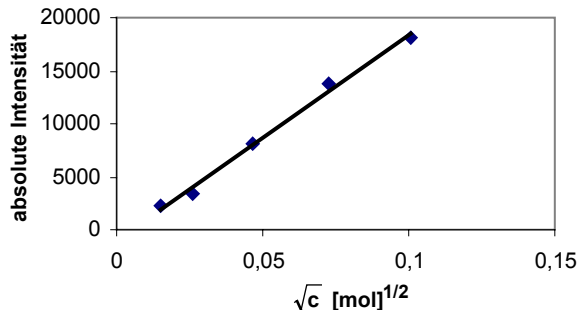


Abb. 2. Abhängigkeit der Intensität des *t*Bu-Kations (m/z 57) von der Konzentration von *tert.*-Butyliodid in Acetonitril.

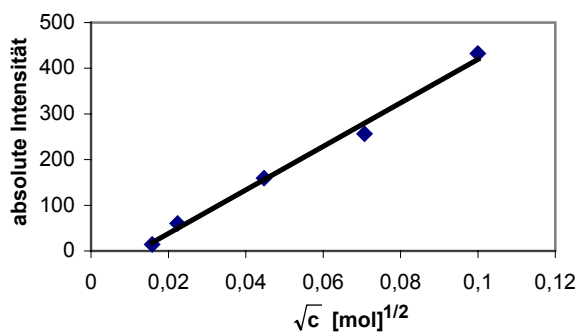


Abb. 3. Abhängigkeit der Intensität des *t*Bu-Kations (m/z 57) von der Konzentration von *tert.*-Butylbromid in Acetonitril.

Die Ergebnisse (Abb. 1-3) zeigen, dass das mittels ESI-MS gemessene *tert.*-Butylkation sowie das Bromid- bzw. Iodidion in der Lösung durch Solvolyse gebildet werden. Die Einstellung des Gleichgewichts kann zeitaufgelöst verfolgt werden (Abb. 1). Die Intensität der Ionen zeigt eine Abhängigkeit von der Konzentration des Substrats, die für die Einstellung des Solvolyssegleichgewichts erwartet wird (Gl. 2).