

## IVAR UGI und FRIEDRICH BECK

## Solvolyse von Carbonsäurederivaten, I

## Reaktion von Carbonsäurehalogeniden mit Wasser und Aminen

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität München

(Eingegangen am 20. Dezember 1960)

Die *RG* der Hydrolyse von 37 Carbonsäurehalogeniden in 89.1-vol.-proz. Aceton wurde mit Hilfe eines selbstregistrierenden Leitfähigkeitsgerätes gemessen. Der Einfluß des Lösungsmittels und zugesetzter Amine auf die *RG* wurde untersucht. Wahrscheinlich spielen je nach Reaktionsbedingungen und Konstitution der Reaktionsteilnehmer  $S_N1$ - und Additions-Eliminierungs-Mechanismen eine Rolle.

Nucleophile Substitutionsreaktionen an Carbonsäurederivaten, insbesondere die Verseifung von Carbonsäureestern, gehören bezüglich ihres Mechanismus zu den am sorgfältigsten untersuchten Reaktionen der organischen Chemie<sup>1)</sup>.

Die Umsetzungen von Carbonsäurehalogeniden mit nucleophilen Reaktionspartnern sind in dieser Hinsicht noch relativ wenig studiert worden. Vor allen Dingen fehlt es an vergleichbaren *RG*-Daten. Dies liegt daran, daß die Mehrzahl solcher Reaktionen sehr rasch abläuft und nur die *RG* einiger weniger, mit herkömmlichen Methoden<sup>2-12)</sup> noch verfolgbare — von wenigen Ausnahmen<sup>2)</sup> abgesehen — aromatischer Säurechloride gemessen werden konnte.

Das Hauptaugenmerk der bisher publizierten Untersuchungen auf diesem Gebiet galt dem Chemismus der Hydrolyse von Benzoylchlorid. BERGER und OLIVIER<sup>3)</sup> bestimmten 1927 die *RG* der Hydrolyse einiger monosubstituierter Benzoylchloride in Wasser/Aceton durch argentometrische Titration des freigesetzten Chlorid-Ions. Ein Jahr später berichteten NORRIS und GREGORY<sup>4)</sup> über die konduktometrische Verfolgung der Reaktion zwischen Isopropylalkohol und substituierten Benzoylchloriden. Die *RG* ihrer Methanolyse und Äthanolyse wurde etwas später<sup>5, 6)</sup> auf analoge Weise

1) Sammelref.: M. L. BENDER, Chem. Reviews 60, 53 [1960].

2) G. K. BRANCH und A. C. NIXON, J. Amer. chem. Soc. 58, 2499 [1936].

3) G. BERGER und S. C. J. OLIVIER, Recueil Trav. chim. Pays-Bas 46, 516 [1927].

4) J. F. NORRIS und D. V. GREGORY, J. Amer. chem. Soc. 50, 1813 [1928].

5) J. F. NORRIS, E. V. FASCE und C. J. STAUD, J. Amer. chem. Soc. 57, 1415 [1935]; J. F. NORRIS und V. W. WARE, ebenda 61, 1418 [1939].

6) J. F. NORRIS und H. K. JOUNG JR., J. Amer. chem. Soc. 57, 1420 [1935].

7) D. A. BROWN und R. F. HUDSON, J. chem. Soc. [London] 1953, 3352.

8) E. W. CRUNDEN und R. F. HUDSON, J. chem. Soc. [London] 1956, 501.

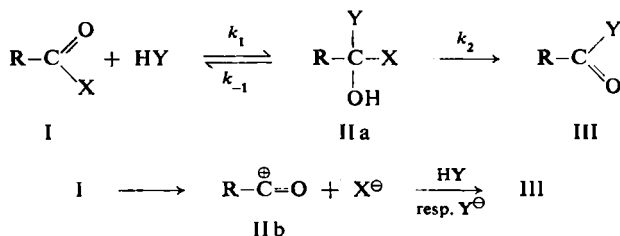
9) R. F. HUDSON und B. SAVILLE, J. chem. Soc. [London] 1955, 4121 und vorausgehende Arbeiten.

10) V. GOLD, J. HILTON und E. G. JEFFERSON, J. chem. Soc. [London] 1954, 2756, 1955, 3303.

11) s. a. C. A. BUNTON, T. A. LEWIS und D. R. LEWELLYN, Chem. and Ind. 1954, 1154.

12) a) H. K. HALL, J. Amer. chem. Soc. 77, 5993 [1955], 78, 2717 [1956]; b) C. A. BUNTON und T. A. LEWIS, Chem. and Ind. 1956, 180; c) J. M. KELLY und G. M. WATSON, J. phys. Chem. 62, 260 [1958]; d) G. GEUSKENS, M. PLANCHON, J. NASIELSKI und R. H. MARTIN, Helv. chim. Acta 42, 522 [1959].

gemessen, wobei u. a. gefunden wurde, daß Mesitoylchlorid<sup>6,7)</sup> eine Ausnahme stellt, indem es mit Alkoholen unmeßbar rasch reagiert, während 2.4.6-Trinitro-benzoylchlorid<sup>6,8)</sup> sehr reaktionsträge ist. BRANCH und NIXON<sup>2)</sup> deuteten diese Ergebnisse unter Heranziehung eigener Äthanolyse-Daten an monosubstituierten Benzoylchloriden, Acetylchlorid und Monochlor-acetylchlorid in Äthanol/Äther mit der Hypothese, daß Carbonsäurehalogenide (I) mit nucleophilen Agenzien (HY resp. Y<sup>⊖</sup>) gewöhnlich durch Addition-Eliminierung (AE) reagieren (über II a), während Mesitoylchlorid eine Ausnahme bildet und einem S<sub>N</sub>1-Mechanismus folgt (über II b).



Im letzten Jahrzehnt wurden die Hydrolyse und Alkoholyse von Benzoylchlorid und dessen Derivaten erneut eingehend untersucht<sup>7-10)</sup>. Es wurden interessante Zusammenhänge zwischen der *RG* und der Struktur des Säurechlorids, dem Lösungsmittel, Salzeffekten sowie der Säure-Base-Katalyse gefunden. Die Ergebnisse wurden gedeutet mit der Annahme, daß die Hydrolyse und Alkoholyse von Benzoylchlorid und Derivaten je nach Konstitution und Reaktionsbedingungen einem S<sub>N</sub>1- oder S<sub>N</sub>2-Mechanismus folgen. Diese Aussage hat aber nur hypothetischen Charakter, da keines der Ergebnisse der reaktionskinetischen Untersuchungen eine klare Unterscheidung zwischen AE und S<sub>N</sub>2 (Synchronprozeß ohne Zwischenstufe) gestattet.

Der Verlauf der Reaktion von Benzoylchlorid mit H<sub>2</sub><sup>18</sup>O kann kaum anders als durch einen AE-Mechanismus gedeutet werden<sup>11)</sup>. Es erschien uns notwendig, die vorhandenen *RG*-Daten durch Messung der Hydrolyse-*RG* einiger konstitutionell verschiedener Carbonsäurehalogenide zu ergänzen unter Berücksichtigung schneller Reaktionen, die bislang wegen Fehlens geeigneter Meßmethoden noch nicht reaktionskinetisch verfolgt werden konnten.

Gemeinsam mit U. FETZER<sup>13)</sup> entwickelten wir eine selbstregistrierende Meßanordnung<sup>14)</sup>, die es gestattet, auch rasch ablaufende Solvolysereaktionen konduktometrisch zu verfolgen. Tab. 1 enthält vergleichbare *RG*-Daten der Hydrolyse einiger aliphatischer und aromatischer Carbonsäurechloride sowie einiger Chlorameisensäure-Derivate.

Aus Tab. 1 ist zu ersehen, daß analoge Änderungen in der Struktur eines Carbonsäurehalogenids nicht unbedingt einen gleichartigen Einfluß auf die Gesamt-*RG* ausüben. Es zeigte sich ferner, daß Änderungen im Solvatationsvermögen des

<sup>13)</sup> Dissertat. Univ. München 1960.

<sup>14)</sup> Über dieses Gerät und einen Teil der in der vorliegenden Arbeit beschriebenen Untersuchungen, sowie die nach S<sub>N</sub>1 verlaufende Hydrolyse von Imidchloriden berichtete I. UGI am 12. 11. 1959 in Frankfurt anlässlich einer Sitzung des Dechema-Ausschusses für Reaktionskinetik.

Lösungsmittels<sup>7,9)</sup> oder zugesetzte Substanzen, z. B. Amine<sup>15)</sup> oder Neutralsalze<sup>9)</sup>, sich von Fall zu Fall verschieden auf die *RG* auswirken (s. a. Tab. 2).

Die Solvolyse von Carbonsäurehalogeniden wurde auf der Grundlage von  $S_N1$  und  $AE^{2,8,9)}$  bzw.  $S_N1$  und  $S_N2^{8-10)}$  interpretiert. Am einfachsten zu deuten sind die

Tab. 1. Hydrolyse-*RG* von Carbonsäurechloriden (ca.  $4 \cdot 10^{-2}$  Mol/l) in Wasser/Aceton ( $\gamma_{H_2O} = 0.333$ , d. h. 10.9 Vol. % Wasser) bei  $-20^\circ$

Lfd. Nr.	R-COCl (I) R =	$10^4 \cdot k_{H_2O}/\text{sec}$
a) aliphatische Carbonsäurechloride		
1	CH <sub>3</sub> -	10.9
2	CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -	7.55
3	CH <sub>3</sub> -[CH <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> -	5.85
4	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH-	4.41
5	(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> C-	0.74
6	CH <sub>3</sub> -[CH <sub>2</sub> ] <sub>4</sub> -	5.41
7	CH <sub>3</sub> -[CH <sub>2</sub> ] <sub>6</sub> -	4.67
8	CH <sub>3</sub> -[CH <sub>2</sub> ] <sub>8</sub> -	4.40
9	CH <sub>2</sub> =CH-CH <sub>2</sub> -	4.44
10	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -CH <sub>2</sub> -	3.60
11	(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> CH-	2.55
12	CH <sub>3</sub> -CH=CH-	0.37
13	ClCH <sub>2</sub> -	203
14	Cl <sub>2</sub> CH-	31000 <sup>16)</sup>
15	Cl <sub>3</sub> C-	> 100000
16	HO <sub>2</sub> C-	> 100000
17	C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> N-	0.0021 <sup>16)</sup>
18	[(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH] <sub>2</sub> N-	0.0839
19	CH <sub>3</sub> O-	0.0012
20	Cl-	10200
b) aromatische Carbonsäurechloride		
21	Phenyl-	0.0417
22	2-Methyl-phenyl-	0.0644
23	2-Nitro-phenyl-	0.212
24	4-Nitro-phenyl-	2.33
25	4-Methoxy-phenyl-	0.0146
26	2.6-Dimethyl-phenyl-	1.31
27	2.6-Dimethoxy-phenyl-	9.70
28	3.5-Dinitro-phenyl-	60.4
29	2.4.6-Trimethyl-phenyl-	20.0
30	4-Methoxy-2.6-dimethyl-phenyl-	1110
31	4-Nitro-2.6-dimethyl-phenyl-	0.0012 <sup>16)</sup>
32	2.4.6-Trinitro-phenyl-	0.071
33	3.5-Dinitro-2.4.6-trimethyl-phenyl-	0.0016 <sup>16)</sup>

experimentellen Ergebnisse, wenn man annimmt, daß  $S_N1$  und  $AE$  die vorherrschenden Mechanismen sind und Übergänge möglich sind dadurch, daß die Solvolyse je nach Reaktionsbedingungen und Konstitution der Reaktionsteilnehmer in unterschiedlichem Maße teils dem einen, teils dem anderen Mechanismus folgt.

<sup>15)</sup> a) H. BÖHME und W. SCHURHOFF, Chem. Ber. **84**, 28 [1951]; b) H. K. HALL und P. W. MORGAN, J. org. Chemistry **21**, 249 [1956]; c) H. K. HALL, J. Amer. chem. Soc. **79**, 5439 [1957].

<sup>16)</sup> Extrapolierter Wert.

Die Esterverseifung kann befriedigend gedeutet werden allein auf der Grundlage von AE<sup>1)</sup>. Bei der Solvolyse von Carbonsäurehalogeniden kommt wegen der günstigen Austrittseigenschaften des Halogens noch die S<sub>N</sub>1-Reaktion hinzu. Wie weit der angenommene S<sub>N</sub>1-Mechanismus sich dem bei Alkylhalogeniden definierten Grenzfall<sup>17)</sup> nähert, steht nicht fest. Es besteht keine zwingende Notwendigkeit, auch den S<sub>N</sub>2-Mechanismus in Betracht zu ziehen.

Der Verlauf der AE-Solvolyse von Carbonsäurehalogeniden folgt den Differentialgleichungen (1), (2), (3).

$$\frac{dc_I}{dt} = -k_1 \cdot c_I + k_{-1} \cdot c_{IIa} \quad (1)$$

$$\frac{dc_{IIa}}{dt} = k_1 \cdot c_I - (k_{-1} + k_2) c_{IIa} \quad (2)$$

$$\frac{dc_{III}}{dt} = k_2 \cdot c_{IIa} \quad (3)$$

Mit  $c_{I_0} = c_I + c_{II} + c_{III}$  und  $c_{II_0} = c_{III_0} = 0$  ergibt sich für (1)–(3) die Lösung (4)<sup>18)</sup>:

$$\ln c_I = \alpha - k't + \ln(1 - \beta \cdot e^{-\gamma t}) \quad (4)$$

$\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $k'$  sind Konstanten, in die  $c_{I_0}$ ,  $k_1$ ,  $k_{-1}$  und  $k_2$  eingehen.

$$k' = \frac{1}{2} (k_1 + k_{-1} + k_2) \left( 1 - \sqrt{1 - \frac{4 k_1 \cdot k_2}{(k_1 + k_{-1} + k_2)^2}} \right) \quad (5)$$

Da der Anteil  $\ln(1 - \beta \cdot e^{-\gamma t})$  (4) nur innerhalb einer Induktionsperiode zu Beginn der Reaktion von Bedeutung ist, lassen sich solche AE-Mechanismen mit guter Näherung als pseudomonomolekulare Reaktion mit der *RG*-Konstante  $k_{H_2O} = k'$  auswerten. Aus (5) erhält man durch Reihenentwicklung und Abbruch nach dem zweiten Glied (6):

$$k_{H_2O} = \frac{k_1 \cdot k_2}{k_1 + k_{-1} + k_2} \quad (6)$$

Je kleiner der Ausdruck  $\frac{4 k_1 \cdot k_2}{(k_1 + k_{-1} + k_2)^2}$  in (5) ist, um so rascher konvergiert die Reihe, d. h. um so besser wird die Näherung (6). BRANCH und NIXON<sup>2)</sup> diskutierten den AE-Mechanismus auf der Grundlage eines pseudomonomolekularen Verlaufs mit

$$k_{H_2O} = \frac{k_1 \cdot k_2}{k_{-1} + k_2} \quad (7)$$

unter der keineswegs allgemein erfüllten Voraussetzung:

$$\frac{dc_{II}}{dt} = 0 \quad (8)$$

Bedenkt man, daß allein schon der Eliminierungsschritt (IIa → III) durchaus einem je nach Struktur des Carbonsäurehalogenids und den Reaktionsbedingungen verschiedenen Chemismus folgen kann, so erscheint es fast aussichtslos, eindeutige

<sup>17)</sup> S. WINSTEIN, E. GRUNWALD und H. W. JONES, J. Amer. chem. Soc. 73, 2700 [1951].

<sup>18)</sup> C. M. SUTER und H. B. MILNE, J. Amer. chem. Soc. 62, 3473 [1940].

Beziehungen zwischen den *RG*-bestimmenden Größen und der Gesamt-*RG* (5) zu finden. Der Eliminierungsschritt kann nämlich einstufig als Mehrzentrenprozeß ( $E_{N2}$  oder  $E_{E2}$ ) oder zweistufig (über IV oder V) angenommen werden. Mit abneh-

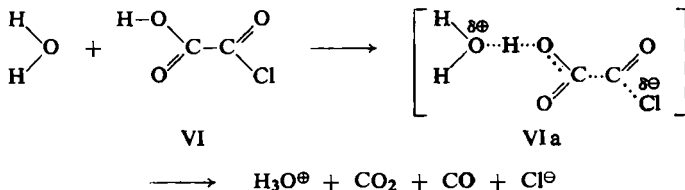


mender Aktivierungsenergie für den Eliminierungsschritt (steigendes Verhältnis  $k_2:k_1$ ) ändern sich die Beziehungen von *RG*-bestimmenden Faktoren und der Gesamt-*RG* grundlegend.

Der Einfluß der Konstitution auf die Hydrolyse-*RG* aliphatischer Carbonsäurehalogenide ist sehr gering, während die *RG* der sauren und alkalischen Hydrolyse der entsprechenden Carbonsäureester infolge induktiver und sterischer Effekte erhebliche Unterschiede aufweist<sup>19)</sup>. Die *RG*-Daten für die Hydrolyse aliphatischer Carbonsäurechloride lassen sich mit der Annahme eines AE-Mechanismus deuten, bei dem  $k_1$  und  $k_2$  in der gleichen Größenordnung liegen und von induktiven und sterischen Effekten in entgegengesetzter Weise beeinflußt werden. Außerdem ist eine Nivellierung der Struktureinflüsse durch konkurrierende  $S_{N1}$ -Hydrolyse sehr wohl möglich.

In der Reihe Acetylchlorid – Trichlor-acetylchlorid (Tab. 1) steigt die *RG* stark an<sup>2)</sup>. Dies dürfte grobenteils auf eine Zunahme von  $k_1$  zurückzuführen sein<sup>20)</sup>. Die niedrige *RG* der Hydrolyse von Pivaloyl- und Crotonylchlorid geht zurück auf eine Erschwerung des nucleophilen Angriffs durch sterische bzw. resonanzbedingte Faktoren.

In der Reihe Acetylfluorid, -chlorid, -bromid und -jodid steigt die Hydrolyse-*RG* stark an. Während Acetylfluorid selbst bei +30° von Wasser nur äußerst langsam angegriffen wird, reagiert Acetylchlorid bei –20° im gleichen Wasser/Aceton-Gemisch mit bequem meßbarer *RG* (Tab. 1). Unter den gleichen Bedingungen erweist sich Acetylbromid bereits als sehr reaktiv. Dies gilt für Acetyljodid in noch höherem Maße



(s. Tab. 3). In dieser Reihe sind die Austrittseigenschaften<sup>21)</sup> des Halogens, d. h. die zunehmend leichte Ablösung als Anion, für die *RG* maßgebend. Hier ist ein successiver Übergang von AE zu  $S_{N1}$  denkbar. Die Hydrolyse von Oxalylchlorid verläuft

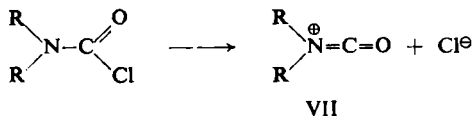
<sup>19)</sup> Sammelref.: R. W. TAFT, *Steric Effects in Organic Chemistry*, John Wiley & Sons, Inc., New York 1956, S. 556.

<sup>20)</sup> M. L. BENDER, *J. Amer. chem. Soc.* **75**, 5986 [1953].

<sup>21)</sup> D. N. GLEW und E. A. MOELWYN-HUGHES, *Proc. Roy. Soc. [London]*, Ser. A **211**, 254 [1952].

unter Standardbedingungen (Tab. 1) unmeßbar rasch. Bei  $-50^\circ$  erfolgt sie in wäßrigem Aceton ( $\gamma_{\text{H}_2\text{O}} = 0.048$ ) in zwei Stufen, wobei nach sehr rascher Hydrolyse der ersten Chlorcarbonyl-Gruppe das gebildete Oxalsäure-monochlorid in einer erheblich langsameren Reaktion fragmentiert.

Da in den Chlorameisensäure-amiden (I, Nr. 17, 18 der Tab. 1) der elektrophile Charakter des Carbonyls durch Amidmesomerie stark geschwächt ist, kann Hydrolyse nach AE (oder  $\text{S}_{\text{N}}2$ ) kaum erwartet werden, während das niedrige Energieniveau des Zwischenproduktes VII die  $\text{S}_{\text{N}}1$ -Reaktion begünstigt<sup>15b</sup>). Daß Diisopropyl-carbamoyl-



chlorid (I, 18) erheblich rascher reagiert als I, 17 spricht für  $\text{S}_{\text{N}}1$ -Mechanismus (s. u.). Im Falle von I, 18 wird die Bildung von VII ( $\text{R} = \text{iso-C}_3\text{H}_7$ ) nämlich durch die B-Spannung<sup>22</sup>) der sperrigen Alkylgruppen zusätzlich erleichtert.

Für Chlorameisensäure-methylester erscheint ein AE-Mechanismus wahrscheinlich (evtl.  $\text{S}_{\text{N}}2$ )<sup>12a, 15</sup>). Gleiches gilt für Phosgen, dessen Hydrolyse pseudomonomolekular einstufig verläuft. Die primär gebildete Chlorameisensäure ist somit unter den Reaktionsbedingungen nicht wesentlich stabiler als Phosgen.

Die Reaktivität substituierter Benzoylchloride ist in starkem Maße von der Struktur abhängig<sup>1-9, 12b-d</sup>) (Tab. 1). Elektronenanziehende *m*- und *p*-Substituenten erhöhen, elektronenspendende erniedrigen die Hydrolyse-RG. Unter Berücksichtigung der <sup>18</sup>O-Markierungsversuche von BUNTON, LEWIS und LEWELLYN<sup>11</sup>) erscheint es vernünftig, einen AE-Mechanismus mit RG-bestimmendem Additionsschritt anzunehmen.

Etwas verwickelter sind die Zusammenhänge von Struktur und Reaktivität, wenn *o*-Substituenten die Konjugation von Chlorcarbonyl-Gruppe und Benzolkern stören und so das Energieniveau des Ausgangszustandes erhöhen. Ob dies eine Erniedrigung der Aktivierungsenergie zur Folge hat oder nicht, hängt vom Übergangszustand des RG-bestimmenden Schrittes ab. Für den  $\text{S}_{\text{N}}1$ -Mechanismus resultiert eine beträchtliche Erhöhung der RG (I, 26, 27, 28, 29, 30)<sup>6, 7</sup>), da die Mesomerie von VIII nicht gestört wird. Besonders rasch reagiert I, 30 (Tab. 1), bei dem dieser Effekt durch die Einbeziehung der *p*-Methoxygruppe in die Resonanzstabilisierung wirkungsvoll verstärkt wird (VIII,  $\text{S}_1 = \text{S}_2 = \text{CH}_3$ ,  $\text{S}_3 = \textit{p}\text{-CH}_3\text{O}$ ).

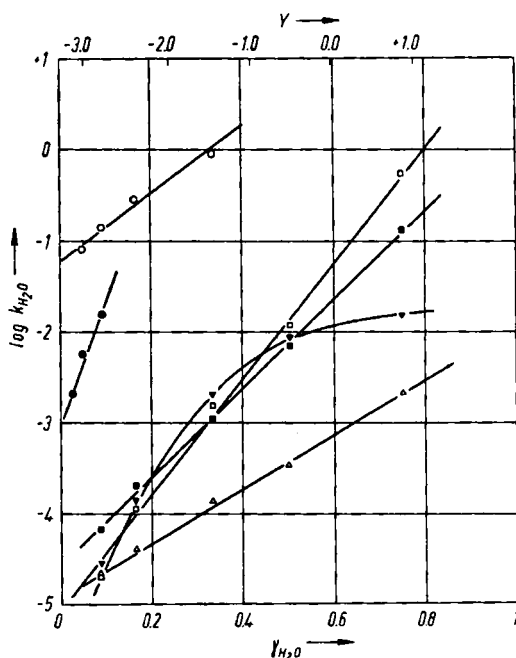


Durch elektronenanziehende Substituenten wird die Reaktion nach  $\text{S}_{\text{N}}1$  erschwert (I, 31, 33). Bei AE- oder  $\text{S}_{\text{N}}2$ -Reaktionen erhöhen *o*-Substituenten nicht nur das

<sup>22</sup>) H. C. BROWN, Science [New York] 103, 385 [1946]; H. C. BROWN und R. S. FLETCHER, J. Amer. chem. Soc. 71, 1845 [1949].

Energieniveau des Ausgangszustandes, sondern auch das des Übergangszustandes (vgl. I, 32). Hinzu kommt noch eine Erniedrigung des PZ-Faktors. Dies erklärt die Reaktionsträgheit von I, 32.

Abbild. 1 gibt die Hydrolyse-RG einiger Carbonsäurehalogenide in Abhängigkeit von  $\gamma_{\text{H}_2\text{O}}$  der Wasser/Aceton-Gemische wieder. Die (von Mesitylchlorid abgesehen) lineare Beziehung von  $\log k_{\text{H}_2\text{O}}$  und  $\gamma_{\text{H}_2\text{O}}$  ist eine Folge der Tatsache, daß für Wasser/Aceton-Gemische die GRUNWALD-WINSTEIN-Funktion Y in einem weiten Konzentrationsbereich eine annähernd lineare Funktion von  $\gamma_{\text{H}_2\text{O}}$  ist<sup>23)</sup>. Die ausgeprägte



Abbild. 1. RG der Hydrolyse von Carbonsäurehalogeniden in Wasser/Aceton in Abhängigkeit von  $\gamma_{\text{H}_2\text{O}}$  resp. Y<sup>24)</sup>

- Acetylchlorid ( $-20^\circ$ )
- Acetyljodid ( $-40^\circ$ )
- Oxalylchlorid ( $-50^\circ$ , 2. Stufe)
- Chlorameisensäure-diisopropylamid ( $+20^\circ$ )
- △—△— Benzoylchlorid ( $+20^\circ$ )
- ▼—▼— 2.4.6-Trimethyl-benzoylchlorid ( $-20^\circ$ )

Lösungsmittelabhängigkeit der Hydrolyse von Acetylchlorid steht im Einklang mit einem AE-Mechanismus, bei dem die Gesamt-RG von beiden Reaktionsschritten bestimmt wird (s. o.). Die Lösungsmittelabhängigkeit beider Reaktionsschritte addiert sich gleichsam. Die steile Gerade für Chlorameisensäure-diisopropylamid steht im Einklang mit dem angenommenen Mechanismus (s. o.). Die Biegung der Funktion für

<sup>23)</sup> E. GRUNWALD und S. WINSTEIN, J. Amer. chem. Soc. 70, 846 [1948].

<sup>24)</sup> Es treten Abweichungen auf vom pseudomonomolekularen Verlauf, die RG-Konstante stellt einen Mittelwert dar.

Mesitylchlorid rührt mit Sicherheit nicht daher, daß die Hydrolyse bei verschiedenem Wassergehalt des Lösungsmittels unterschiedlichen Mechanismen folgt. In einem solchen Fall würde eine Kurve entgegengesetzter Krümmung resultieren. Wir nehmen an, daß die Hydrolyse von Mesitylchlorid im gesamten untersuchten Konzentrationsbereich nach  $S_N1$  erfolgt, wobei lediglich die Lösungsmittelabhängigkeit der  $RG$  nicht der WINSTEIN-GRUNWALD-Gleichung<sup>23)</sup> entspricht. Die ausgeprägte Lösungsmittelabhängigkeit von Oxalsäure-monochlorid spricht für einen stark polaren Übergangszustand (vgl. VIa).

Unterschiede in der  $RG$  von Carbonsäurehalogeniden nucleophilen Reaktionspartnern gegenüber sind ein Kriterium für die Tendenz, nach  $S_N1$  oder AE bzw.  $S_N2$  zu reagieren.

BROWN und HUDSON<sup>7)</sup> bestimmten die  $RG$  der Hydrolyse von Benzoylchlorid, *p*-Methoxybenzoylchlorid, *p*-Nitrobenzoylchlorid, Mesitylchlorid und 2.4.6-Trinitrobenzoylchlorid in Abhängigkeit vom pH-Wert. Aus den Reaktivitätsunterschieden gegenüber Wasser und Hydroxyl-Ion schlossen sie auf den Mechanismus. GOLD, HILTON und JEFFERSON<sup>10)</sup> untersuchten die konkurrierende Benzoylierung von Wasser und Anilin, *o*-Chloranilin sowie *o*-Nitranilin in wäßrigem Aceton mit dilatometrischen Methoden. HALL<sup>12a, 15b, c)</sup> verfolgte die  $RG$  der Reaktion von Chlorameisensäure-äthylester mit einer Reihe von Aminen in wäßrigen Pufferlösungen. So gelang es, eine sehr niedrige, aber konstante und definierte Konzentration an freiem Amin einzustellen und die  $RG$  der Umsetzung mit aliphatischen Aminen noch zu messen. Mit definierten Überschüssen an ungepuffertem, freiem Amin wäre die Reaktion auch mit dem relativ reaktionsträgen Chlorameisensäure-äthylester so rasch verlaufen, daß ihre Verfolgung mit den damals verfügbaren Methoden nicht möglich gewesen wäre.

Tab. 2. Reaktion von Carbonsäurechloriden ( $4 \cdot 10^{-2}$  Mol/l) mit zehnfachem Amin-Überschuß in Wasser/Aceton ( $\gamma_{H_2O} = 0.333$ , d. h. 10.9 Vol. % Wasser)

I, R=	$r^o$	$k_{H_2O} \cdot 10^4$ (sec <sup>-1</sup> )	$k_{Amin} \cdot 10^4$ (sec <sup>-1</sup> )				
			n-Butyl	Trimethyl	Triäthyl	Pyr. Kollidin	
CH <sub>3</sub> —	—40	0.975	> 10 <sup>5</sup>	ca. 35000	7000	> 10 <sup>5</sup>	3924)
(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> C—	—40	0.027	> 10 <sup>5</sup>	770	1.2	6600	5.824)
C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> N—	+20	0.35	0.35			0.38	
[(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH] <sub>2</sub> N—	+20	13.0	13.0			12.0	
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> —	—40	0.0047 <sup>16)</sup>	> 10 <sup>5</sup>	> 10 <sup>5</sup>	ca. 35000	> 10 <sup>5</sup>	3024)
2.4.6-(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>2</sub> —	—40	1.22	14 <sup>24)</sup>	1.2	1.22 <sup>5)</sup>	1.79	1.124)
2.4.6-(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> —3.5-(NO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> C <sub>6</sub> —	+20	0.056	ca. 20000	25 <sup>24)</sup>	7 <sup>24)</sup>	93	0.1724)

Zur Ergänzung der Hydrolyse- $RG$ -Daten haben wir die pseudomonomolekularen  $RG$ -Konstanten ( $k_{Amin}$ ) für die Umsetzungen einiger Carbonsäurechloride mit überschüssigen Aminen in Wasser/Aceton bestimmt. Zum Vergleich enthält Tab. 2 die  $RG$ -Konstanten für die pseudomonomolekulare Hydrolyse unter gleichen Bedingungen.

Aus den  $RG$ -Daten (Tab. 2) geht hervor, daß auch tert. Amine mit einem Teil der Säurechloride sehr rasch reagieren. Die Leitfähigkeitsmethode gestattet keine direkte

<sup>25)</sup> D. E. KOSHLAND JR., J. Amer. chem. Soc. 74, 2286 [1952]; S. L. BAFNA und V. GOLD, J. chem. Soc. [London] 1953, 1406; V. GOLD und E. F. JEFFERSON, ebenda 1953, 1409, 1416; M. L. BENDER und B. W. TURNQUEST, J. Amer. chem. Soc. 79, 1652, 1656 [1952]; T. C. BRUCE und R. LAPINSKI, ebenda 80, 2265 [1958]; J. BURKUS und C. F. ECKERT, ebenda 80, 5948 [1958]; M. PESTEMER und D. LAUERER, Angew. Chem. 72, 612 [1960].



Unterscheidung zwischen einer  $\text{OH}^\ominus$ -katalysierten Hydrolyse der Säurechloride und einer Acylierung auch der tertiären Amine. Die Reaktivitätsfolge Pyridin > Trimethylamin > Triäthylamin > Kollidin ist jedoch kaum anders als durch Bildung von Acyl-ammoniumsalzen<sup>1,25)</sup> zu deuten. Hierfür spricht auch die Tatsache, daß Benzoylchlorid mit Pyridin in Wasser/Aceton ungemein rasch reagiert, aber die Lösung auch nach Konstantwerden der Leitfähigkeit für lange Zeit die Fähigkeit behält, n-Butylamin zu benzoylieren.

Acetylchlorid, Pivaloylchlorid und 3.5-Dinitro-2.4.6-trimethyl-benzoylchlorid reagieren mit Aminen viel rascher als mit Wasser. Es ist nicht möglich zu unterscheiden, ob es sich um einen  $\text{AE}$ - oder  $\text{S}_{\text{N}}2$ -Mechanismus handelt. Mesitylchlorid hat eine so ausgeprägte Tendenz, nach  $\text{S}_{\text{N}}1$  zu hydrolysieren, daß nur n-Butylamin (in geringem Maß auch Pyridin) nach  $\text{S}_{\text{N}}2$  bzw.  $\text{AE}$  zu konkurrieren vermag. Die Carbamoylchloride (I, 17,18) zeigen keine nachweisbare Neigung mehr, unter den gewählten Bedingungen durch  $\text{S}_{\text{N}}2$  oder  $\text{AE}$  zu reagieren<sup>15b)</sup>.

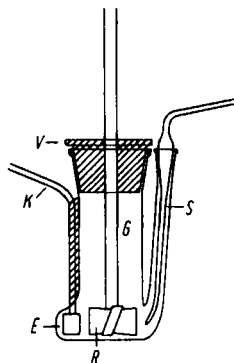
Den Herren Prof. J. F. BUNNETT, R. HUISGEN und S. WINSTEIN danken wir für wertvolle Anregungen und Diskussionen. Den FARBENFABRIKEN BAYER, der DECHEMA und dem FONDS DER CHEMISCHEN INDUSTRIE schulden wir Dank für die Förderung der Untersuchungen. Herr G. MÜLLER überließ uns dankenswerterweise einige Carbonsäurechloride.

## BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

**Ausgangsmaterialien:** Für die  $\text{RG}$ -Messungen wurden Wasser/Aceton-Gemische niedriger Leitfähigkeit verwendet. Wasser wurde aus einer Quarzapparatur zweifach destilliert. Die Reinigung des Acetons erfolgte durch Destillation über eine 90-cm-Füllkörper-Kolonnen erst unter Zusatz verd. Schwefelsäure, dann mit Natronlauge. Carbonsäurechloride wurden aus den entsprechenden Carbonsäuren und Thionylchlorid resp. Phosphorpentachlorid oder Benzoylchlorid dargestellt und durch Destillieren resp. Umkristallisieren gereinigt. Chlorameisensäure-piperidid und -diisopropylamid wurden nach Literaturvorschrift<sup>26)</sup> dargestellt, desgl. Acetylfluorid<sup>27)</sup>, Acetylbromid<sup>28)</sup>, Acetyljodid<sup>29)</sup> und Benzoylbromid<sup>30)</sup>.

**Leitfähigkeitsmessungen:** Das als Leitfähigkeitszelle ausgebildete Reaktionsgefäß (Abbild. 2) ermöglicht eine rasche Durchmischung der Reaktionspartner und die zeitliche Verfolgung von Leitfähigkeitsänderungen im Reaktionsgemisch.

G ist ein Glasgefäß ( $\varnothing$  20 mm, Gesamthöhe 70 mm), das mit einem NS 19 für den Rührverschluß V und einem seitlichen Ansatz mit NS 5 für die Schlißkapillare S versehen ist. Die Wand einer Ausbuchtung des Gefäßes trägt ein Paar eingeschmolzener, platinierter Platinelektroden E ( $7 \times 9$  mm, Abstand 9 mm, Zellkonstante:  $0.857 \text{ cm}^{-1}$ ). Die Verbindung zum Widerstandsmeßgerät erfolgt über ein kurzes HF-Kabel K.



Abbild. 2. Reaktionsgefäß

26) H. ERDMANN und P. HUTH, J. prakt. Chem. [2] 56, 7 [1897].

27) A. MASCHENZEW, Ž. obšč. Chim. 11, 1138 [1941].

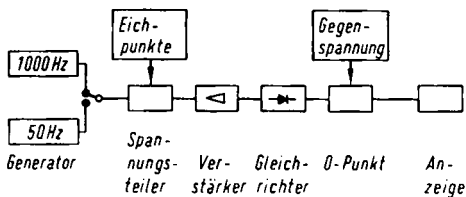
28) M. HANRIOT, Ann. Chimie [5] 17, 83 [1879].

29) J. THIELE und A. HAAKH, Liebigs Ann. Chem. 369, 145 [1909].

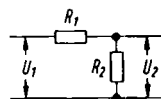
30) L. CLAISEN, Ber. dtsch. chem. Ges. 14, 2473 [1881].

R ist ein hochtouriger Flügelrührer, der während der Injektion eines der Reaktionsteilnehmer aus der Schliffkapillare S rasch auf Touren gebracht und abgebremst werden kann. Der Kontakt für den Rührmotor befindet sich am Kolbengriff einer an die Kapillare S angeschlossenen, luftgefüllten Injektionsspritze, mit deren Hilfe in S enthaltene Flüssigkeit in das Reaktionsgefäß gedrückt wird.

Widerstandsmessungen werden mit Hilfe einer Anordnung nach Abbild. 3 durchgeführt. Ein stabilisierter RC-Generator erzeugt eine konstante Wechselfspannung ( $100 \pm 0.2$  V; 1 kHz); wahlweise ist auch eine stabile Wechselfspannung von Netzfrequenz verfügbar. Diese Spannung ( $U_1$ , Abbild. 4) fällt über die beiden Widerstände  $R_1$  und  $R_2$  ab. ( $R_2$  ist das Reaktionsgefäß;  $R_1 \gg R_2$ ). Die Spannung  $U_2$  steuert leistungslos einen Impedanzwandler (Ver-



Abbild. 3. Blockscheema der Meßanordnung



Abbild. 4. Spannungsteiler

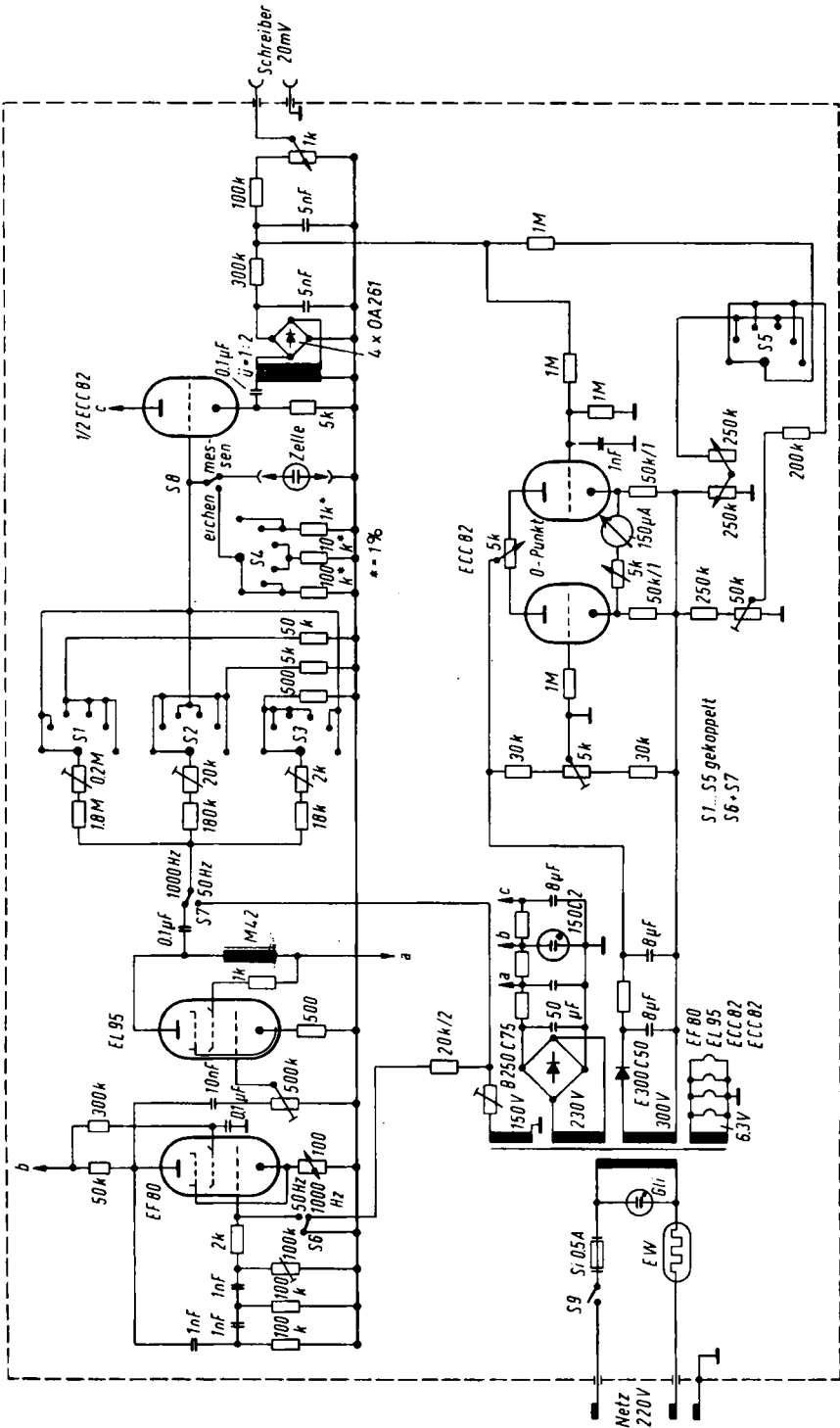
stärkerstufe in Anodenbasis-Schaltung), dessen Ausgangsspannung gleichgerichtet wird. Die resultierende Gleichspannung kann gemessen<sup>31)</sup> oder mit Hilfe eines Kompensographen registriert werden. (Bei den meisten Messungen verwendeten wir einen Honeywell-Streifenblattschreiber Nr. 153  $\times$  16 --VB--II--III--118--R. Für die Verfolgung sehr rascher Leitfähigkeitsänderungen kommt ein geeigneter Oscillograph in Frage).  $R_1$  kann durch Umschalten variiert werden ( $S_1$ – $S_5$ , Abbild. 5); dadurch wird das Meßintervall von 0.1 und 100 k $\Omega$  in 3 dekadische Bereiche unterteilt. Die Empfindlichkeit kann im unteren Drittel der einzelnen Bereiche um den Faktor 10 erhöht werden durch Einstellen des jeweils niedrigeren Bereiches und Anpassen der resultierenden erhöhten Endspannung an die Eingangserfordernisse des verwendeten Anzeige- (resp. Registrier-) Instrumentes durch Einspeisen einer definierten Gegenspannung am Ende der Siebkette (Abbild. 5).

**Reaktionskinetische Messungen:** Das Reaktionsgefäß wird mit 5 ccm Wasser/Aceton-Gemisch beschickt und im Thermostaten<sup>32)</sup> auf Meßtemperatur gebracht. 0.2 mMol Carbon säurehalogenid werden bei laufendem Rührer aus der Schliffkapillare durch Eindrücken von Luft in das Reaktionsgefäß eingespritzt. Anschließend wird der Rührer sofort arretiert. Der Vorgang des Einbringens der Probe und des Durchmischens muß in maximal 0.1–0.3 sec abgeschlossen sein. Die Leitfähigkeitsänderung der Reaktionslösung wird mit Hilfe der oben angegebenen Meßanordnung (Abbild. 3–5) verfolgt.

Das  $R/t$ -Diagramm wird mit Hilfe einer Eichkurve ausgewertet. Man ermittelt die Eichkurve, indem das verwendete Lösungsmittel unter Reaktionsbedingungen mit aliquoten Teilen einer bereits ausreagierten Lösung versetzt und die Leitfähigkeit der Lösung in Abhängigkeit von der Konzentration der Reaktionsprodukte bestimmt wird. Die  $RG$ -Konstante der pseudomonomolekularen Reaktion wird durch graphisches Auftragen von  $\log c_1$  gegen  $t$  ( $\text{sec}^{-1}$ ) erhalten. Bei  $t_{1/2} > 1$  sec beträgt die Fehlergrenze für  $k_{\text{H}_2\text{O}} \pm 1$ –2%, bei  $0.3 \text{ sec} < t_{1/2} > 1 \text{ sec} \pm 2$ –5%. Die Messungen wurden 1–2 mal wiederholt. Die Ergebnisse zeigen die Tab. 1–3.

<sup>31)</sup> Röhrevoltmeterteil vgl. O. LIMANN, Funkschau 1956, S. 15 und S. 97.

<sup>32)</sup> R. HUISGEN und I. UGI, Chem. Ber. 90, 2914 [1957].



Abbild. 5. Stromlauf des Widerstandsmeßgerätes

Die *RG* der Umsetzung von Carbonsäurechloriden mit Aminen wurde analog der Hydrolyse-*RG* gemessen. Dem vorgelegten Aceton/Wasser-Gemisch wurden lediglich 2.00 mMol des Amins zugesetzt (vgl. Tab. 3). In einigen Fällen ergab die Auftragung von  $\log c_1$  gegen  $t$  keine Gerade;  $k_{\text{Amin}}$  wurde aus der mittleren Steigung ermittelt<sup>25)</sup>.

Tab. 3. *RG* der Hydrolyse von Carbonsäurehalogeniden in Wasser/Aceton

I	$t^\circ$	$\gamma_{\text{H}_2\text{O}}$	$k_{\text{H}_2\text{O}}$ (sec <sup>-1</sup> )
Acetylchlorid	-20	0.083	$7.03 \cdot 10^{-5}$
	-20	0.167	$2.09 \cdot 10^{-4}$
	-20	0.500	$6.90 \cdot 10^{-3}$
	-20	0.750	$1.32 \cdot 10^{-1}$
Acetylbromid	-20	0.333	$3.51 \cdot 10^{-1}$
	-50	0.333	$3.8 \cdot 10^{-1}$
Acetyljodid	-40	0.048	$8.2 \cdot 10^{-2}$
	-40	0.083	$1.23 \cdot 10^{-1}$
	-40	0.167	$2.82 \cdot 10^{-1}$
	-40	0.333	$9.1 \cdot 10^{-1}$
	-20	0.333	ca. 7
Dichlor-acetylchlorid	-50	0.333	$5.4 \cdot 10^{-1}$
	-40	0.333	1.0
Oxalylchlorid (1. Stufe)	-50	0.048	$3.3 \cdot 10^{-1}$
	-50	0.083	$9.2 \cdot 10^{-1}$
Oxalylchlorid (2. Stufe)	-50	0.024	$2.1 \cdot 10^{-3}$
	-50	0.048	$5.7 \cdot 10^{-3}$
	-50	0.083	$1.6 \cdot 10^{-2}$
Phosgen	-50	0.048	$2.36 \cdot 10^{-2}$ *)
Chlorameisensäure-methylester	+10	0.333	$2.51 \cdot 10^{-6}$
	+20	0.333	$6.12 \cdot 10^{-6}$
	+30	0.333	$1.55 \cdot 10^{-5}$
Chlorameisensäure-diisopropylamid	+20	0.083	$1.84 \cdot 10^{-5}$
	+20	0.167	$1.01 \cdot 10^{-4}$
	+20	0.333	$1.30 \cdot 10^{-3}$
	+20	0.500	$1.04 \cdot 10^{-2}$
	+20	0.750	$5.28 \cdot 10^{-1}$
Chlorameisensäure-piperidid	+20	0.333	$3.47 \cdot 10^{-5}$
	+30	0.333	$1.00 \cdot 10^{-4}$
	+40	0.333	$2.70 \cdot 10^{-4}$
Benzoylchlorid	0	0.333	$3.10 \cdot 10^{-5}$
	+20	0.083	$2.03 \cdot 10^{-5}$
	+20	0.167	$4.33 \cdot 10^{-5}$
	+20	0.333	$1.50 \cdot 10^{-4}$
	+20	0.500	$3.43 \cdot 10^{-4}$
	+20	0.750	$2.05 \cdot 10^{-3}$
2.4.6-Trimethyl-benzoylchlorid	-20	0.083	$2.44 \cdot 10^{-5}$
	-20	0.167	$1.33 \cdot 10^{-4}$
	-20	0.500	$8.03 \cdot 10^{-3}$
	-20	0.750	$1.55 \cdot 10^{-2}$
4-Nitro-2.6-dimethyl-benzoylchlorid	+20	0.333	$1.50 \cdot 10^{-5}$
	+30	0.333	$4.00 \cdot 10^{-5}$
	+40	0.333	$9.78 \cdot 10^{-5}$
3.5-Dinitro-2.4.6-trimethyl-benzoylchlorid	+10	0.333	$2.54 \cdot 10^{-6}$
	+20	0.333	$5.62 \cdot 10^{-6}$
	+30	0.333	$1.22 \cdot 10^{-5}$

\*) Die Hydrolyse verläuft nicht in zwei unterscheidbaren Stufen.