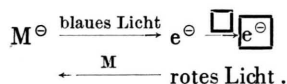


umgekehrter Richtung bewegen, wobei — abgesehen vom ersten Bleichen nach der  $\gamma$ -Bestrahlung — kaum ein Verlust an Elektronen eintritt:



Ähnliche Beobachtungen sind von MILLER und DYNE<sup>8</sup> bei Ausbleichversuchen mit Diphenyl als gelöster Substanz gemacht worden. Auf Grund dieser Ergebnisse beim Bleichen schreiben wir die in Tab. 1 angegebenen Absorptionsbanden den Anionen  $(C_6H_5)_3SiCl^{\ominus}$  bzw.  $(C_6H_5)_4Si^{\ominus}$  zu. Die Abtrennung des Elektrons geschieht erst bei Einstrahlung von

<sup>8</sup> P. J. DYNE u. O. A. MILLER, *Canad. J. Chem.* **43**, 26961 [1965].

Licht, dessen Wellenlänge mit den kurzwelliger gelegenen Absorptionsbanden dieser Anionen übereinstimmt.

Wie bereits erwähnt, ließen sich die Absorptionsbanden der übrigen in Tab. 1 erwähnten Verbindungen durch blaues Licht entweder gar nicht oder nur langsam ausbleichen; außerdem stieg die Intensität der 12 000 Å-Bande beim Belichten nicht an. Unter Anwendung der oben dargelegten Kriterien möchten wir alle Banden nach Tab. 1 mit Ausnahme der erwähnten Anionenbanden für die beiden letztgenannten Verbindungen der Tabelle freien Siliciumradikalen zuordnen, die beim Angriff des Elektrons aus der ursprünglichen Verbindung durch Abspaltung eines Chloratoms entstehen.

## Die unimolekulare thermische Spaltung von Äthylchlorid-2-d<sub>3</sub> und Äthylchlorid-2-d<sub>1</sub> nach einem Vierzentrenmechanismus

G. W. VÖLKER\* und H. HEYDEMANN

Institut für physikalische Chemie der Universität Frankfurt/Main

(Z. Naturforschg. **23 b**, 1407—1411 [1968]; eingegangen am 13. April 1968)

The unimolecular thermal decomposition of chloroethane-2-d<sub>3</sub> and chloroethane-2-d<sub>1</sub> was studied in a static system at two temperatures and at pressures between 0.1 and 10 mm Hg. The rate constants for the high pressure limit were obtained from these measurements and used to calculate the Arrhenius equations. The decomposition of chloroethane-2-d<sub>3</sub> was also studied at high conversions and yielded almost exclusively (97%) DCl and CD<sub>2</sub>CH<sub>2</sub> as shown by mass spectrometric analysis thus proving a molecular elimination mechanism via a four-centered reaction complex.

Hypothesen über den Mechanismus der thermischen Chlorwasserstoffabspaltung aus chlorierten Kohlenwasserstoffen wurden von verschiedenen Autoren vorgetragen<sup>1-7</sup>. MARTENS, DELAET und GOLDFINGER<sup>1</sup> stellten fest, daß einige höher chlorierte Äthane nach einem Radikalmechanismus zerfallen und daß Chloräthan und 1.1-Dichloräthan auf den Zerfall von 1.2-Dichloräthan inhibierend wirken; auf Grund dieser Beobachtungen äußerten sie Zweifel an einem molekularen Mechanismus für die Chloräthanpyrolyse. Im Gegensatz dazu gehen die Arbeiten von MACCOLL und THOMAS<sup>2</sup>, HASSLER und SETSER<sup>3</sup>, BEN-

SON und HAUGEN<sup>4</sup>, O'NEAL und BENSON<sup>5</sup> sowie die eigenen<sup>6</sup> von der Annahme aus, daß bei dieser Reaktion ein unimolekularer Mechanismus mit einem vierzentrigen Übergangskomplex vorliegt. Für die Prüfung der Genauigkeit theoretischer Berechnungen am experimentellen Befund ist die Frage des Mechanismus von entscheidender Bedeutung. Von HASSLER und SETSER<sup>3</sup>, DEES und SETSER<sup>7</sup> sowie von uns<sup>6</sup> wurden detaillierte Berechnungen für die Zerfälle von C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>Cl und C<sub>2</sub>D<sub>5</sub>Cl nach der Theorie von RICE, RAMSPERGER, KASSEL und MARCUS (RRKM-Theorie) durchgeführt. Für solche Berechnungen benötigt man

\* Neue Adresse: Dr. G. W. VÖLKER, Frankfurt a. M., Gutleutstraße.

<sup>1</sup> G. MARTENS, M. DELAET u. P. GOLDFINGER, *Scientific Note No. 2*, DA-91-591-EUC-3200, 1964; G. MARTENS, *J. Chim. physique Physico-Chim. biol.* **1965**, 227.

<sup>2</sup> A. MACCOLL u. P. J. THOMAS, *Nature* [London] **176**, 392 [1955]; *Progr. React. Kinetics* **4**, 119 [1967].

<sup>3</sup> J. C. HASSLER u. D. W. SETSER, *J. chem. Physics* **45**, 3246 [1966].

<sup>4</sup> S. W. BENSON u. G. R. HAUGEN, *J. Amer. chem. Soc.* **87**, 4036 [1965].

<sup>5</sup> H. E. O'NEAL u. S. W. BENSON, *J. physic. Chem.* **71**, 2903 [1967].

<sup>6</sup> a) H. HEYDTMANN u. G. W. VÖLKER, *Z. physik. Chem. N.F.* **55**, 296 [1967]; b) H. HEYDTMANN, *Chem. Physics Letters* **1**, [1967].

<sup>7</sup> K. DEES u. D. W. SETSER, *J. chem. Physics*, in press.

außerdem genaue Werte für die Arrhenius-Parameter der Zerfallsreaktionen im Grenzfall hoher Drucke.

Zur Prüfung der vorgeschlagenen Mechanismen analysierten wir die Produkte des Zerfalls von  $\text{CD}_3\text{CH}_2\text{Cl}$ . Die Bestimmung der Zerfallsgeschwindigkeiten von  $\text{CD}_3\text{CH}_2\text{Cl}$  und  $\text{CDH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$  gestattet eine Diskussion des primären und des sekundären Isotopieeffekts.

### Substanzen und Meßmethode

Die benutzte statische Versuchsanordnung und die Meßmethode wurden bereits an anderer Stelle beschrieben <sup>6a</sup>.

Die Synthese von Chloräthan-2- $\text{d}_3$  ging aus von Essigsäure- $\text{d}_4$  (Merck), die mit Lithiumaluminiumhydrid in ätherischer Lösung zu  $\text{CD}_3\text{CH}_2\text{OH}$  reduziert wurde <sup>8</sup>. Die Chlorierung des Alkohols erfolgte mit  $\text{PCl}_3$  in Gegenwart von  $\text{ZnCl}_2$ . Eine fraktionierte Destillation im Vakuum lieferte das sehr reine Produkt: stöchiometrische Reinheit 99,5% und Reinheit der Konfiguration größer als 97,2 Prozent.

Chloräthan-2- $\text{d}_1$  wurde hergestellt durch Anlagerung von  $\text{DCl}$  an Äthylen in Gegenwart eines  $\text{AlCl}_3$ -Asbest-Katalysators bei  $-78^\circ\text{C}$  <sup>9, 10</sup>. Massenspektrometrisch ergab sich eine stöchiometrische Reinheit von 97 Pro-

zent. Mit Hilfe der Protonenresonanz konnte gezeigt werden, daß 98% aller Deuteriumatome am C-2-Atom gebunden waren.

Das zu Eichzwecken benötigte Äthylen- $\text{d}_1$  wurde aus 1,2-Dibromäthan- $\text{d}_1$  durch Abspaltung von  $\text{Br}_2$  mit Zinkspänen erhalten <sup>11</sup>. 1,2-Dibromäthan- $\text{d}_1$  entstand durch Anlagerung von  $\text{DBr}$  an Vinylbromid bei Bestrahlung mit einer Quecksilberdampfampe.

### Ergebnisse der Druckmessungen

Die Geschwindigkeitskonstanten erster Ordnung,  $k_{\text{uni}}$ , wurden aus dem Anfangsanstieg der Druck-Zeit-Kurven ermittelt <sup>6a</sup>. Die Messungen wurden im Bereich der Druckabhängigkeit durchgeführt. Die Mittelwerte für  $k_{\text{uni}}$  aus mehreren Zerfallsreaktionen eines Druckbereiches sind in den Tab. 1 und 2 für die Substanzen  $\text{CD}_3\text{CH}_2\text{Cl}$  und  $\text{CDH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$  zusammengestellt.

Aus den Werten der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten bei den fünf verschiedenen Temperaturen wurden Arrhenius-Parameter für den  $\text{CD}_3\text{CH}_2\text{Cl}$ -Zerfall in Abhängigkeit vom Anfangsdruck bestimmt (Tab. 3). Tab. 3 zeigt außerdem Werte für den intermolekularen Isotopieeffekt  $k_{\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}}/k_{\text{CD}_3\text{CH}_2\text{Cl}}$ .

$T$ [°K]	Druckbereich $p_a$ [Torr]	Anzahl der Messungen	$\bar{k}_{\text{uni}} \cdot 10^4$ [sec <sup>-1</sup> ]	$T$ [°K]	Druckbereich $p_a$ [Torr]	Anzahl der Messungen	$\bar{k}_{\text{uni}} \cdot 10^4$ [sec <sup>-1</sup> ]
712,5	$\infty$ (extrap.)	—	0,594	755,0	$\infty$ (extrap.)	—	5,63
	9,60—8,10	4	0,574		10,1—9,20	5	5,06
	5,96—5,20	5	0,533		8,00	1	4,75
	4,90—4,76	3	0,509		6,90—6,10	7	4,66
	3,70—3,06	5	0,488		5,87—5,24	6	4,38
	2,55—2,08	6	0,468		4,19—3,06	8	4,09
	1,41—1,22	6	0,448		2,66—2,16	8	3,77
	0,94—0,88	6	0,445		1,92—1,14	6	3,52
	0,73—0,57	5	0,429		1,00—0,90	4	3,52
	0,52—0,48	3	0,435		0,73—0,67	3	3,51
	0,45—0,40	2	0,393		0,60—0,50	7	3,35
	0,36—0,34	2	0,378		0,44—0,40	6	2,91
	0,23—0,22	2	0,352		0,29—0,27	2	2,42
	0,13	1	0,231		0,20—0,08	3	2,28
725,5	$\infty$ (extrap.)	—	1,36	745,0	$\infty$ (extrap.)	—	4,36
	5,99—5,70	3	1,05		5,96—5,46	3	2,90
	3,86—3,63	3	0,936		3,50—3,34	3	2,36
734,8	$\infty$ (extrap.)	—	3,38				
	5,95—5,62	3	1,74				
	4,19—3,48	2	1,42				

Tab. 1. Mittelwerte der Geschwindigkeitskonstanten für den Zerfall von Äthylchlorid-2- $\text{d}_3$  bei fünf Temperaturen. Eine lineare Extrapolation  $1/k$  aufgetragen gegen  $1/p_a$  lieferte  $k_{\text{uni}}$  für den Grenzwert hoher Drucke <sup>6a</sup>.

<sup>8</sup> J. G. BURR, J. phys. Chem. **61**, 1483 [1957].

<sup>9</sup> R. S. WAGNER u. B. P. BAILEY, J. chem. Physics **26**, 1588 [1957].

<sup>10</sup> J. KLOPSTOCK, Diplomarbeit, Frankfurt/Main 1965.

<sup>11</sup> A. MURRAY, III u. D. L. WILLIAMS, Organic Synthesis with Isotopes, Vol. II, Interscience, New York 1958, S. 1474 ff.

$T$ [°K]	Druckbereich $p_a$ [Torr]	Anzahl der Messungen	$\bar{k}_{uni} \cdot 10^4$ [sec <sup>-1</sup> ]	$T$ [°K]	Druckbereich $p_a$ [Torr]	Anzahl der Messungen	$\bar{k}_{uni} \cdot 10^4$ [sec <sup>-1</sup> ]
712,5	$\infty$ (extrap.)	—	1,06	753,3	$\infty$ (extrap.)	—	9,46
	9,10—8,18	4	1,05		9,50—9,17	3	9,02
	7,30—6,90	3	1,03		8,23—7,25	2	8,75
	6,44—6,04	3	1,00		7,10—6,80	3	8,14
	5,72—4,98	3	0,96		6,02—5,67	3	7,56
	4,61—4,26	3	0,93		4,86—3,96	6	6,79
	3,29	1	0,89		3,35—3,26	3	6,22
	2,20—1,55	5	0,806		2,41—1,97	6	5,95
	0,89—0,58	5	0,707		1,72—1,53	3	5,58
	0,47—0,41	3	0,697		1,30—1,28	3	5,14
	0,34—0,27	2	0,670		1,04—0,84	6	5,04
	0,14	1	0,710		0,72—0,59	3	4,63
					0,30—0,23	6	4,33
					0,19	1	3,6

Tab. 2. Mittelwerte der Geschwindigkeitskonstanten für den Zerfall von Äthylchlorid-2-d<sub>1</sub> bei zwei Temperaturen. Extrapolation für  $p_a \rightarrow \infty$  wie für Tab. 1 angegeben.

Druckbereich [Torr]	$E_{exp}$ [kcal/Mol]	$\log A$ [ $A$ in sec <sup>-1</sup> ]	$k_H/k_D$ bei 712,5°K	$k_H/k_D$ bei 755°K
CD <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> Cl:				
3—4	52,9	11,91	2,30	—
5—6	55,9	12,97	2,20	2,10
$\infty$ (extrap.)	58,5	13,77	1,97	1,85
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> Cl:				
~ 5,30	56,9	13,48	—	—
~ 6,60	57,1	13,54	—	—
$\infty$ (extrap.)	56,7	13,46	—	—

Tab. 3. Druckabhängigkeit der Arrhenius-Parameter für den CD<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>Cl- und den C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>Cl-Zerfall und Isotopieeffekt (s. Text).

Die extrapolierten  $k_\infty$ -Werte liefern für den CDH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Cl-Zerfall folgende Arrhenius-Gleichung:

$$k_\infty = 10^{13,59 \pm 0,20} \cdot \exp(-57\,200 \pm 500/RT) \text{ sec}^{-1}.$$

Im Anschluß an die Untersuchung der beiden deuterierten Verbindungen wurden elf Kontrollmessungen an C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>Cl bei 755 °K und Drucken zwischen 5,3 und 9,6 Torr durchgeführt. Mit den bereits an anderer Stelle veröffentlichten Werten für C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>Cl bei 712,5 °K erhält man die in Tab. 3 (drei letzten Zeilen) angegebenen Werte. Die aus diesen berechenbaren  $k_\infty$ -Werte stimmen gut mit den früher erhaltenen Ergebnissen<sup>12</sup> überein und sind ein Zeichen für die Reproduzierbarkeit unserer Messungen.

### Ergebnisse der massenspektrometrischen Untersuchungen

Die Reaktionsprodukte von vier Versuchen mit CD<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>Cl, durchgeführt bei 755 °K bis nahezu zum

100-proz. Umsatz, wurden massenspektrometrisch untersucht, erstens um eventuelle Nebenreaktionen festzustellen und zweitens, um Aussagen über den Abspaltungsmechanismus zu erhalten. Die Versuchsbedingungen und die Ergebnisse zeigt Tab. 4.

	Versuch 1	Versuch 2	Versuch 3	Versuch 4
Anfangsdruck:	0,89	2,21	0,55	0,87
Enddruck:	1,76	4,45	1,08	1,72

$m/e$	$m/e$	$m/e$			
12	0,56 ± 0,03	18	5,42 ± 0,50	27	35,17 ± 0,31
13	0,52 ± 0,02	19	2,7 ± 1,1	28	36,1 ± 0,8
14	1,76 ± 0,02	20	0,31 ± 0,09	29	37,3 ± 0,7
15	0,56 ± 0,02	24	1,53 ± 0,02	30	100,00
16	1,73 ± 0,06	25	2,43 ± 0,02	31	3,1 ± 0,9
17	1,42 ± 0,11	26	10,69 ± 0,14	32	0,55 ± 0,35
				67	0,23 ± 0,17

Tab. 4. Versuchsdaten und Mittelwerte der relativen Ionenströme aus Massenspektren für die Zerfallsprodukte von Äthylchlorid-2-d<sub>3</sub> bei 755 °K. Versuchsbedingungen (Massenspektrometer Atlas CH3): Zugspannung = 2,1 V; Ionisierungsstromstärke = 17  $\mu$ A; Beschleunigungsspannung = 50 eV; Druck im Vorratsgefäß des Massenspektrometers:  $3 \cdot 10^{-3}$  bis  $13 \cdot 10^{-3}$  Torr; Empfindlichkeit für Äthylen:  $E_{C_2H_4} = 823,2$  Einh./( $10^{-2}$  Torr); *basepeak* 30; alle Spektren korrigiert für <sup>13</sup>C-Anteile. Die angegebenen Fehler sind mittlere Fehler.

Zur Deutung von massenspektrometrischen Aufnahmen der Pyrolyseprodukte des CDH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Cl-Zerfalls bei 712,5 °K wurden Eichmischungen von C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>D mit C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> ausgemessen. Wegen der zu erwartenden Druckabhängigkeit des Isotopieeffektes blieben die Untersuchungen auf Reaktionen mit nied-

<sup>12</sup> H. HARTMANN, H. G. BOSCHE u. H. HEYDTMANN, Z. physik. Chem. N.F. 42, 329 [1964].

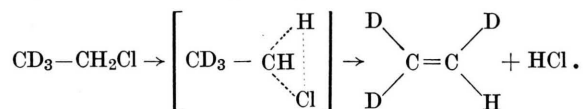
rigen Umsätzen beschränkt. Das Mischmassenspektrum aus den drei Komponenten Äthylchlorid-2-d<sub>1</sub>, Äthylen und Äthylen-d<sub>1</sub> wurde für Äthylchlorid und anschließend für <sup>13</sup>C-Anteile korrigiert. Das verbleibende Spektrum aus Äthylen und Äthylen-d<sub>1</sub> wurde nach dem Verhältnis der *parentpeaks* ausgewertet. Aus sechs Messungen bei einem Anfangsdruck von ca. 0,40 Torr ergab sich für den intramolekularen Isotopieeffekt:

$$[C_2H_3D]/2[C_2H_4] = k_H/k_D = 1,7 \pm 0,6 \text{ bei } 712,5 \text{ }^\circ\text{K.}$$

### Diskussion

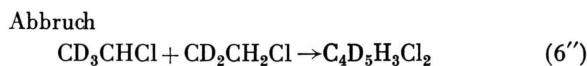
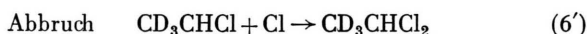
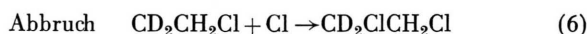
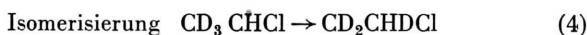
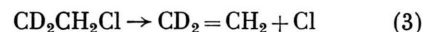
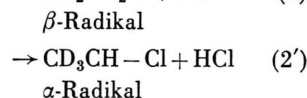
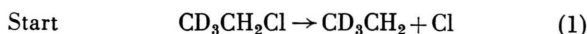
Die massenspektroskopische Untersuchung der Pyrolyseprodukte von CD<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>Cl gab Aufschluß über den Mechanismus der Chlorwasserstoffabspaltung aus Äthylchlorid und soll zuerst besprochen werden.

Setzt man einen molekularen Mechanismus für die Abspaltung voraus, so war bislang ungeklärt, ob nicht neben der vermuteten β-Abspaltung (Vierzentrenprozeß) auch ein gewisser Anteil von α-Abspaltung (Dreizentrenprozeß) an der Reaktion beteiligt ist. Ein Dreizentren-Mechanismus für die Halogenwasserstoffabspaltung in der Gasphase liegt sehr wahrscheinlich bei der Pyrolyse von Chloroform<sup>13</sup> und von fluorierten Äthanen<sup>14</sup> vor. Aus einer Formulierung der α-Abspaltung für Äthylchlorid-2-d<sub>3</sub> folgt, daß dabei Äthylen-d<sub>3</sub> entstehen muß:



Wie die massenspektrometrische Analyse zeigt (Tab. 4), kann die α-Eliminierung im vorliegenden Fall mit höchstens (3 ± 1%) an der Gesamtreaktion beteiligt sein<sup>15</sup>. Dies ist deshalb ein maximaler Wert, weil die isotopische Verunreinigung der Ausgangssubstanz sowie Sekundärreaktionen im Massenspektrometer vernachlässigt wurden. Außerdem ist zu bedenken, daß der Deuterium-Isotopieeffekt für den Vierzentrenprozeß den Dreizentrenprozeß begünstigt.

Nach den von MARTENS, DELAET und GOLDFINGER<sup>1</sup> entwickelten Vorstellungen wären für den Zerfall von CD<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>Cl folgende Elementarprozesse neben einer molekularen Abspaltung zu berücksichtigen:



Eine Kettenreaktion über die Elementarschritte (1), (2) und (3) und einen Abbruchschritt würde (bis auf die Produkte des Abbruchschrittes) zu den gleichen Produkten wie ein molekularer Vierzentrenprozeß führen. Messungen von MARTENS<sup>1</sup> haben gezeigt, daß die Abstraktionsreaktion (2') nicht vernachlässigbar ist, sondern überwiegt. Unter thermischen Bedingungen wird für C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>Cl  $k_2'/k_2 = 3$  angegeben und wegen des Isotopieeffekts ist in dem hier diskutierten Fall anzunehmen<sup>16</sup>  $k_2'/k_2 = 6$ . Die Reaktion (2') führt gefolgt von Reaktion (5) – ebenso wie die Reaktion (2) – zum Radikal CD<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Cl, das unimolekular zerfällt. Daneben wird aber ein vierfach deuteriertes Äthylchlorid gebildet. Pro Mol α-Radikal wird also – in Gegenwart eines Überschusses von Äthylchlorid-2-d<sub>3</sub> – ein Mol Äthylchlorid-d<sub>4</sub> gebildet. Die Produkte der möglichen Schritte (6') und (6'') können in dieser Bilanz vernachlässigt werden, da das Massenspektrum nicht gestattet, eine Bildung nennenswerter Mengen an Dichloräthanen und Dichlorbutanen anzunehmen. Wei-

<sup>13</sup> L. D. WESCOTT u. P. S. SKELL, J. Amer. chem. Soc. **87**, 1721 [1965]; R. STEUDEL, Tetrahedron Letters [London] **19**, 1845 [1967].

<sup>14</sup> J. T. BRYANT, B. KIRTMAN u. G. O. PRITCHARD, J. phys. Chem. **71**, 1960 [1967].

<sup>15</sup> Zu einem ähnlichen Schluß gelangten kürzlich Y.-N. TANG u. ROWLAND (J. Amer. chem. Soc. **90**, 570 [1968]) für den Zerfall von durch Rückstoß-Tritium hochangeregten Äthylchloriden. Argumente für einen molekularen Abspaltungs-

mechanismus lieferten außerdem A. E. SHILOV u. R. D. SABIROVA (Kinetika i kataliz, **5**, 40 [1964]), die den Zerfall von Äthylchlorid-d<sub>1</sub> bei einer Temperatur untersucht haben, sowie A. T. BLADES, P. W. GILDERSON u. M. G. H. WALLBRIDGE (Canad. J. Chem. **40**, 1533 [1962]) durch Untersuchung des Zerfalls von Äthylbromid-d<sub>0</sub> und Äthylbromid-d<sub>5</sub>.

<sup>16</sup> G. C. FETTIS u. J. H. KNOX, Progr. React. Kinetics **2**, 1 [1964].

ter wurde die Isomerisierungsreaktion (4) nicht berücksichtigt, die eine Bildung von  $C_2D_3H$  zur Folge hätte. Das vierfach deuterierte Äthylchlorid führt mit großer Wahrscheinlichkeit zur Bildung von  $C_2D_3H$ .

Berücksichtigt man, daß die Bildungsgeschwindigkeiten des Äthylens-1- $d_2$  über die beiden Konkurrenzreaktionen (2) und (2') unter den üblichen Annahmen stationärer Radikalkonzentrationen sich verhalten wie  $(k_2'/k_2)^{1/2}$  und daß sich auf dem Wege (2') in der Folge noch eine äquivalente Menge höher deuterierten Äthylens bildet, so ist zu erwarten:

$$\sum_{n>2} [C_2D_nH_{(4-n)}] / [C_2D_2H_2] \cong 6^{1/2} / (1 + 6^{1/2}) = 0,7.$$

Aus der analytisch festgestellten Menge von 3% höher deuterierter Substanz kann also auf eine maximale Beteiligung des Radikalmechanismus am  $CD_3CH_2Cl$ -Zerfall von 7% geschlossen werden.

Die extrapolierten  $k_\infty$ -Werte stimmen für das  $CD_3CH_2Cl$  mit den Werten für das  $C_2D_5Cl$ <sup>6a</sup> gut überein. Dies gilt vor allem für den Wert bei 712,5 °K, der am besten gesichert erscheint, da der extrapolierte Wert nur wenig von dem höchsten gemessenen abweicht. Auch die Arrhenius-Gleichung für  $CD_3CH_2Cl$  bei hohen Drucken ist derjenigen für die vollständig deuterierte Substanz sehr ähnlich ( $C_2D_5Cl$ :  $E_{exp} = 58,7 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,  $\log A = 13,78$ ). Es ist außerdem bemerkenswert, daß – wie von der RRKM-Theorie gefordert – bei der tieferen Temperatur (712,5 °K) der  $k_{uni,\infty}$ -Wert offensichtlich bereits bei tieferen Anfangsdrucken erreicht wird<sup>6a</sup>. Die aus der Tab. 3 abzulesende starke Druckabhängigkeit der Aktivierungsenergie ist ungewöhnlich; sie wurde für den Zerfall von  $C_2D_5Cl$  nicht beobachtet<sup>6a</sup> und wird auch von der Theorie nicht vorhergesagt<sup>17</sup>.

Interessant ist es, den sekundären Isotopieeffekt bei der betrachteten Reaktion zu studieren. Ein solcher Isotopieeffekt tritt dann auf, wenn ein H-Atom, das nicht dem Viererzentrum des Übergangszustandes angehört, durch ein D-Atom ersetzt wird. Der sekundäre Isotopieeffekt der 1-D-Atome ist offenbar gering, da

$$k_\infty(CD_3CH_2Cl) / k_\infty(C_2D_5Cl)_{712,5^\circ K} \cong 1,01.$$

Für die Monodeutero-Verbindung erhält man bei 712,5 °K einen Wert für  $k_\infty$ , der mit einer früher von KLOPSTOCK<sup>10</sup> gefundenen Gleichung

$$k_\infty(CH_2DCH_2Cl) = 10^{13,25 \pm 17} \exp(-56\,200 \pm 600/RT) \text{ sec}^{-1}$$

gut zu vereinbaren ist. Dieser Wert ist um  $(6 \pm 2)\%$  größer als  $2k_\infty(C_2H_5Cl)/3 + k_\infty(CD_3CH_2Cl)/3$ . Ohne genaue Produktanalyse ist für diese Reaktion eine sichere Aussage über primäre und sekundäre Isotopieeffekte nicht möglich. Nimmt man alleine eine beschleunigte DCl-Abspaltung in dieser Verbindung an, so ergibt sich aus der Beziehung

$$k_\infty(CH_2DCH_2Cl) = 2k_\infty(C_2H_5Cl)/3 + (1 + \alpha)k_\infty(CD_3CH_2Cl)/3$$

ein bemerkenswert großer Isotopieeffekt pro H-Atom von

$$(1 + \alpha)^{1/2} = 1,19 \pm 0,13.$$

Unter den angegebenen Voraussetzungen berechnet man aus der Bruttogeschwindigkeit für  $k_\infty(CH_2DCH_2Cl)$  einen primären intramolekularen Isotopieeffekt  $k_H/k_D = 1,4$ , dem der leider ebenfalls sehr unsichere massenspektrometrische Wert von  $1,7 \pm 0,6$  zur Seite gestellt werden kann.

DEES und SETSER<sup>7</sup> haben sich kürzlich im Zusammenhang mit ihren Berechnungen für den Zerfall einiger deuterierter chlorierter Äthane mit dem Isotopieeffekt beschäftigt. Aus den von DEES<sup>18</sup> tabellierten Werten kann man den sekundären Isotopieeffekt berechnen. Für eine innere Energie von  $63 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$  erhält man z. B. einen Wert von  $\cong 1,6$  für  $CH_2DCH_2Cl$  und einen solchen von  $\cong 1,9$  für  $CD_2HCD_2Cl$  pro Wasserstoffatom. Die Werte sind jedoch nicht unmittelbar mit thermischen Isotopieeffekten vergleichbar, da für diese eine Integration über alle Energien vorzunehmen ist.

Wir danken Professor Dr. H. HARTMANN für die stete Förderung unserer Arbeiten und Professor D. W. SETSER für die Freundlichkeit, uns noch nicht publizierte Manuskripte und die master thesis von K. DEES zu übersenden. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft sind wir für die finanzielle Unterstützung unserer Arbeiten zu Dank verpflichtet.

<sup>17</sup> R. L. JOHNSON u. D. W. SETSER, J. physic. Chem. **71**, 4366 [1967].

<sup>18</sup> K. DEES, master's thesis, Kansas State University 1968.