

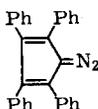
Kaspar Bott*)

Notiz über kinetische Isotopeneffekte der Säurezerersetzung von Tetrachlor- und Tetraphenyl-diazocyclopentadien¹⁾

(Eingegangen am 2. Dezember 1968)

Bei der Reaktion von Tetrachlor-diazocyclopentadien (**1**) und Tetraphenyl-diazocyclopentadien (**2**) mit überschüssiger Trichloressigsäure in Chlorkohlenwasserstoffen wurden kinetische Deuterium-Isotopeneffekte k_D/k_H (Tab.) von 0.46 bzw. 0.50 gefunden. Infolgedessen muß man hier die Protonenanlagerung an das Diazokohlenstoffatom als den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt der Stickstoffeliminierung ansehen.

Geschwindigkeitskonstanten k pseudoerster Ordnung für die Zersetzung von **1** und **2** mit mindestens 10 Äquivv. $\text{CCl}_3-\text{CO}_2\text{H}$ bzw. $\text{CCl}_3-\text{CO}_2\text{D}$

Diazoverbindung	Reakt.-Temp. (°C)	Säurekonzentration (Mol/l) ^{a)}	Lösungsmittel	k_H (min ⁻¹)	k_D (min ⁻¹)	k_D/k_H
 1	+17	0.369	Äthylenchlorid	$1.28 \cdot 10^{-3}$	$5.9 \cdot 10^{-4}$	0.46
 2	-50	0.132	Methylenchlorid	$1.65 \cdot 10^{-2}$	$8.3 \cdot 10^{-3}$	0.50

^{a)} Nach einer Halbwertszeit sind noch keine Abweichungen vom Geschwindigkeitsgesetz pseudoerster Ordnung festzustellen.

Eine Verwendung der beiden Diazocyclopentadiene zur Bestimmung von Säurestärken²⁾ erlaubt somit die Erfassung echter „dynamischer“ Aciditäten³⁾, während im Falle eines vorgelagerten Gleichgewichts zwischen Diazoverbindung und korrespondierendem Diazonium-Ion nur eine „statische“ Acidität auf kinetischem Wege gemessen würde. Unsere Ergebnisse bestätigen zusammen mit Arbeiten anderer Autoren⁴⁻⁷⁾ die Vermutung, daß der A-S_E2-Mechanismus solcher Acidolysen immer dann vorliegt, wenn der Diazokohlenstoff sekundär ist, und wenigstens einer der organischen Reste ein Carboniumzentrum zu stabilisieren vermag.

*) Dr. K. Bott, Forschungslaboratorien der Chemischen Werke Hüls AG, 437 Marl.

1) K. Bott, Versuche Univ. München 1963.

2) F. Klages, K. Bott, P. Hegenberg und H. A. Jung, Chem. Ber. **98**, 3765 (1965).

3) Nomenklaturvorschlag von F. Arndt, Abh. braunschweig. wiss. Ges., Bd. VIII, S. 1 (1964).

4) J. D. Roberts, C. M. Regan und I. Allen, J. Amer. chem. Soc. **74**, 3679 (1952).

5) K. D. Warren, J. chem. Soc. [London] **1961**, 2561.

6) J. B. F. N. Engberts, N. F. Bosch und B. Zwanenburg, Recueil Trav. chim. Pays-Bas **85**, 1068 (1966).

7) W. Jugelt und L. Berseck, Tetrahedron Letters [London] **1968**, 2659, 2665.