

Anton Tille¹⁾ und Horst Pracejus

Kinetik und Mechanismus katalytischer Additionsreaktionen an kumulierte Doppelbindungssysteme, III^{2,3)}

Tieftemperaturkinetik, H-Isotopeneffekte und Verlauf amin-katalysierter Additionen von Alkoholen an Phenylmethyl- und Diphenylketen

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Halle/S. und dem Institut für Organische Katalyseforschung, Rostock

(Eingegangen am 16. Mai 1966)

Die Ordnung basenkatalysierter Keten-Alkohol-Reaktionen bezüglich ROH sinkt bei Temperaturniedrigung bis -95° von 1 nach 0 ab. Auch unter den Bedingungen des Geschwindigkeitsgesetzes $v = k \cdot [\text{Keten}] \cdot [\text{Katalysator}]$ lassen sich starke strukturelle Einflüsse der Alkohole auf k sowie kinetische H-Isotopeneffekte nachweisen. Daraus folgt, daß der nucleophile Angriff eines Amin-Alkohol-Assoziates auf das Keten geschwindigkeitsbestimmend sein muß. Einige Konsequenzen dieses Mechanismus sowie der Ursprung der kinetischen Isotopeneffekte werden diskutiert. Abschließend wird kurz auf Kinetik und Mechanismus der „spontanen“ Reaktion zwischen Ketenen und Alkoholen eingegangen.

In den beiden vorangehenden Mitteilungen dieser Reihe wurde gezeigt, daß die durch tert. Amine katalysierte Reaktion zwischen Ketenen und Alkoholen bei Temperaturen um 20° in befriedigender Annäherung nach der 1. Ordnung bezüglich jedes Reaktionspartners verläuft. Zwischen der Basizität und der katalytischen Reaktivität der Amine ließ sich — innerhalb gewisser Grenzen — eine Brønsted-Beziehung konstruieren. Für eine eindeutige Festlegung des Reaktionsmechanismus reichten diese Befunde jedoch nicht aus.

Wir haben nun versucht, durch Ausdehnung der kinetischen Messungen auf den Tieftemperaturbereich (bis -95°) weitere Einblicke in das Reaktionsgeschehen zu gewinnen. Den Anlaß dazu gaben Beobachtungen, denen zufolge die Geschwindigkeit

¹⁾ Auszug aus der Dissertat. A. Tille, Univ. Halle/Saale 1965; vgl. auch H. Pracejus und A. Tille, Vortrag zur Chemie-Dozenten-Tagung der Chemischen Gesellschaft in der DDR am 4. September 1964, in Berlin, ref. im Mitteilungsbl. der Chemischen Gesellschaft in der DDR 11, 193 (1964).

²⁾ II. Mitteil.: H. Pracejus und J. Leška, Z. Naturforsch. 21 b, 30 (1966).

³⁾ I. Mitteil.: H. Pracejus und U. Kellner, Z. Chem. 4, 226 (1964).

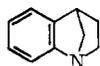
der Reaktion von Phenylmethylketen (PMK) mit Methanol in Gegenwart von Acetylcholin unterhalb von ca. -50° nicht mehr von der Methanol-Konzentration abzuhängen scheint⁴⁾.

A. Methodisches

Für die kinetischen Messungen wurde die im Versuchsteil beschriebene Apparatur entwickelt, mit deren Hilfe auch bei sehr tiefen Temperaturen ein rasches Mischen der vortemperierten Komponenten sowie eine einwandfreie Probeentnahme unter Inertgas möglich ist. Als Lösungsmittel diente Toluol (Gefrierpunkt -95°). In der Regel wurden äquivalente Keten- und Alkohol-Konzentrationen (0.1 oder 0.05 *m*) eingesetzt und die Abnahme der Keten-Konzentration mit einem ähnlichen Titrationsverfahren⁵⁾ verfolgt, wie es bei der kinetischen Untersuchung von Isocyanat-Reaktionen gebräuchlich ist. Zur Bestimmung der Reaktionsordnung bezüglich des Alkohols wurden bei 2 Systemen (PMK/CH₃OH, ohne Katalysator und PMK/CH₃OH/Acetylcholin) die Anfangskonzentrationen an CH₃OH unabhängig von der des PMK variiert. Die Katalysator-Konzentrationen wurden so gewählt, daß die Halbwertszeit der nichtkatalysierten Reaktion etwa um den Faktor 5–25 höher lag als die der katalysierten. Sofern nichts anderes vermerkt, wurden die Meßergebnisse graphisch ausgewertet [$1/c = f(t)$ oder $\log c = f(t)$]. Von den so gewonnenen scheinbaren Konstanten subtrahierten wir den Anteil der nichtkatalysierten Reaktion durch Multiplikation mit einem Faktor $F = 1 - \tau_{k+n}/\tau_n$ (τ_{k+n} und τ_n = Halbwertszeiten für die Summe von katalysierter und nichtkatalysierter Reaktion bzw. für die nichtkatalysierte Reaktion bei gleichen Anfangsbedingungen). Da die Ordnungen der katalysierten und der nichtkatalysierten Reaktionen in der Regel nicht gleich sind (vgl. weiter unten), ist dieses Näherungsverfahren zur Ermittlung der wahren k_2 - und k_3 -Werte nicht ganz korrekt. Die erreichte Meßgenauigkeit rechtfertigt jedoch keinen größeren mathematischen Aufwand.

B. Kinetik der katalysierten Veresterung von Ketenen mit ROH

Übereinstimmend mit unseren früheren Beobachtungen⁴⁾ ergab sich, daß die Addition von Methanol an PMK oder Diphenylketen (DPK) in Gegenwart von Triäthylamin (TEA), Acetylcholin (AcCh), 2,3-Benzo-1-aza-bicyclo[2.2.1]hepten (BABH, **1**) und anderen Basen (vgl. Tab. 1) bei -95° einem Geschwindigkeitsgesetz pseudoerster Ordnung (a) folgt:



$$-\frac{d[\text{Keten}]}{dt} = k_2 \cdot [\text{Keten}] \cdot [\text{Kat.}] + k_1 \psi \cdot [\text{Keten}] \quad (\text{a})$$

während um und oberhalb 0° in guter Annäherung ein Geschwindigkeitsgesetz pseudozweiter Ordnung (b) gilt:

$$-\frac{d[\text{Keten}]}{dt} = k_3 \cdot [\text{Keten}] \cdot [\text{ROH}] \cdot [\text{Kat.}] = k_2 \psi \cdot [\text{Keten}] \cdot [\text{ROH}] \quad (\text{b})$$

Beide Geschwindigkeitsgesetze sind in den Abbildungen 1 und 2 durch Beispiele belegt.

⁴⁾ H. Pracejus, Liebigs Ann. Chem. **634**, 9 (1960).

⁵⁾ H. Pracejus und G. Wallura, J. prakt. Chem. [IV] **19**, 33 (1963).

Tab. 1. RG -Konstanten k_2 [$l \cdot \text{Mol}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1}$, s. Gl. (a)] und k_3 [$l^2 \cdot \text{Mol}^{-2} \cdot \text{sec}^{-1}$, s. Gl. (b)] für die Reaktion von PMK und DPK mit äquivalenten Mengen CH_3OH und basischen Katalysatoren in Toluol bei -95° , -50° und $+1^\circ$

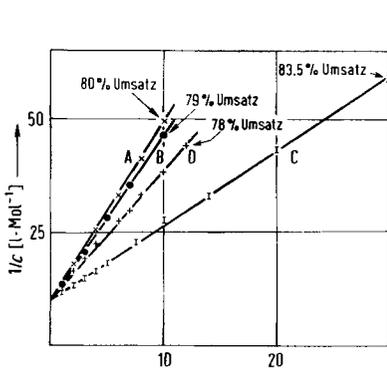
Katalysator	k_2		k_3	
	-95°	-50°	-50°	$+1^\circ$
a) Phenylmethylketen ($c_0 = 0.10 \text{ m}$ bei 20°)				
Dicyclohexyläthylamin	a)	7.72		422
Triäthylamin (TEA)	0.563	13.6		588
1-Aza-bicyclo[2.2.1]heptan	0.683	56.7		2270
2.3-Benzo-1-aza-bicyclo[2.2.1]-hepten (BABH)	1.21	12.1		543
Acetylcholin (AcCh)	0.95	3.96		94.4
<i>N,N</i> -Dimethyl-alanin-äthylester	0.188		23.3	42.6
2.4.6-Collidin			141 b)	215
2.4-Lutidin	c)			163
2.6-Lutidin	c)			57.1
2-Picolin	c)			48.7
Pyridin	c)			13.1
Chinolin	c)			4.1 l
<i>N,N</i> -Dimethyl-anilin	c)			0.2
Pyridin- <i>N</i> -oxid	d)			17.1
b) Diphenylketen ($c_0 = 0.050 \text{ m}$ bei 20°)				
Acetylcholin (AcCh)	0.825	7.62		271

a) Aus ungeklärten Gründen erwies sich die Geschwindigkeit in diesem Falle bei -95° als nahezu unabhängig von der Katalysator-Konzentration.

b) Bei -95° betrug k_3 12.7.

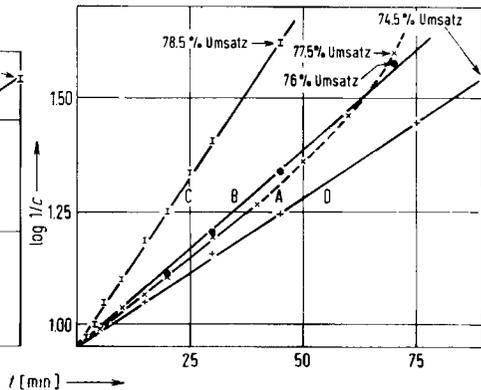
c) Geschwindigkeit bei Katalysator-Konzentrationen bis $\sim 10^{-2} \text{ m}$ nicht merklich höher als die der nichtkatalysierten Reaktion.

d) Pyridin-*N*-oxid ist bei -95° nicht ausreichend löslich.



[C212/766.Tu.2]

Abbild. 1



Abbild. 2

Kinetik der Reaktion von PMK mit CH_3OH (1:1) in Gegenwart von Triäthylamin (A), 2.3-Benzo-1-aza-bicyclo[2.2.1]hepten (B), Acetylcholin (C) und *N,N*-Dimethyl-alanin-äthylester (D) bei $+1^\circ$ (Abbild. 1) bzw. -95° (Abbild. 2). Katalysatorkonzentrationen bei $+1^\circ$: A und B $1.02 \cdot 10^{-4} \text{ m}$, C $2.55 \cdot 10^{-4} \text{ m}$, D $1.02 \cdot 10^{-3} \text{ m}$; bei -95° : A $4.50 \cdot 10^{-4} \text{ m}$, B $2.25 \cdot 10^{-4} \text{ m}$, C $5.63 \cdot 10^{-4} \text{ m}$, D $1.12 \cdot 10^{-3} \text{ m}$

Obleich wir zunächst den Mechanismus 1) auf Grund einiger stereochemischer Befunde sowie wegen der Analogie zu dem von Baker¹⁰⁾ begründeten Mechanismus entsprechender Isocyanat-Reaktionen für den wahrscheinlicheren hielten, haben wir uns um eindeutigere Argumente für die eine oder andere Möglichkeit bemüht. Als Grundlage hierfür diente die folgende Überlegung: Gilt Mechanismus 1), so ist unter den Bedingungen des Geschwindigkeitsgesetzes (a) zu erwarten, daß die *RG* nicht oder nur in untergeordnetem Maße (infolge allgemeiner Lösungsmittelleffekte) von der Natur des Alkohols abhängt. Der Alkohol wäre ja in diesem Falle am geschwindigkeitsbestimmenden Schritt gar nicht beteiligt. Für Mechanismus 2) muß man dagegen unter allen Umständen eine starke Abhängigkeit der *RG* von der Struktur des Alkohols voraussagen, weil hier das negativierte Alkohol-O-Atom des Assoziates als nucleophiles Zentrum des geschwindigkeitsbestimmenden Aktes fungiert.

Wie Tab. 2 zeigt, hängt nun die *RG* (mindestens im Falle der durch AcCh katalysierten Reaktion) auch bei -95° beträchtlich von der Natur des eingesetzten Alkohols ab: *n*-Butanol reagiert mit PMK um den Faktor 2,1, Benzylalkohol sogar um den Faktor 34 langsamer als Methanol, obgleich das Geschwindigkeitsgesetz (a) gut erfüllt wird. Darüber hinaus beobachteten wir mit AcCh und anderen Katalysatoren mit sinkender Temperatur zunehmende kinetische H-Isotopeneffekte, die bei -95° Werte zwischen 3 und 6 erreichten (Tab. 3). Auf diese Effekte wird weiter unten noch näher einzugehen sein.

Es kann somit kein Zweifel darüber bestehen, daß der Alkohol auch im Bereich des Geschwindigkeitsgesetzes (a) am Übergangszustand des geschwindigkeitsbestimmenden Schrittes teil hat, ein Befund, dem nur der Mechanismus 2) gerecht zu werden vermag. Einige weitere Beobachtungen stehen hiermit im Einklang. So wird der Wechsel zwischen den Geschwindigkeitsgesetzen (a) und (b) erwartungsgemäß nicht von der Natur des Ketens (Vergleich von PMK und DPK, Tab. 1), wohl aber von der Natur des Alkohols beeinflusst (Tab. 2).

Tab. 2. *RG*-Konstanten k_2 [in $l \cdot \text{Mol}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1}$, s. Gl. (a)] und k_3 [in $l^2 \cdot \text{Mol}^{-2} \cdot \text{sec}^{-1}$, s. Gl. (b)] für die durch Acetylcholin katalysierte Reaktion von PMK mit verschiedenen Alkoholen in Toluol zwischen -95° und $+1^\circ$ (c_0 wie in Tab. 1)

Alkohol (R von ROH)	k_2			k_3		
	-95°	-50° *)	-30° *)	-95°	-50°	$+1^\circ$
CH ₃	0.95	3.96				94.4
<i>n</i> -C ₄ H ₉	0.46				40.7	42.7
iso-C ₃ H ₇				0.10	1.21	3.42
C ₆ H ₅ CH ₂	0.028	0.417	0.970			31.8 **)

*) Die nichtkatalysierten Reaktionen wurden bei -50° und -30° nicht gemessen. Zur Korrektur der katalytischen Konstanten k_2 und k_3 wurden die für $+1^\circ$ gültigen Korrekturfaktoren verwendet.

***) Ein deutlicher Anstieg von k_3 mit steigendem Umsatz weist auf die Beteiligung eines Terms 1. Ordnung hin. Der hier angegebene Wert ist über die 1. Halbwertszeit gemittelt.

Für die durch Acetylcholin katalysierte Addition von Benzylalkohol an PMK ergab sich bereits bei $+1^\circ$ ein merklicher Anteil eines Terms 1. Ordnung und bei -30° ein rein pseudo-unimolekularer Verlauf nach (a). Für Methanol ist dieses Geschwindigkeitsgesetz erst bei -50° und für *n*-Butanol bei -95° befriedigend erfüllt, während

¹⁰⁾ J. W. Baker und J. B. Holdsworth, J. chem. Soc. [London] 1947, 713; J. W. Baker und D. N. Bailey, ebenda 1957, 4663, sowie dort zitierte Arbeiten; vgl. jedoch Zit. ²⁰⁾!

Isopropylalkohol selbst bei -95° noch pseudo-bimolekular [Gesetz (b)] addiert wird. Da sowohl die Assoziationskonstanten K_{ass} als auch deren Temperaturabhängigkeit (bzw. die Assoziationsenthalpien $-\Delta H_{\text{ass}}$) mit steigender Acidität der OH-Bindung (also in der Reihenfolge Isopropylalkohol < n-Butanol < Methanol < Benzylalkohol) zunehmen dürften, war mit einer gleichsinnigen Verschiebung des „Sättigungseffektes“ ($K_{\text{ass}} \cdot [\text{ROH}] \gg 1$, d. h. $[\text{Assoziat}] \approx [\text{Kat.}]_{\text{gesamt}} = \text{konst.}$) in Richtung auf höhere Temperaturen zu rechnen.

Eine ähnliche Verschiebung könnten man auch bei einer systematischen Variation der Protonen-Acceptor-Eigenschaften der Katalysatoren erwarten. Leider konnten wir diesen Punkt nicht in befriedigender Weise überprüfen, weil die geringe katalytische Reaktivität der schwächer basischen Amine ($pK_a \leq 6$) bei tiefen Temperaturen keine brauchbaren kinetischen Messungen mehr zuließ. Einen Hinweis auf die Richtigkeit auch dieser Voraussage kann man darin sehen, daß die Kinetik der Addition von Methanol an PMK in Gegenwart des besonders stark assoziierenden 1-Aza-bicyclo[2.2.1]heptans bereits bei $+1^\circ$ einen erheblichen Anteil eines Terms 1. Ordnung aufweist (vgl. weiter unten).

Weitergehende Aussagen sollten bei einer Kenntnis und Berücksichtigung der numerischen Werte für die Assoziationskonstanten K_{ass} möglich sein. Diese Konstanten wurden daher für die Gleichgewichte zwischen Methanol und verschiedenen Aminen in Toluol über einen größeren Temperaturbereich hinweg (ca. -70° bis $+60^\circ$) durch IR-spektrophotometrische und kalorimetrische Messungen ermittelt, worüber gesondert berichtet wird¹¹⁾. Einige der Resultate vorwegnehmend kann gesagt werden, daß die große Mehrzahl der von uns untersuchten Basen bei $+1^\circ$ $K_{\text{ass, CH}_3\text{OH}}$ -Werte von $\leq 7.5 \text{ l} \cdot \text{Mol}^{-1}$ zeigt, was nach Gleichung (c) im Bereich $[\text{CH}_3\text{OH}] = 0.1$ bis 0.02 einer Annäherung an das Geschwindigkeitsgesetz (b) entspricht. Der geringfügige Anteil eines Terms 1. Ordnung, der beim Auftragen von $1/c$ gegen t zu einer leichten Abweichung von der Linearität führen müßte, wird wahrscheinlich durch einen vergleichbaren Anteil der nichtkatalysierten Reaktion ($RG \sim [\text{Methanol}]^2$, vgl. unten) etwa kompensiert. Er tritt nur im Falle des 1-Aza-bicyclo[2.2.1]heptans ($K_{\text{ass, CH}_3\text{OH}}^{+1^\circ} = 26$) erheblich in Erscheinung. Die nach Gleichung (c) berechneten k_c -Werte zeigen in diesem Falle eine wesentlich bessere Konstanz als die k_3 -Werte der Gleichung (b). Für -95° muß man nach unseren Gleichgewichtsmessungen für alle von uns untersuchten Katalysatoren $K_{\text{ass, CH}_3\text{OH}}$ -Werte in der Größenordnung von $50-1000$ erwarten. Das oben bereits erwähnte Dominieren des Geschwindigkeitsgesetzes (a) in diesem Temperaturbereich wird somit verständlich.

Eine Diskrepanz zwischen Erfahrung und Theorie sei allerdings nicht verschwiegen: 2.4.6-Collidin zeigt gegenüber Methanol in Toluol bereits bei -75° eine Assoziationskonstante von ca. 100. Trotzdem lassen sich die kinetischen Daten selbst bei -95° noch besser durch Gleichung (b) als durch (a) ausdrücken. Wir haben für diese Anomalie noch keine befriedigende Erklärung. Möglicherweise täuscht ein langsamer Verbrauch des Katalysators durch Nebenreaktionen mit dem Keten hier eine zu hohe Reaktionsordnung vor, doch ist dieser Verdacht bisher experimentell nicht belegt.

¹¹⁾ A. Kolbe und H. Pracejus, Ber. Bunsenges. physik. Chem., im Druck; auszugsweise vorgetragen am 16. 8. 1965 auf dem 8. Europäischen Kongreß für Molekülspektroskopie in Kopenhagen.

Wenn die zur Diskussion stehenden Katalysen allein durch Mechanismus 2) und die diesem entsprechende kinetische Gleichung (c) richtig beschrieben werden, sollte sich die Temperaturabhängigkeit der k_c -Werte auch über einen größeren Bereich als Arrhenius-Funktion darstellen lassen. Die durch 2.3-Benzo-1-aza-bicyclo[2.2.1]hepten katalysierte Addition von CH_3OH an PMK genügt dieser Forderung zwischen -95 und $+1^\circ$ in recht befriedigender Weise. Aus der Funktion $\ln k_c = f(1/T)$ (Abbild. 3) ergeben sich die folgenden Aktivierungsparameter:

$$E_a = 4.25 \pm 0.35 \text{ kcal/Mol}$$

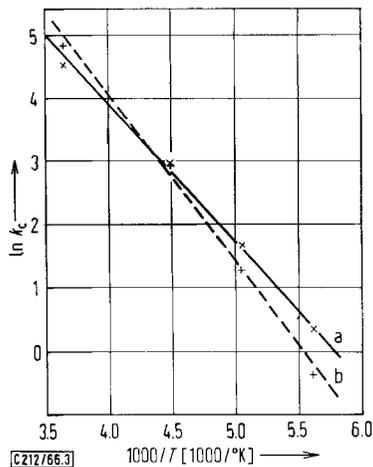
$$\ln A = 12.5 \pm 1$$

bzw. nach Umrechnung in Eyring-Parameter:

$$\Delta H^\ddagger = E_a - RT = 3.8 \pm 0.4 \text{ kcal/Mol}$$

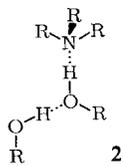
(mit $T = 222^\circ\text{K}$ als Mittel über den Meßbereich)

$$\Delta S^\ddagger = -35 \pm 2 \text{ cal/Grad} \cdot \text{Mol.}$$



Abbild. 3. $\ln k_c = f(1/T)$ für die Reaktion von PMK mit CH_3OH in Gegenwart von 2.3-Benzo-1-aza-bicyclo[2.2.1]hepten (a) bzw. Triäthylamin (b)

Oggleich $\ln k_c$ auch im System $\text{TEA}/\text{MeOH}/\text{PMK}$ annähernd linear von $1/T$ abhängt, zeigt die nähere Betrachtung, daß eine Auswertung im Hinblick auf die Aktivierungsparameter hier problematisch wäre. Die nach Gleichung (c) aus den einzelnen Meßpunkten berechneten „ k_c “-Werte sind nämlich bei -50° und -75° nicht befriedigend konstant, sondern durch einen erheblichen Anstieg mit wachsendem Umsatz gekennzeichnet, der innerhalb von 2 Halbwertszeiten bis zu 50% betragen kann¹²⁾. Die Reaktion hat also eine kleinere Brutto-Ordnung, als der Gleichung (a) entspricht. Wir nehmen an, daß dieser merkwürdige Befund mit der



konkurrierenden Bildung von 1:2-Assoziaten der Struktur 2 zusammenhängt¹³⁾, in denen das gebundene Methanol weniger nucleophil ist als in den normalen 1:1-Assoziaten. In Konzentrations- und Temperaturbereichen, in denen die Bildung der 1:1-Assoziat praktisch komplett, die der 1:2-Assoziat dagegen noch nicht abgeschlossen ist, muß sich die Lage der vorgelagerten Assoziationsgleichgewichte mit steigendem Umsatz zu-

¹²⁾ In Abbild. 3 sind die über 2 Halbwertszeiten gemittelten k_c -Werte eingetragen.

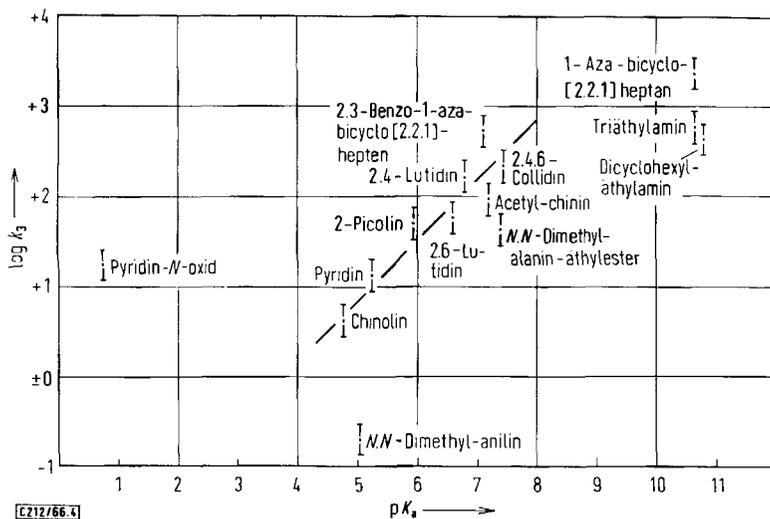
¹³⁾ Für die Bildung derartiger 1:2-Assoziat ergaben auch die Gleichgewichtsmessungen einige Anhaltspunkte.

gunsten der reaktionsfreudigeren 1:1-Komplexe verschieben. Daraus würde natürlich ein Anstieg von „ k_c “, oder anders ausgedrückt: eine mit abnehmender Konzentration kleiner werdende Hemmwirkung des Methanols resultieren.

Angesichts dieser Sachlage nimmt es nicht wunder, daß das noch stärker assoziierende 1-Aza-bicyclo[2.2.1]heptan als Katalysator der Reaktion von PMK mit Methanol keinen linearen Zusammenhang zwischen \ln „ k_c “ und $1/T$ mehr erkennen läßt. Auch hier fanden wir bei Temperaturen um -50° die eben beschriebene Inkonzanz von „ k_c “.

Da wir im Hinblick auf die Deutung gewisser Stereospezifitäts-Anomalien⁴⁾ die Kinetik der durch Acetylcholin katalysierten Reaktionen besonders eingehend studiert hatten, läge es nahe, auch hier die Bedeutung von k_c anhand der Arrhenius-Gleichung zu überprüfen. Leider erwies sich das als unmöglich, weil die Assoziation des katalytisch aktiven Chinuclidin-N-Atoms mit Methanol neben denen der anderen im Molekül vorhandenen Heteroatome nicht quantitativ bestimmt werden konnte und somit k_c nicht direkt aus k_3 zugänglich war.

Trägt man für die in Tab. 1 verzeichneten Basen die katalytischen Konstanten k_3 ($+1^\circ$) gegenüber PMK und CH_3OH als Funktion von $\text{p}K_a$ auf, so ergibt sich ein ähnliches Bild wie beim System DPK + n-Butanol ($+20^\circ$)²⁾. Wie aus Abbild. 4 hervorgeht, fügen sich besonders die aliphatischen Amine mit sterisch behindertem sp^3 -N-Atom nicht in eine Brønstedt-Relation ein.



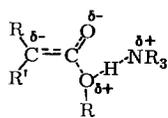
Abbild. 4. Brønstedt-Beziehung zwischen $\log k_3$ ($+1^\circ$) und $\text{p}K_a$ für die basenkatalysierte Reaktion von PMK mit CH_3OH in Toluol

Auch *N,N*-Dimethyl-anilin ist viel weniger aktiv, als sein $\text{p}K$ erwarten läßt, während k_3 für Pyridin-*N*-oxid zu hoch liegt. Es scheint nun, als hingen diese starken Anomalien in erster Linie mit abnorm niedrigen bzw. hohen Assoziationstendenzen zusammen, die durch die $\text{p}K$ -Werte nur unzureichend beschrieben werden. So fanden wir, daß die bei $+1^\circ$ gegenüber Methanol ermittelten Assoziationskonstanten $[I/\text{Mol}]$ von TEA (K_{ass} 6.2) und Dicyclohexyläthylamin (5.35) zwischen denen des Pyridins (3.6) und des 2.4.6-Collidins (9.2) liegen und weit hinter der des gleich stark basischen

1-Aza-bicyclo[2.2.1]heptans (25.4) zurückbleiben (vgl. I. c.¹¹). Das nur sehr schwach katalysierende *N,N*-Dimethyl-anilin bindet Methanol bei $+1^\circ$ so wenig, daß eine quantitative Bestimmung von K_{ass} nicht möglich war. Auf der anderen Seite erwies sich Pyridin-*N*-oxid als überaus wirksamer H-Brückenacceptor ($K_{\text{ass}} = 29.8$). Das dürfte die vergleichsweise hohe katalytische Konstante dieser extrem schwachen Base hinreichend erklären, ohne daß man spezifische Nucleophilitätseffekte in Erwägung zu ziehen braucht¹⁴). Möglicherweise wird die Brønstedt-Relation zwischen $\log k_3$ und pK_a darüber hinaus auch durch spezifische Lösungsmittel-Einflüsse merklich gestört.

C. H-Isotopeneffekte

Eines besonderen Kommentars bedürfen die weiter oben bereits erwähnten kinetischen H-Isotopeneffekte (vgl. Tab. 3). Wir postulieren zur Deutung dieser Effekte den geschwindigkeitsbestimmenden Akt einen Übergangszustand **3**, bei welchem der O \rightarrow N-Protonenübergang und die Neubildung der C—O-Bindung zeitlich und energetisch gekoppelt ablaufen. Die Frage, ob hierbei im Sinne von *Swains* „reacting bond rule“ ein primärer oder im Sinne der „solvation rule“ ein sekundärer kinetischer Isotopeneffekt zu erwarten wäre¹⁵), ist schwer zu beantworten, zumal die Aktivierungsenthalpie für den Gesamtprozeß ungewöhnlich gering ist. Die Größe der in Tab. 3 verzeichneten $k_{\text{H}}/k_{\text{D}}$ -Werte scheint für einen primären Effekt zu sprechen.



Tab. 3. Kinetische Isotopeneffekte $k_{\text{CH}_3\text{OH}}/k_{\text{CH}_3\text{OD}}$ für die basenkatalysierte Veresterung von PMK unter den für Tab. 1 gültigen Bedingungen

Katalysator	$k_{3,\text{H}}/k_{3,\text{D}}$ $+1^\circ$	$k_{2,\text{H}}/k_{2,\text{D}}$ -95°
Triäthylamin	1.9	4.7
2.3-Benzo-1-aza-bicyclo[2.2.1]hepten	2.2	3.8
<i>N,N</i> -Dimethyl-alanin-äthylester	2.2	2.8
Acetylcholin	2.1	5.9

Ann. zur Tabelle: In allen von uns geprüften Fällen haben die Reaktionen von CH_3OH und CH_3OD innerhalb der Meßfehler gleiche Ordnungen. Der rein „kinetische“ Anteil von $k_{\text{H}}/k_{\text{D}}$ liegt bei $+1^\circ$ höher als hier angegeben, weil die vorgelegten Assoziationsgleichgewichte mit inversen thermodynamischen Isotopeneffekten ($K_{\text{ass},\text{CH}_3\text{OH-Amin}} < K_{\text{ass},\text{CH}_3\text{OD-Amin}}$) behaftet sind. Vgl. hierzu I. c.¹¹).

Es wäre allerdings denkbar, daß große Isotopeneffekte auch im Bereich der „solvation rule“ auftreten, sofern die H-Brücke im Übergangszustand einen hochsymmetrischen Charakter annähme. In diesem Falle sollte nämlich der Anteil der symmetrischen Valenzschwingung (s) an der Nullpunktsenergie ($E_0 = \sum 1/2 h \cdot \nu$) erheblich größer sein als der der antisymmetrischen Schwingung (as):



¹⁴) J. Burkus, J. org. Chemistry **27**, 474 (1962).

¹⁵) C. G. Swain, D. A. Kuhn und R. L. Schowen, J. Amer. chem. Soc. **87**, 1553 (1965).

Im Gegensatz zu v_{as} hängt v_s (wenigstens im Idealfalle) nicht von der Masse des zentralen Protons ab, weil dieses nicht an der Bewegung teilnimmt¹⁶⁾. Setzt man voraus, daß der Grundzustand des Assoziates stärker durch die antisymmetrische, der Übergangszustand dagegen vornehmlich durch die symmetrische O...H...N-Valenzschwingung geprägt ist, so ergibt sich ohne weiteres, daß der erstere durch einen Ersatz von H durch D stärker stabilisiert werden sollte als der letztere:

$$\Delta H_D^\ddagger - \Delta H_H^\ddagger \geq 0 \quad \text{und} \quad k_H/k_D \geq 1$$

Wir halten es deshalb hier und in ähnlichen Fällen nicht für sinnvoll, eine scharfe Grenze zwischen primären und sekundären kinetischen Isotopeneffekten zu ziehen.

D. Kinetik der nichtkatalysierten Veresterungsreaktion

Abschließend seien noch einige Befunde zur Kinetik der nichtkatalysierten Keten-Alkohol-Reaktion mitgeteilt, die wir am Beispiel Phenylmethylketen-Methanol etwas eingehender untersucht haben. Wir fanden hier (wie auch im Falle des n-Butanols und des Isopropylalkohols) für Temperaturen unter -80° ein Geschwindigkeitsgesetz

$$-\frac{d[\text{Keten}]}{dt} = k_2 \cdot [\text{Keten}] \cdot [\text{CH}_3\text{OH}] \quad (\text{d}),$$

für Temperaturen oberhalb -50° (insbes. bei $+1^\circ$) dagegen eine kinetische Gleichung der angenäherten¹⁷⁾ Form

$$-\frac{d[\text{Keten}]}{dt} = k_3 \cdot [\text{Keten}] \cdot [\text{CH}_3\text{OH}]^2 \quad (\text{e})$$

mit den in Tab. 4 zusammengestellten Konstanten.

Tab. 4. RG -Konstanten k_2 [in $l \cdot \text{Mol}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1}$, s. Gl. (d)] und k_3 [in $l^2 \cdot \text{Mol}^{-2} \cdot \text{sec}^{-1}$, s. Gl. (e)] für die nicht katalysierte Addition von Alkoholen an PMK und DPK in Toluol (c_0 wie in Tab. 1)

Keten	Alkohol (R von ROH)	$10^3 \cdot k_3$ bei $+1^\circ$	$10^5 \cdot k_2$ bei -95°
PMK	CH ₃	56 *)	19
PMK	n-C ₂ H ₅	87	41
PMK	iso-C ₃ H ₇	50	17
PMK	C ₆ H ₅ CH ₂	—	100 (bei $+1^\circ$)
DPK	CH ₃	130	69

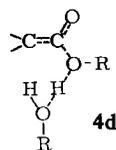
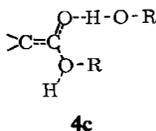
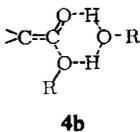
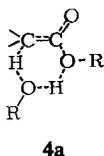
*) $10^3 \cdot k_3 = 93$ bei -41° .

Das Geschwindigkeitsgesetz (e) weist darauf hin, daß auch die „spontane“ Reaktion zwischen einem Keten- und einem Alkoholmolekül der katalytischen Mitwirkung eines weiteren Partners bedarf. Dieser Partner ist offenbar ein zweites Alkoholmolekül, das innerhalb eines cyclischen (**4a** oder **4b**) oder acyclischen Übergangszustandes (**4c** oder **4d**¹⁸⁾) die Protonenübertragung vermittelt:

¹⁶⁾ F. H. Westheimer, Chem. Reviews **61**, 265 (1961).

¹⁷⁾ Für Methanol-Konzentrationen > 0.1 scheint die Ordnung bezüglich CH₃OH merklich größer als 2 zu werden.

¹⁸⁾ Der Übergangszustand **4d** ist insofern wenig wahrscheinlich, als sich in diesem Falle das zweite Alkoholmolekül wirksam durch ein Äthermolekül vertreten lassen sollte. Wir fanden jedoch, daß sowohl die katalysierte als auch die „spontane“ Reaktion zwischen Ketenen und Methanol in Dipropyläther und Diäthyläther wesentlich langsamer verlaufen als in Toluol, vgl. l. c.³⁾.



Die Ursachen für das Absinken der Reaktionsordnung bei tiefen Temperaturen sind nicht auf den ersten Blick zu erkennen.

Die IR-spektroskopisch untersuchte Eigenassoziation des Methanols ist auch bei -78° noch zu klein, als daß man annehmen dürfte, ein in den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt eingreifendes Methanol-Dimeres läge bereits in dem zur Diskussion stehenden Bereich ($c = 0.03-0.11\ m$) annähernd in der höchstmöglichen Grenzkonzentration $[(\text{CH}_3\text{OH})_2] \approx 1/2 [\text{CH}_3\text{OH}_{\text{gesamt}}]$ vor. Die IR-Spektren zeigen ferner, daß der bei -78° in einer $0.05-0.1\ m$ Methanol-Lösung assoziiert vorliegende Anteil gar nicht bevorzugt aus dimeren, sondern fast ausschließlich aus höheren oligomeren (tetrameren?) H-Brücken-Aggregaten besteht (vgl. auch l. c.¹⁹). Hierdurch kommt eine eigenartige Abhängigkeit der Monomeren von der Gesamtkonzentration zustande, die im Bereich $[\text{CH}_3\text{OH}_{\text{gesamt}}] = 0.02-0.10$ etwa die Form $[\text{CH}_3\text{OH}_{\text{monomer}}] \text{ prop. } \sqrt{[\text{CH}_3\text{OH}_{\text{gesamt}}]}$ aufweist (gefunden wurden für eine Gesamt-Methanol-Konzentration von $0.10\ m$, $0.04\ m$ und $0.02\ m$ ein Monomeren-Anteil von 40%, 64% bzw. 95–98%).

Das Geschwindigkeitsgesetz (d) mit $k_2 \text{ prop. } [\text{CH}_3\text{OH}_{\text{gesamt}}]$ ließe sich unter diesem Aspekt auch in der Form $k \text{ prop. } [\text{CH}_3\text{OH}_{\text{monomer}}]^2$ darstellen und somit auf Gleichung (e) zurückführen. Daraus ergibt sich, daß die Zusammensetzung des Übergangszustandes in dem von uns untersuchten Bereich offenbar nicht von der Temperatur abhängt.

Es sei darauf hingewiesen, daß viele der in dieser Arbeit dargelegten Gesichtspunkte auch auf andere durch Amine katalysierbare nucleophile Reaktionen von Alkoholen anwendbar sein dürften. Hier ist besonders die lange umstrittene basenkatalysierte Urethanbildung aus Isocyanaten zu nennen, für die *Farkas* und *Strohm*²⁰ kürzlich einen dem unsrigen ganz analogen Mechanismus nachgewiesen haben.

Für seine interessierte und fördernde Anteilnahme an dieser Arbeit möchten wir Herrn Prof. Dr. *W. Langenbeck*, für wertvolle Hilfe bei der Aufnahme und Auswertung der IR-Spektren Herrn Dr. *A. Kolbe* recht herzlich Dank sagen.

¹⁹ *H. Dunken* und *H. Fritzsche*, *Spectrochim. Acta* [London] **20**, 785 (1964).

²⁰ *A. Farkas* und *P. F. Strohm*, *Ind. Engng. Chem. Fundamentals* **4**, 32 (1965).

Beschreibung der Versuche

Darstellung und Reinigung der Reagenzien und Lösungsmittel

Phenylmethylketen wurde in 55–60-proz. Ausbeute nach l. c.⁴⁾ gewonnen, Sdp.₁₂ 72–74°, Schmp. –7 bis –5°.

Diphenylketen wurde durch Thermolyse von reinem *Phenylbenzoyldiazomethan*²¹⁾ nach l. c.²²⁾ gewonnen; Ausbeute an redestilliertem Produkt 52–54% d. Th., Sdp._{0.5} 96.5–97.0°, Schmp. 9.5–10.5°. Das Präparat wurde – wie das Phenylmethylketen⁴⁾ – in Ampullen zu je 5–6 mMol bei –78° aufbewahrt. Die Reinheit wurde titrimetrisch⁵⁾ zu 99.5% bestimmt.

Die verwendeten *Alkohole* wurden fraktioniert destilliert, über Magnesium, Calcium oder Calciumoxid getrocknet und im Stickstoff-Strom destilliert (vgl. l. c.²³⁾): *Methanol*, Sdp. 65.5°, n_D^{20} 1.3288; *Isopropylalkohol*, Sdp. 82°, n_D^{20} 1.3751; *Butanol-(1)*, Sdp. 117°, n_D^{20} 1.3989; *Benzylalkohol*, Sdp.₁₀ 93–94°, n_D^{20} 1.5400.

O-Deutero-methanol erhielten wir durch Umsetzung von zuvor bei 120°/1 Torr ausgeheiztem *Magnesiummethylat* mit 75% der ber. Menge an 99.7-proz. *D₂O*, anschließende Vakuumdestillation und Redestillation über wenig Magnesium. Sdp. 65.5°. Die Isotopreinheit wurde pyknometrisch unter der Voraussetzung bestimmt, daß die Dichte linear vom D-Gehalt abhängt. Theoretische D_4^0 -Werte: CH₃OH 0.79142; CH₃OD 0.81269. Gef.: D_4^0 0.8125, entspr. 99% CH₃OD.

Toluol p. a. und nach l. c.²⁴⁾ vorgereinigtes Dioxan wurden ca. 20 Stdn. unter Stickstoff mit Natrium gekocht und von diesem fraktioniert in ein mit einer Spezialbürette versehenes Vorratsgefäß abdestilliert. Toluol, Sdp. 110.5°, n_D^{20} 1.4967; Dioxan, Sdp. 101°, n_D^{20} 1.4207.

Acetylchinin, gewonnen nach l. c.²⁵⁾, wurde zweimal aus Äther umkristallisiert und bei 65°/2 Torr über P₄O₁₀ getrocknet; Schmp. 111.5–112° (korr.).

Pyridin-N-oxid, gewonnen nach l. c.²⁶⁾, wurde destillativ gereinigt, Sdp.₁ 101–103°, Schmp. 65.5–66° (zugeschmolzene Kapillare).

1-Aza-bicyclo[2.2.1]heptan, gewonnen aus γ -*Pyridylmethylbromid* nach l. c.²⁷⁾, wurde fraktioniert über Natrium destilliert, Sdp. 124–125°, Schmp. 77.5–78.5°.

Triäthylamin wurde nach Abtrennung eines Vorlaufes mit wenig *p*-Toluolsulfochlorid behandelt, von diesem abdestilliert und erneut über Natrium fraktioniert; Sdp. 89–89.5°, n_D^{20} 1.4008.

2.3-Benzo-1-aza-bicyclo[2.2.1]hepten (Sdp.₁ 95.5°, n_D^{20} 1.5673; vgl. l. c.²⁸⁾) wurde wie alle nachstehenden Amine durch Destillation über Bariumoxid getrocknet.

21) C. D. Nenitzescu und E. Solomonica, Org. Syntheses **15**, 62 (1935); das in l. c.²¹⁾ empfohlene Dehydrierungsverfahren konnten wir nur mit unreinen HgO-Präparaten oder bei absichtlichem Zusatz katalytischer Mengen an Quecksilber(II)-chlorid oder -acetat reproduzieren. Bei der Thermolyse der rohen Diazoverbindung führten derartige Zusätze stets zu einer merklichen Verunreinigung des Ketens, die sich besonders an einer nachträglichen Hg-Abscheidung zeigte.

22) L. J. Smith und H. H. Hoehn, Org. Syntheses **20**, 47 (1940).

23) Methoden der organ. Chemie (Houben-Weyl-Müller), 4. Aufl., Bd. I/2, S. 792 ff. Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1959.

24) l. c.²³⁾ S. 815.

25) O. Hesse, Liebigs Ann. Chem. **205**, 314 (1880).

26) E. Ochai, J. org. Chemistry **18**, 535 (1953).

27) R. Lukeš, M. Ferles und O. Strouf, Collect. czechoslov. chem. Commun. **24**, 212 (1959).

28) H. Pracejus und E. Köhler, J. prakt. Chem. [IV] **8**, 367 (1959).

Pyridin, Sdp. 114.0°, n_D^{20} 1.5102, gereinigt über das Perchlorat²⁹⁾, (Schmp. 301–302°).

α -Picolin, Sdp. 128°, n_D^{20} 1.5012, gereinigt über das Doppelsalz des Hydrochlorids mit $HgCl_2$ ³⁰⁾ (Schmp. 159–160.5°).

2.4-Lutidin, Sdp. 157.5°, n_D^{25} 1.4984, gereinigt über das Doppelsalz des Hydrochlorids mit $HgCl_2$ ³¹⁾ (Schmp. 132.5–133.5°).

2.6-Lutidin lag als chromatographisch reines Präparat vor; Sdp. 140–141°, n_D^{25} 1.4953.

2.4.6-Collidin totalsynthetischer Herkunft wurde lediglich destillativ gereinigt, Sdp. 164°, n_D^{25} 1.4962.

Chinolin, Sdp.₁₂ 106–106.5°, n_D^{15} 1.6288, gereinigt über das Sulfat³²⁾ (Schmp. 169.5 bis 170.5°).

N,N-Dimethyl-anilin, Sdp.₁₈ 84–84.5°, n_D^{15} 1.5612, gereinigt durch fraktioniertes Ausfrieren und nach l. c.³³⁾.

N,N-Dimethyl-*D,L*-alanin-äthylester, gewonnen durch reduktive Methylierung³⁴⁾ und anschließende Veresterung von Alanin, wurde destillativ gereinigt, Sdp. 155–156°, n_D^{19} 1.4572.

Dicyclohexyläthylamin, gewonnen nach l. c.³⁵⁾, wurde destillativ gereinigt, Sdp.₁₁ 135 bis 137.5°, n_D^{19} 1.4858.

Ausführung der kinetischen Messungen

Die für die kinetischen Messungen verwendete Apparatur ist in Abbild. 5 schematisch dargestellt. Sie besteht im wesentlichen aus einem mit Schliiffhülsen versehenen Mantelgefäß I, dem Einsatz II für die Katalysatorlösung, der der Probeentnahme dienenden Brücke III, dem Thermoelement IV, der Vorlage V sowie einem starren Rührer VI. Die einzelnen Teile wurden bei 110–120° getrocknet, heiß zusammengefügt und mit gereinigtem und getrocknetem Stickstoff gespült.

Das Mantelgefäß wurde mit einer das Keten in bekannter Menge enthaltenden Ampulle sowie mit Toluol beschickt, welches aus einer unter Stickstoff stehenden Spezialbürette über a eingefüllt wurde. Das „Katalysatorgefäß“ II wurde in analoger Weise über b mit einer Alkohol-Toluol- und mit einer Katalysator-Toluol-Lösung in solchen Mengen und Konzentrationen beschickt, daß beim Vermischen aller Komponenten die gewünschten Anfangskonzentrationen resultierten. Mit Hilfe des im Mantelgefäß I rotierenden Schraubenrührers wurde sodann die Ketenampulle zerstört, deren Inhalt in Lösung gebracht und danach die gesamte Apparatur thermostatisiert, wozu unterhalb –30° der Tieftemperaturthermostat des VEB Prüfgerätewerk Medingen Verwendung fand. Nach Erreichen der Temperaturkonstanz wurde bei hoher Rührgeschwindigkeit der Boden des Gefäßes II mit einem unten kreuzförmig gestalteten und oben durch einen KPG-Schliff geführten Glasstab VII durchstoßen und dadurch die Reaktion gestartet.

Zur Entnahme von Proben wurde in bestimmten Zeitabständen der normalerweise von c nach d strömende Stickstoff bei c gestaut und sodann durch Drehung des Dreiweghahnes VIII plötzlich in die Apparatur hinein entspannt. Dadurch wird innerhalb von 3–5 Sek. die gewünschte Probemenge (je nach Umsatz 5–20 ccm) in die mit einer 0.1 *m* Lösung von Piperidin in Dioxan beschickte Vorlage V über e–d hineingedrückt, wo das gesamte noch

²⁹⁾ F. Arndt und P. Nachtway, Ber. dtsch. chem. Ges. **59**, 448 (1926).

³⁰⁾ A. Ladenburg, Liebigs Ann. Chem. **247**, 1 (1888).

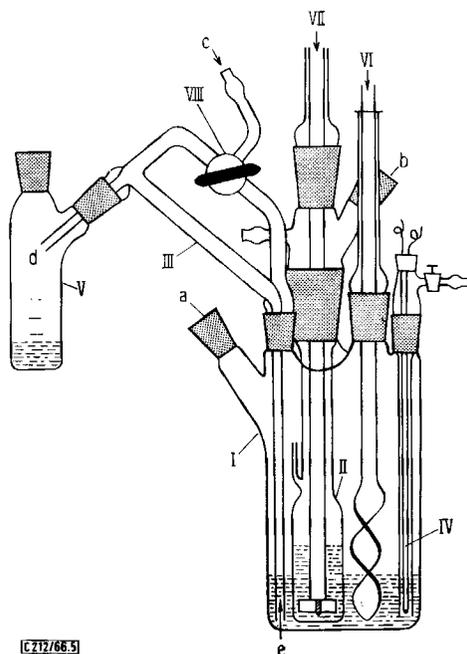
³¹⁾ J. G. Heap, W. J. Jones und J. B. Speckman, J. Amer. chem. Soc. **43**, 1936 (1921).

³²⁾ B. H. Skraup, Mh. Chem. **2**, 139 (1885).

³³⁾ K. Brand und K. W. Kranz, J. prakt. Chem. [11] **115**, 153 (1927).

³⁴⁾ R. E. Bowman und H. H. Strout, J. chem. Soc. [London] **1950**, 1342.

³⁵⁾ S. Hünig und M. Kissel, Chem. Ber. **91**, 380 (1955).



Abbild. 5. Schematische Darstellung der Apparatur für die kinetischen Messungen

nicht umgesetzte Keten praktisch momentan mit dem Piperidin reagiert. Die Probeentnahme wurde durch Öffnung aller 3 Wege bei c beendet und die entnommene Menge der Reaktionslösung durch Differenzwägung ermittelt.

Die Kettenkonzentration in den einzelnen Proben wurde durch Rücktitration des unverbrauchten Piperidins mit 0.1 *n* HCl bestimmt. Der Endpunkt kann in den vorliegenden zweiphasigen Systemen bei einiger Übung recht sicher an der Entmischung des zugefügten Tashiro-Indikators (Methylenblau + Methylrot) erkannt werden. Durch Blindversuche wurde sichergestellt, daß der in der Reaktionslösung noch anwesende Alkohol während der Piperidin-Einwirkung nicht nennenswert mit dem Keten weiterreagiert.

Fehlerdiskussion

Die Temperaturkonstanz der Reaktionslösung wird durch die bei raschem Umsatz nur unvollkommen abgeführte Reaktionswärme sowie — vor allem im Tieftemperaturgebiet — durch die Schaltgenauigkeit des Thermostaten und die Art der Probeentnahme begrenzt. Sie ist mit einem maximalen experimentellen Fehler von ca. $\pm 1^\circ$ belastet, was bei 178° K und $\Delta H^\ddagger \approx 4$ kcal/Mol eine Schwankung von $\pm 7\%$ in den *k*-Werten zur Folge hätte. Infolge der Mittelwertbildung über die gesamte Reaktionsdauer dürfte der temperaturbedingte Fehler von *k* jedoch geringer sein.

Den durch die endliche Dauer der Probeentnahme und des Mischungsvorganges verursachten Zeitfehler halten wir für vernachlässigbar klein (maximal ± 2 Sek.). Ausgewertet wurde jeweils der Zeitpunkt, zu dem gerade die Hälfte der entnommenen Probemenge in die Vorlage übergedrückt war.

Die durch Bürettenfehler, Dichteschwankungen und Dampfdruckverluste verursachten Fehler in den bei Raumtemp. angesetzten Anfangskonzentrationen sollten $\pm 2\%$ nicht übersteigen. Der Titrationsfehler ist bei durchschnittlich 50 mg Keten je Probe ebenfalls mit maximal $\pm 2\%$ zu veranschlagen. Alle Konzentrationen mußten bei Reaktionstemperaturen $\neq 20^\circ\text{C}$ einer Dichtekorrektur unterzogen werden. Hierzu wurden Dichte und Ausdehnungskoeffizient der Lösungen näherungsweise mit denen des reinen Toluols gleichgesetzt, für das sich nach Angaben von *Mussart*³⁶⁾ der Ausdruck $D_4^{T'} = 0.88545 - 0.000946 \cdot T'$ ergibt (T' in $^\circ\text{C}$).

Da Feuchtigkeitsspuren auch bei sorgfältiger Trocknung der Gefäße und Lösungsmittel nicht vollständig auszuschließen sind, wurde deren Einfluß auf k durch einen bewußten Zusatz von 10 Mol-% Wasser (bezogen auf Keten) geprüft. Dabei wurde eine Reaktionsbeschleunigung von ca. 15% ohne formale Änderung des Geschwindigkeitsgesetzes registriert.

Reproduktionsmessungen lassen den Schluß zu, daß die Summe aller dieser zufälligen Störeinflüsse Streuungen von ca. $\pm 10\%$ in den k -Werten zur Folge hat.

Die experimentell bestimmten kinetischen Isotopeneffekte mußten mit einer Korrektur versehen werden, weil sich nach Abschluß der Messungen herausstellte, daß die Isotopenreinheit des mit 99% reinem CH_3OD bei den kinetischen Messungen entstandenen Esters nur ca. 90% (bezogen auf die α -CH-Bindung) betrug. Dieser Reinheitsverlust beruht sehr wahrscheinlich auf einem Isotopenaustausch zwischen gelöstem CH_3OD und an den Gefäßwänden haftendem H_2O vor oder während der eigentlichen Umsetzung. Wenn $[\text{CH}_3\text{OH}]$ und $[\text{CH}_3\text{OD}]$ die wahren Konzentrationen an Methanol und D-Methanol während der Reaktion sind, so ergibt sich k_{D} aus den experimentellen Geschwindigkeitskonstanten wie folgt:

$$k_{\text{D}} = \left(1 + \frac{[\text{CH}_3\text{OH}]}{[\text{CH}_3\text{OD}]} \right) \cdot (k_{\text{exper.}} - k_{\text{H}}) + k_{\text{H}}$$

Die der Tabelle 3 zugrunde liegenden $k_{\text{CH}_3\text{OD}}$ -Werte wurden nach dieser Formel mit $[\text{CH}_3\text{OH}]/[\text{CH}_3\text{OD}] = 0.11$ korrigiert. Dabei wurde die Abnahme dieses Verhältnisses mit wachsendem Umsatz vernachlässigt, wodurch Fehler von 10–20% in $k_{\text{H}}/k_{\text{D}}$ entstehen können. Für die vorliegende Fragestellung war ein solcher Fehler ohne Belang.

³⁶⁾ *L. Mussart*, Bull. Soc. chim. Belgique **45**, 76 (1936), zit. in *G. Egloff*, Physical Constants of Hydrocarbons, Vol. III, S. 49 ff., Verlag Reinhold Publ., New York 1946.