

WILHELM PRITZKOW und KARL HEINZ SCHÖPPLER¹⁾

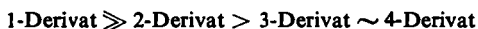
Über die Kinetik der Acetolyse stellungsisomerer und homologer Alkyltosylate²⁾

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Halle (Saale) und dem Zentralen Versuchslaboratorium der Leuna-Werke, Leuna, Krs. Merseburg

(Eingegangen am 21. August 1961)

Die Solvolysegeschwindigkeiten der stellungsisomeren *n*-Octyl- und *n*-Heptyltosylate in Eisessig nehmen in der Reihenfolge 1- \ll 2- < 3- \sim 4-Alkylderivat zu. Die Acetolyse der sekundären Tosylate verläuft nach dem S_N1 -, die der primären wahrscheinlich nach dem S_N2 -Mechanismus. Die Solvolysegeschwindigkeiten der untersuchten sekundären Tosylate lassen sich durch eine Taft-Gleichung mit $\rho^* = -2.58$ darstellen, die der primären Tosylate gehorchen der Taft-Gleichung nicht.

ASINGER und GEISELER haben in mehreren Arbeiten das Reaktionsvermögen stellungsisomerer *n*-Paraffinderivate untersucht und dabei fast immer einen Abfall der relativen Reaktionsgeschwindigkeiten in der Reihenfolge



festgestellt³⁾. Da die von ASINGER und GEISELER untersuchten Reaktionen, sofern ihr Mechanismus überhaupt sicher feststeht, im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt bimolekular verlaufen, liegt es nahe, die gefundene Abstufung der Reaktionsgeschwindigkeiten durch sterische Abschirmeffekte (F-Strain⁴⁾) zu erklären. Wenn diese Erklärung richtig wäre, sollte man bei unimolekularen Reaktionen eine andere Reihenfolge der relativen Geschwindigkeiten erwarten, da bei unimolekularen Reaktionen Abschirmeffekte nicht wirksam werden können.

Wir haben die Acetolyse der stellungsisomeren *n*-Octyl- und *n*-Heptyltosylate kinetisch untersucht, wobei wir zunächst annahmen, daß diese Reaktion in jedem Fall unimolekular nach dem S_N1 -Mechanismus verläuft. Eine genaue Untersuchung der Reaktion in Gegenwart von überschüssigem Natriumacetat zeigte, daß Acetationen die Solvolyse der sekundären Tosylate nur unwesentlich, die der primären aber sehr stark beschleunigen (Abbild. 1). Daraus folgt, daß die Solvolyse der sekundären Tosylate in Eisessig sicher nach S_N1 erfolgt, die der primären aber möglicherweise nach S_N2 ⁵⁾. Die Acetolyse der sekundären Tosylate verläuft ohne und mit Natriumacetat nach der 1. Ordnung; die der primären verläuft bei Abwesenheit von Natriumacetat nach 1. Ordnung, bei Anwesenheit von Acetationen aber nach 2. Ordnung:

$$RG = k_2 [\text{Tosylat}] [\text{AcO}^\ominus]$$

¹⁾ K. H. SCHÖPPLER, Diplomarbeit, Univ. Halle 1961.

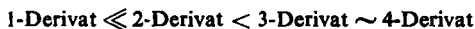
²⁾ Vorgetragen auf der Chemiedozententagung der DDR am 24. 6. 61 in Merseburg.

³⁾ F. ASINGER, G. GEISELER und Mitarbb., Ber. dtsh. chem. Ges. 76, 579 [1943]; Chem. Ber. 89, 1233 und 2773 [1956]; ebenda 90, 485 und 1786 [1957]; ebenda 93, 2491 [1960]; ebenda 94, 1008 [1961].

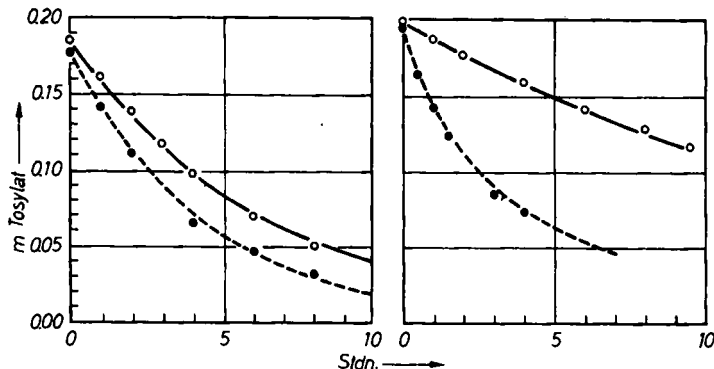
⁴⁾ H. C. BROWN, J. chem. Soc. [London] 1956, 1248.

⁵⁾ E. D. HUGHES und C. K. INGOLD, J. chem. Soc. [London] 1935, 244; E. D. HUGHES, Trans. Faraday Soc. 37, 603 [1941].

Die kinetischen Daten sind in den Tabellen 1, 2, 4 und 5 zusammengestellt. Bei den stellungsisomeren n-Heptyl- und n-Octyltosylaten nehmen die Solvolysengeschwindigkeiten in der Reihenfolge



zu.



Abbild. 1. Einfluß von Natriumacetat auf die Solvolyse von Alkyltosylaten in Eisessig. Acetolyse von Octyl-(2)-tosylat bei 70° (links) und von Octyl-(1)-tosylat bei 110° (rechts). ○—○ ohne Zusatz von Na-Acetate, ●---● mit 0.25 Mol/l Na-Acetate

Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt bei S_N1 ist die Bildung eines solvatisierten Carbeniumions. Diese könnte durch sterische Effekte (B-Strain⁴⁾) und durch Induktionseffekte begünstigt werden, die von α -Alkylgruppen ausgehen.

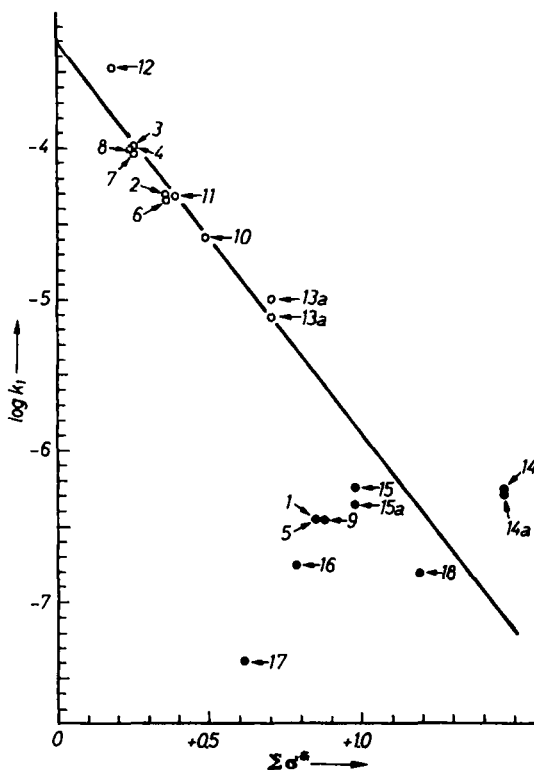
Um zu entscheiden, ob die von uns gefundene Abstufung der Solvolysengeschwindigkeiten stellungsisomerer Tosylate durch Induktionseffekte oder durch B-Strain-Effekte bewirkt wird, setzten wir die erhaltenen Reaktionsgeschwindigkeiten in die Taft-Gleichung⁶⁾

$$\log k = \log k_0 + \rho^* \cdot \Sigma \sigma^*$$

ein. Wenn eine Reaktion ausschließlich oder vorwiegend durch Induktionseffekte bestimmt wird, dann sollte die Taft-Gleichung erfüllt werden; die Auftragung der $\log k$ -Werte gegen die Summe der Induktionsbeiträge σ^* der an das Reaktionszentrum gebundenen Gruppen sollte eine Gerade liefern. Tatsächlich gehorchen die Solvolysengeschwindigkeiten der sekundären Heptyl- und Octyltosylate der Taft-Beziehung (Abbild. 2), während Heptyl-(1)- und Octyl-(1)-tosylat wesentlich langsamer reagieren, als nach der Taft-Gleichung zu erwarten wäre. Da uns die kinetischen Daten von nur sechs sekundären und zwei primären Tosylaten für die Prüfung der Taft-Gleichung und zur Berechnung des ρ^* -Wertes nicht ausreichend erschienen, bestimmten wir die Solvolysengeschwindigkeiten von weiteren vier sekundären und vier primären Alkyltosylaten mit Gruppen möglichst unterschiedlicher Induktionsbeiträge; die

⁶⁾ R. W. TAFT, J. Amer. chem. Soc. 74, 3120 [1952]; 75, 4231 [1953]; R. W. TAFT in M. S. NEWMAN, Steric Effects in Organic Chemistry, J. Wiley & Sons Inc., New York 1956.

kinetischen Daten sind zusammen mit einigen von WINSTEIN stammenden Werten⁷⁾ in Tab. 1 enthalten. Abbild. 2 zeigt, daß die Solvolysegeschwindigkeiten der sekun-



Abbild. 2. Zusammenhang zwischen den Geschwindigkeitskonstanten der Acetolyse von Alkyltosylaten bei 70° und den Taftschen Induktionskonstanten. Die Zahlen beziehen sich auf die laufenden Nummern in Tab. 1. $\rho^* = -2.58$. \circ = sek. Alkyltosylate, \bullet = primäre Alkyltosylate

dären Tosylate die Taft-Beziehung mit $\rho^* = -2.58$ ausreichend erfüllen⁸⁾, während die Daten der primären Tosylate weder in die Taft-Beziehung der sekundären Derivate passen, noch für sich einer Taft-Gleichung gehorchen. Diese Sonderstellung der primären Tosylate deutet nochmals darauf hin, daß ihre Solvolyse nicht nach S_N1 verläuft.

Die in Tab. 1 zusammengestellten Aktivierungsenthalpien⁹⁾ der verschiedenen Tosylate unterscheiden sich nicht wesentlich. Man erkennt, daß die Werte der Aktivierungsentropie für die sekundären Tosylate um 0 bis -7 cal/Mol·Grad, die der primären mit Ausnahme des Neopentyltosylats um -10 bis -20 cal/Mol·Grad liegen. Der Unterschied zwischen den Aktivierungsentropien sekundärer und primärer Tosylate deutet wiederum auf eine Verschiedenheit des Reaktionsmechanismus, wir möchten

⁷⁾ S. WINSTEIN und H. MARSHALL, *J. Amer. chem. Soc.* **74**, 1120 [1952]; S. WINSTEIN, B. K. MORSE, E. GRUNWALD, K. C. SCHREIBER und J. CORSE, ebenda **74**, 1113 [1952]; S. WINSTEIN, M. BROWN, K. C. SCHREIBER und A. H. SCHLESINGER, ebenda **74**, 1140 [1952].

⁸⁾ S. auch A. STREITWIESER, *J. Amer. chem. Soc.* **78**, 4935 [1956].

⁹⁾ H. EYRING, *Chem. Reviews* **17**, 65 [1935]; A. STREITWIESER, ebenda **56**, 571 [1956].

Tab. 1. Kinetische Daten für die Acetolyse von Alkyltosylaten

Nr.	Tosylat	$k_1 \cdot 10^5 \text{ sec}^{-1}$ bei 70°	ΔS^* cal/Mol·Grad	ΔH^* kcal/Mol	Lit.
1	Heptyl-(1)-	0.0355	-19.8	-23.4	
2	Heptyl-(2)-	4.808	- 6.2	-24.8	
3	Heptyl-(3)-	10.14	- 3.5	-25.2	
4	Heptyl-(4)-	10.14	- 3.5	-25.2	
5	Octyl-(1)-	0.0355	-18.8	-23.9	
6	Octyl-(2)-	4.639	- 2.6	-26.1	
7	Octyl-(3)-	9.22	- 6.1	-24.4	
8	Octyl-(4)-	9.66	- 3.5	-25.3	
9	Propyl-(1)-	0.0355	-18.9	-23.9	
10	Propyl-(2)-	2.551	- 5.8	-25.4	
11	Butyl-(2)-	4.792	- 1.8	-26.4	
12	2-Methyl-hexyl-(3)-	32.6	- 1.2	-25.8	
13	1-Phenyl-propyl-(2)-	1.022	-12.8	-23.7	
13a		0.775	- 2.7	-27.3	7)
14	Methyl-	0.0562	-20.6	-22.9	
14a		0.0516	-20.9	-22.6	7)
15	Äthyl-	0.0575	-19.2	-23.4	
15a		0.0442	-16.7	-24.4	7)
16	Isobutyl-	0.0179	- 8.0	-28.2	7)
17	Neopentyl-	0.00417	- 1.0	-31.5	7)
18	2-Phenyl-äthyl-	0.0158	-13.0	-26.3	

Tab. 2. Kinetische Daten der Umsetzung von primären Alkyltosylaten mit Natriumacetat in Eisessig

Tosylat	$k_2 \cdot 10^3$ $l \cdot \text{Mol}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1}$ bei 110°	ΔS^* cal/Mol·Grad	ΔH^* kcal/Mol
Methyl-	1.93	-11.4	-23.0
Äthyl-	0.680	-15.2	-22.5
Propyl-(1)-	0.370	- 3.6	-27.3
Heptyl-(1)-	0.381	-11.4	-24.3
Octyl-(1)-	0.385	-16.1	-22.4
2-Phenyl-äthyl-	0.227	-12.7	-24.2

deshalb annehmen, daß die Acetolyse der primären Tosylate, soweit sie nicht wie Neopentyltosylat sehr stark sterisch behindert sind, nach S_N2 verläuft.

Die Erfüllung der Taft-Beziehung zeigt, daß die Unterschiede der Solvolysengeschwindigkeiten verschiedener sekundärer Alkyltosylate nur oder doch vorwiegend durch die unterschiedlichen Induktionsbeiträge der an das Reaktionszentrum gebundenen Gruppen bedingt sind, nicht durch deren unterschiedliche B-Strain-Effekte. Ein solcher sterischer Effekt könnte aber verantwortlich sein für den Unterschied zwischen den auf Grund der Taft-Gleichung vorauszusagenden und den tatsächlichen Solvolysengeschwindigkeiten primärer Tosylate.

Dabei muß man berücksichtigen, daß die primären Tosylate mit Ausnahme des Neopentylderivats nach dem S_N2 -Mechanismus solvolysiert werden und daß die eigentlich interessierenden S_N1 -Geschwindigkeiten sicher noch um mindestens eine

Größenordnung kleiner sind als die gemessenen pseudomonomolekularen Reaktionsgeschwindigkeiten.

Die vorliegende Arbeit wurde im Zentralen Versuchslaboratorium des VEB Leuna-Werke „Walter Ulbricht“ ausgeführt. Der Werkleitung sowie insbesondere dem Leiter des Zentralen Versuchslaboratoriums, Herrn Dr. K. SMEYKAL, danken wir für ihre wohlwollende Förderung.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Herstellung der Tosylate: Methyltosylat wurde nach der Vorschrift der Organic Syntheses hergestellt¹⁰⁾. Heptyl-(1)-, Octyl-(1)- und [2-Phenyl-äthyl]-tosylat wurden durch Umsetzen der entsprechenden Na-Alkoholate (aus den Alkoholen und der 1.5-fachen molaren Menge an Natrium in Äther hergestellt) mit *p*-Toluolsulfochlorid in Äther gewonnen, die übrigen Tosylate wurden nach der Vorschrift von R. S. TIPSON¹¹⁾ dargestellt. Die Tosylate wurden durch Extraktion ihrer ätherischen Lösungen mit verd. Schwefelsäure und mit NaHCO₃-Lösung, anschließendes Trocknen mit Na₂SO₄, Abdestillieren des Äthers und Behandeln i. Hochvak. bei 40° (Abtreiben des überschüssigen Alkohols) gereinigt. Die Tosylate von Methanol, Äthanol und *n*-Propanol wurden außerdem durch Destillation, die Tosylate von 1-Phenyl-propanol-(2) und 2-Phenyl-äthanol wurden durch Umkristallisieren aus Methanol gereinigt. In Tab. 3 sind die physikalischen Daten und die Analysenwerte der dargestellten Tosylate aufgeführt.

Tab. 3. Physikalische Eigenschaften und Analysendaten der dargestellten Alkyltosylate

Tosylat	Schmp. °C	d_{20}	n_D^{20}	Summenformel (Mol.-Gew.)	Analysenwerte %					
					C	H	Cl	N	O	S
Methyl-ber.	20–30	—	—	C ₈ H ₁₀ O ₃ S (186.2)	51.59	5.39	0.64	—	—	16.68
Äthyl-ber.	20–30	—	—	C ₉ H ₁₂ O ₃ S (200.2)	54.55	6.12	0.01	0.14	—	16.03
Propyl-(1)-ber.	—	1.146	1.5077	C ₁₀ H ₁₄ O ₃ S (214.3)	55.97	6.63	—	0.05	—	14.55
Propyl-(2)-ber.	—	1.41	1.5056		56.43	6.88	—	0.44	21.94	14.01
Butyl-(2)-ber.	—	1.124	1.5050	C ₁₁ H ₁₆ O ₃ S (228.3)	58.11	7.05	—	0.38	20.79	14.09
Heptyl-(1)-ber.	—	1.046	1.4918	C ₁₄ H ₂₂ O ₃ S (242.3)	62.96	8.41	—	—	—	11.11
Heptyl-(2)-ber.	—	1.060	1.4945		62.11	8.32	0.02	0.30	—	10.76
Heptyl-(3)-ber.	—	1.070	1.4972		62.30	8.30	0.02	0.16	17.42	11.59
Heptyl-(4)-ber.	—	1.068	1.4967		62.56	8.21	0.03	0.25	—	11.76
2-Methyl-hexyl-(3)-ber.	—	1.076	1.4999		61.68	8.10	0.03	0.30	—	12.18
Octyl-(1)-ber.	—	1.046	1.4933	C ₁₅ H ₂₄ O ₃ S (256.3)	63.72	8.75	0.01	—	16.68	11.35
Octyl-(2)-ber.	—	1.042	1.4911		63.99	8.60	0.05	0.37	16.34	10.80
Octyl-(3)-ber.	—	1.056	1.4952		63.29	8.66	—	0.21	16.79	11.11
Octyl-(4)-ber.	—	1.046	1.4921		64.06	8.77	0.01	0.17	16.62	10.83
2-Phenyl-äthyl-ber.	29–35	—	—	C ₁₅ H ₁₆ O ₃ S (276.3)	64.26	5.98	—	—	—	11.34
1-Phenyl-propyl-(2)-ber.	88–91	—	—	C ₁₆ H ₁₈ O ₃ S (290.4)	65.20	5.85	—	—	17.35	11.60
					66.52	6.30	0.40	0.14	—	11.11
					66.18	6.25	—	—	16.53	11.04

¹⁰⁾ Org. Syntheses, Coll. Vol. 1, 146.

¹¹⁾ J. org. Chemistry 9, 235 [1944].

Kinetische Messungen: 0.2 m Lösungen der Tosylate in reinem Eisessig wurden auf 5–8 Ampullen verteilt und abgeschmolzen. Die Ampullen wurden in einen auf $\pm 0.5^\circ$ konstant gehaltenen Ölbadthermostaten gebracht, nach 10 Min. wurde die Nullprobe, in angemessenen Abständen wurden weitere Proben gezogen. Die bei der Solvolyse entstandene Menge an *p*-Toluolsulfonsäure wurde jeweils in 2 ccm der Probe mit 0.3 *n* Na-Acetat in Eisessig gegen Kristallviolett titriert. Alle Titrations wurden doppelt ausgeführt. Die Zersetzungsversuche wurden mindestens bis zu einem Umsetzungsgrad von 50% verfolgt, meist bis 80%. Wegen der ungenügenden Reinheit der sekundären Alkyltosylate wurde deren wahre Anfangskonzentration im Reaktionsgemisch nicht aus der Einwaage, sondern aus dem asymptotisch bei sehr langer Reaktionszeit (~ 20 Stdn. bei 100°) erreichten Endwert der Toluolsulfonsäurekonzentration berechnet. Durch graphische Auftragung von $\log[\text{Tosylat}]$ gegen die Reaktionszeit wurden gerade Linien erhalten, aus deren Steigungen sich die Geschwindigkeitskonstanten berechnen ließen, die Tab. 4 zeigt. Die in Tab. 1 angegebenen Aktivierungsenthalpien und -entropien wurden aus den Werten der Tab. 4 durch Ausgleichsrechnung bestimmt.

Für die Messungen in Gegenwart von Natriumacetat wurden 0.20 m Lösungen des Tosylats in 0.25 *n* Natriumacetat/Eisessig-Lösung hergestellt. Die Reaktion wurde wie bei der einfachen Solvolyse kinetisch verfolgt, nur wurde in diesem Fall die Menge der noch vorhandenen Acetationen mit einer genau mit Cyclohexylamin eingestellten 0.3 *n* HClO₄/Eisessig-Lösung gegen Kristallviolett titriert. Die Solvolysen der sekundären Tosylate verliefen auch in Gegenwart von Natriumacetat nach der 1. Ordnung, allerdings wurde die Geschwindigkeitskonstante um etwa 50% erhöht, wofür wahrscheinlich Salzeffekte maßgebend sind. Die Umsetzung der primären Tosylate verlief in Gegenwart von Natriumacetat nach einem Gesetz 2. Ordnung mit wesentlich höherer Geschwindigkeit als bei Abwesenheit von Natriumacetat (Abbild. 1). Die Geschwindigkeitskonstanten zeigt Tab. 5, die Aktivierungsenthalpien und -entropien Tab. 2.

Tab. 4. Geschwindigkeitskonstanten für die Solvolyse von Alkyltosylaten in Eisessig

Tosylat	$k_1 \cdot 10^5 \text{ (sec}^{-1}\text{) bei}$								
	60°	65°	70°	75°	80°	100°	110°	115°	120°
Methyl-	—	—	—	—	—	1.04	2.40	—	5.25
Äthyl-	—	—	—	—	—	1.06	2.43	3.56	5.64
Propyl-	—	—	—	—	—	0.66	1.60	2.33	3.61
Heptyl-(1)-	—	—	—	—	—	0.65	1.60	—	3.58
Octyl-(1)-	—	—	—	—	—	0.66	1.60	2.33	3.61
2-Phenyl- äthyl-	—	—	—	—	—	0.38	1.06	—	2.43
Isopropyl-	—	1.49	2.55	—	7.42	—	—	—	—
Butyl-(2)-	—	2.60	4.79	—	14.39	—	—	—	—
Heptyl-(2)-	—	2.66	4.81	—	13.42	—	—	—	—
Octyl-(2)-	—	2.66	4.64	7.92	14.7	—	—	—	—
Heptyl-(3)-	—	6.11	10.14	—	31.0	—	—	—	—
Octyl-(3)-	—	5.64	9.22	16.62	26.84	—	—	—	—
Heptyl-(4)-	—	6.11	10.14	—	31.0	—	—	—	—
Octyl-(4)-	—	5.97	9.66	17.58	30.05	—	—	—	—
2-Methyl- hexyl-(3)-	10.39	—	32.6	—	—	—	—	—	—
1-Phenyl- propyl-(2)-	—	—	1.022	—	2.81	—	—	—	—

Tab. 5. Geschwindigkeitskonstanten für die Umsetzung von primären Alkyltosylaten mit Natriumacetat in Eisessig

Tosylat	$k_2 \cdot 10^3$ ($l \cdot \text{Mol}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1}$) bei		
	100°	110°	120°
Methyl-	0.837	1.93	—
Äthyl-	—	0.680	1.478
Propyl-	—	0.370	0.942
Heptyl-(1)-	0.158	0.381	—
Octyl-(1)-	0.170	0.385	—
2-Phenyl-äthyl-	—	0.227	0.522