

Das Reaktivitäts-Selektivitätsprinzip, 2¹⁾

Die Anwendung des Reaktivitäts-Selektivitätsprinzips auf die Sulfonsäureamidbildung

Bernd Giese* und Klaus Heuck

Chemisches Laboratorium der Universität Freiburg,
Albertstr. 21, D-7800 Freiburg i. Br.

Eingegangen am 1. Juli 1977

Die Lösungsmittelvariation übt auf kleine Bildungsgeschwindigkeiten der Sulfonsäureamide 3 aus Sulfonsäurechloriden 1 und Anilinen 2 einen größeren Einfluß aus als auf die rascheren Umsetzungen reaktiverer Ausgangssubstanzen (s. Tab. 1 und 2). Im Gegensatz dazu steht der Anstieg der Selektivität mit zunehmender Reaktivität, wenn in einem Solvens die Substituenten X und Y der Sulfonsäurechloride 1 und Aniline 2 variiert werden⁵⁾. Dieser Widerspruch zwischen Gültigkeit des Reaktivitäts-Selektivitätsprinzips (RSP)¹⁾ bei Lösungsmittelwechsel und seiner Ungültigkeit bei Substituentenvariation läßt sich mit dem gegenläufigen Einfluß der Substituenten X und Y auf die Bindungsbildung und den Bindungsbruch deuten (s. Übergangszustände 4 und 5 im Reaktionsschema 1). Es wird geschlossen, daß das Versagen des RSP nicht mit einem Versagen des Hammond-Postulats einhergeht.

Selektivitätsmessungen bei unterschiedlichen Temperaturen zeigen, daß die isoselektiven Temperaturen (T_{is}) dieser Reaktionsserien bei ca. 190°C liegen (s. Tab. 3 und 5, Abb. 2).

The Reactivity-Selectivity Principle, 2¹⁾

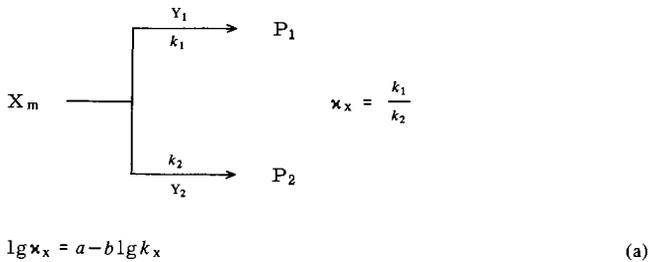
Application of the Reactivity-Selectivity Principle to the Formation of Sulfonamides

When sulfonyl chlorides 1 and anilines 2 react to sulfonamides 3 at a relatively low rate of formation, variation of the solvent has a greater effect than on reactions of more reactive starting compounds (table 1 and 2). On the other hand, selectivity increases with increasing reactivity when substituents X and Y are varied, and only one solvent is used⁵⁾. This contradictory behaviour of the reactivity-selectivity principle (RSP)¹⁾ for changing solvents and changing substituents can be explained by the opposing influence of substituents X and Y over bond formation and bond cleavage (transition states 4 and 5 in scheme 1). It is concluded that the failure of the RSP does not mean that the Hammond-postulate does not hold.

Selectivity measurements at various temperatures show that the isoselective temperatures (T_{is}) of these reaction series are in the range of 190°C (table 3 and 5, figure 2).

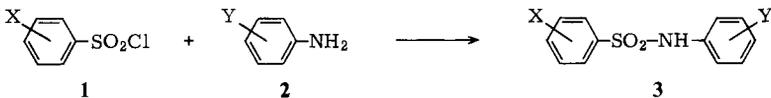
Das Reaktivitäts-Selektivitätsprinzip (RSP) fordert, daß bei Reaktionen der Moleküle X_1 , X_2 , X_3 , ... X_m mit Y_1 und Y_2 die Selektivität ($\lg \kappa_s$) proportional zur steigenden Reaktivität ($\lg k_s$) von X_m abnimmt¹⁾.

¹⁾ 1. Mitteil.: B. Giese, Angew. Chem. 89, 162 (1977); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 16, 125 (1977).



Diese Proportionalität beschreibt Gl. (a), in der $-b$ die Steigung und a der Ordinatenabschnitt der Geraden im Selektivitäts-Reaktivitätsdiagramm ist¹⁾. Bei Gültigkeit des RSP hat eine Substituenten- oder Lösungsmittelvariation auf die langsamere Reaktionsserie (z. B. $X_m + Y_2$) einen größeren Einfluß als auf die schnellere Reaktionsserie ($X_m + Y_1$). Dieser Zusammenhang läßt sich mit Hilfe des *Hammond*-Postulats²⁾ verstehen¹⁾.

Nun gibt es eine Vielzahl von Reaktionen, bei denen die Selektivität mit steigender Reaktivität nicht kleiner wird, sondern konstant bleibt oder sogar zunimmt^{1, 3)}. Dieses Verhalten wurde vielfach mit einem Versagen des *Hammond*-Postulats gedeutet^{3, 4)}. Ein gut untersuchtes Beispiel dieser Art ist die Bildungsreaktion der Säureamide **3** aus Arensulfonsäurechloriden **1** und Anilinen **2**, für die *Rogne*⁵⁾ ansteigende Selektivität der Sulfonsäurechloride **1** und Aniline **2** mit zunehmender Reaktivität gefunden hat.



So erhöhen sich beim Übergang vom 3-Nitroanilin zum etwa 100 mal reaktiveren 3,4-Dimethylanilin die *Hammettschen* ρ -Werte⁶⁾ von 0.44 auf 1.14 (25 °C in Methanol). In analoger Weise nehmen die *Brönstedtschen* β -Werte⁶⁾ von 0.65 auf 0.96 zu, wenn das 4-Methoxybenzolsulfonsäurechlorid durch das etwa 10 mal reaktivere 4-Nitrobenzolsulfonsäurechlorid ersetzt wird (25 °C in Methanol)⁵⁾. Trägt man die Selektivitäten der Sulfonsäurechloride **1** im Anilin/3-Chloranilin-Konkurrenzsystern auf⁷⁾, so erhält man eine Gerade mit positiver Steigung; d. h. die raschere Reaktion wird durch die Substituentenvariation stärker beeinflußt als die langsamere Reaktion. Die kinetischen Daten der Sulfonsäureamidbildung stehen demnach im krassen Widerspruch zum RSP.

Diese Beobachtung muß jedoch nicht auf einem Versagen des *Hammond*-Postulats beruhen: Zwar zeigt die Zunahme der Reaktionsparameter⁶⁾ mit steigender Reaktivität der Reaktanden, bzw. die positive Steigung der Geraden im Selektivitäts-Reaktivitätsdiagramm⁷⁾, daß mit wachsender Reaktivität der Sulfonsäurechloride **1** (bzw. Aniline **2**) die Partialladungen an der Anilingroupen (bzw. der Sulfonsäuregruppe) größer werden, jedoch muß eine Ladungstrennung in einem Teilbereich des Systems nicht mit einer Vergrößerung der Ladungstrennung im Gesamtsystem einhergehen. Um zusätzliche Aussagen über die Änderungen zwischen Grund- und Übergangszu-

¹⁾ G. S. Hammond, J. Am. Chem. Soc. 77, 334 (1955).

³⁾ C. D. Johnson, Chem. Rev. 75, 755 (1975); D. S. Kemp und M. L. Casey, J. Am. Chem. Soc. 95, 6670 (1973).

⁴⁾ C. D. Johnson, The Hammett-Equation, S. 152, Cambridge University Press, Cambridge 1973.

⁵⁾ O. Rogne, J. Chem. Soc. B 1971, 1855.

⁶⁾ Die Reaktionsparameter linearer „Freie-Energie“-Beziehungen sind typische Selektivitätswerte: B. Giese, Angew. Chem. 88, 723 (1976); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 15, 688 (1976).

⁷⁾ Siehe Abb. 5 in Lit.¹⁾

ständen der miteinander reagierenden Moleküle zu erhalten, wurden die Reaktionen in unterschiedlichen Lösungsmitteln untersucht. Nimmt beim Übergang von weniger reaktiven zu reaktiveren Ausgangssubstanzen die gesamte Ladungstrennung in den Übergangszuständen zu, dann sollte auch der Lösungsmittelinfluß in den rascheren Umsetzungen größer sein. Im Selektivitäts-Reaktivitätsdiagramm erwartet man dann, wie bei der Variation der Substituenten X und Y, eine Gerade mit positiver Steigung.

Zusätzlich muß überprüft werden, ob das Versagen des RSP auf einem Überschreiten der isoselektiven Temperatur (T_{is}) beruht^{1,8)}. Beim Erreichen von T_{is} kehren sich Selektivitätsreihenfolgen ohne Änderungen von Reaktivitätsreihenfolgen um¹⁾. Bei Messungen oberhalb der isoselektiven Temperatur ist also das Versagen des RSP der Normalfall.

A. Lösungsmittelvariation

Der Einfluß der Lösungsmittelvariation auf die Reaktivität und die Selektivität von Benzolsulfonsäurechlorid (**1a**) sowie Anilin (**2a**) wurde anhand der Konkurrenzsysteme (b) bis (d) untersucht.

Tab. 1. Geschwindigkeitskonstanten $k_{1a,2a}$, Konkurrenzkonstanten $k_{1a,2a}/k_{1a,2b}$ und Aktivierungsenthalpien ΔH^\ddagger sowie Aktivierungsentropien ΔS^\ddagger der Umsetzungen von Benzolsulfonsäurechlorid (**1a**) und Anilin (**2a**) bei 45°C

Lösungsmittel	$10^2 \cdot k_{1a,2a}$ ^{a)} (l/mol · s)	$\frac{k_{1a,2a}}{k_{1a,2b}}$ ^{b)}	ΔH^\ddagger ^{c)} (kcal/mol)	ΔS^\ddagger ^{d)} (Clausius)
Ethylenglycol	18.2	4.5		
Methanol	17.3	4.7	8.8 ^{e)}	-34 ^{e)}
Ethanol	8.9	5.6		
3-Methyl-1-butanol	5.5	5.8		
Hexanol	4.2	5.6		
Isopropylalkohol	4.0	6.2	5.6	-47
Hexamethylphosphorsäuretriamid	41.8	10.2		
Dimethylformamid	22.4	10.4	5.0	-46
Acetonitril	11.3	10.7		
4-Methyl-1,3-dioxol-2-on	5.7	10.9	4.1	-52
Tetramethylharnstoff	5.6	12.7		
Nitromethan	0.63	14.2	5.1	-53

a) Mittl. Fehler $\pm 5\%$.

b) Mittl. Fehler $\pm 7\%$.

c) Mittl. Fehler $\pm 8\%$.

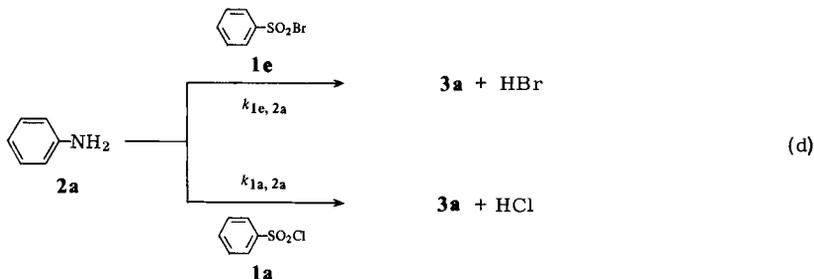
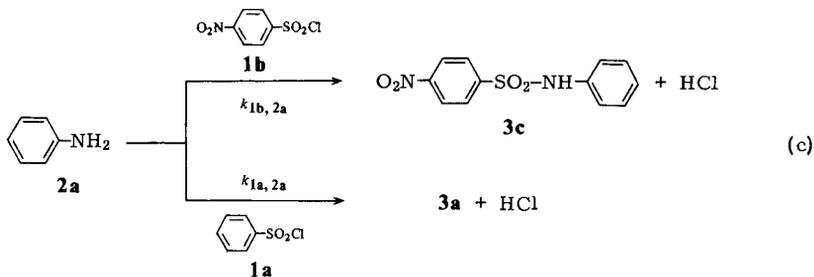
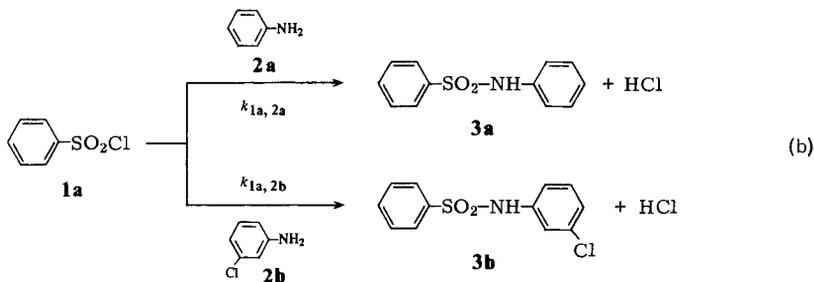
d) Mittl. Fehler ± 2 (Clausius).

e) Der Lit.⁵⁾ entnommen.

In den hier benutzten stark polaren Lösungsmitteln sind die Reaktionen erster Ordnung an Sulfonsäurehalogenid und erster Ordnung an Anilin⁹⁾. Die kinetischen Messungen ließen sich konduktometrisch nach pseudo-erster Ordnung mit großem Aminüberschuß durchführen. Die Geschwindigkeitskonstanten zweiter Ordnung wurden dem Diagramm aus den experimentell ermittelten Geschwindigkeitskonstanten pseudo-erster Ordnung, aufgetragen gegen die Anilinkonzentrationen, entnommen. Die Konkurrenzkonstanten sind

⁸⁾ B. Giese, *Angew. Chem.* **88**, 161 (1976); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **15**, 174 (1976).

⁹⁾ In unpolaren Lösungsmitteln können höhere Ordnungen auftreten: L. M. Litvinenko und V. A. Savelova, *Zh. Obsh. Khim.* **38**, 747 (1968) [*Chem. Abstr.* **69**, 76142t (1968)].



entweder direkt aus den Reaktivitäten berechnet oder durch Umsetzung des Benzolsulfonylchlorids (**1a**) mit einem Anilin-/3-Chloranilin-Überschuß und gaschromatographischer Konzentrationsbestimmung der Sulfonsäureamide **3** bestimmt worden (s. experimenteller Teil). Die Meßwerte sind in den Tab. 1 und 2 zusammengestellt.

Tab. 2. Geschwindigkeitskonstanten $k_{1a,2a}$, $k_{1b,2a}$ und $k_{1e,2a}$ sowie Konkurrenzkonstanten $k_{1b,2a}/k_{1a,2a}$ und $k_{1e,2a}/k_{1a,2a}$ der Umsetzungen von Anilin (**2a**) mit Benzolsulfonylchlorid (**1a**), 4-Nitrobenzolsulfonylchlorid (**1b**) und Benzolsulfonylsäurebromid (**1e**) bei 35 °C

Lösungsmittel	$10^2 \cdot k_{1a,2a}^a$ (l/mol · s)	$10^2 \cdot k_{1b,2a}^a$	$10^2 \cdot k_{1e,2a}^a$	$\frac{k_{1b,2a}^b}{k_{1a,2a}}$	$\frac{k_{1e,2a}^b}{k_{1a,2a}}$
Methanol	12.5	62.8	52.3	5.03	4.19
Ethanol	5.13	41.3	27.6	8.04	5.37
Isopropylalkohol	2.92	29.3	17.7	10.0	6.06

a) Mittl. Fehler $\pm 5\%$. – b) Mittl. Fehler $\pm 7\%$.

Die Meßwerte in den Tab. 1 und 2 zeigen, daß Lösungsmittel, die die Reaktivität des Anilins (**2a**) bzw. des Benzolsulfonylchlorids (**1a**) erhöhen, gleichzeitig die Selektivität von **2a** bzw. **1a** senken. Das RSP ist gültig, weil der Lösungsmittelwechsel auf die langsamere Reaktion einen größeren Einfluß als auf die schnellere ausübt. So steigt bei 45°C die Reaktionsgeschwindigkeit des unsubstituierten Anilins (**2a**) mit Benzolsulfonsäurechlorid (**1a**) beim Übergang von Isopropylalkohol zum Methanol um den Faktor 4.32, während das weniger reaktive 3-Chloranilin (**2b**) eine Geschwindigkeitssteigerung von 6.25 erfährt. Die Solvensvariation Nitromethan/Hexamethylphosphorsäuretriamid (HMPT) ruft für die Reaktion des Anilins (**2a**) eine Geschwindigkeitserhöhung von 66.5 hervor, während das weniger reaktive 3-Chloranilin (**2b**) in HMPT 92.5mal rascher reagiert als in Nitromethan (aus den Daten der Tab. 1 berechnet).

Auch die Sulfonsäurehalogenide erfahren einen umso größeren Solvenseffekt, je langsamer sie mit Anilin (**2a**) reagieren. Der Übergang vom Isopropylalkohol zum Methanol erhöht bei 35°C die Reaktionsgeschwindigkeit des reaktiveren 4-Nitrobenzolsulfonsäurechlorids (**1b**) mit Anilin um den Faktor 2.14, während das reaktionsträgere Benzolsulfonsäurechlorid (**1a**) in Methanol 4.28mal rascher reagiert als in Isopropylalkohol. Bei der Umsetzung mit dem wieder reaktiveren Benzolsulfonsäurebromid (**1e**) sinkt der Lösungsmiteleinfluß auf 2.94 ab (aus den Daten der Tab. 2 berechnet).

Die Gültigkeit des RSP zeigt sich auch in der negativen Steigung der Geraden im Selektivitäts-Reaktivitätsdiagramm (Abb. 1).

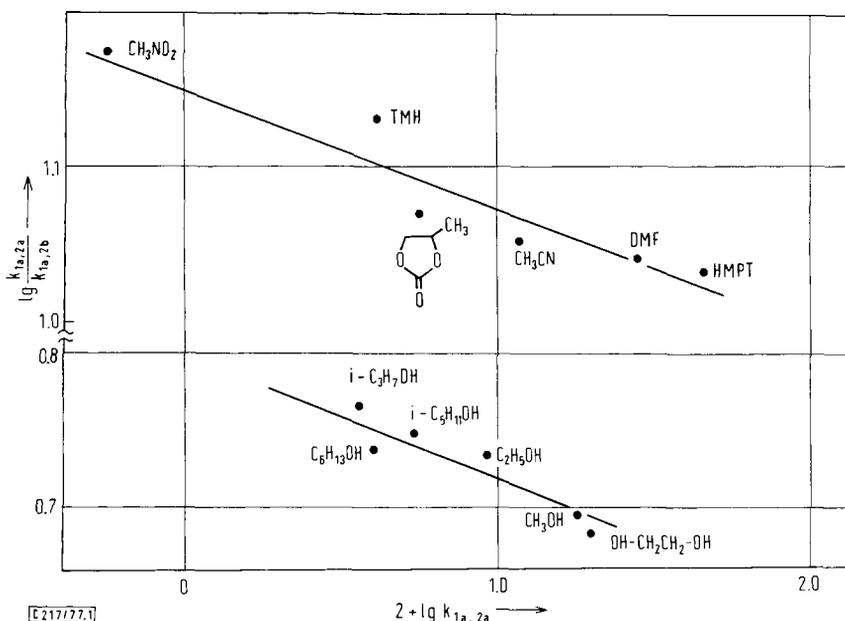
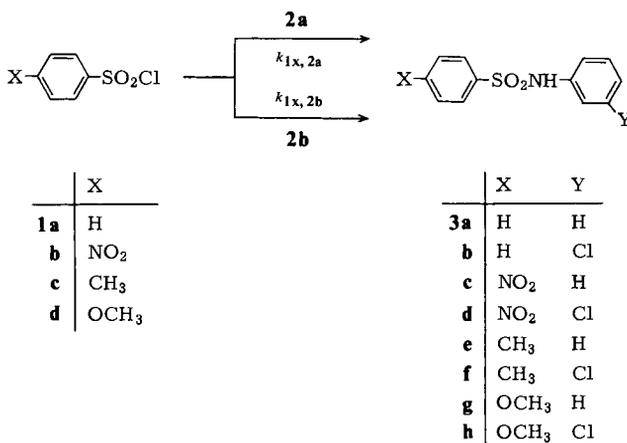


Abb. 1. Selektivitäts-Reaktivitätsdiagramm für die Umsetzung von Benzolsulfonsäurechlorid (**1a**) mit Anilin (**2a**) und 3-Chloranilin (**2b**) bei 45°C. TMH = Tetramethylharnstoff; DMF = Dimethylformamid; HMPT = Hexamethylphosphorsäuretriamid

Daß in protonischen und aprotischen Lösungsmitteln unterschiedliche Geraden erhalten werden (s. Abb. 1) entspricht der Erwartung. Können doch die Alkohole über H-Brückenbindungen zusätzliche Wechselwirkungen mit den aromatischen Anilinen eingehen¹⁰⁾.

B. Temperaturvariation

Um zu überprüfen, ob der Anstieg der Selektivität mit steigender Reaktivität der Sulfonsäurechloride **1** in Anilin-Konkurrenzsystemen nur darauf beruht, daß die Messungen von *Rogne* die isoselektive Temperatur (T_{is})^{1, 8)} überschritten hatten, wurden die Selektivitäten der Sulfonsäurechloride **1a–d** im Anilin-/3-Chloranilin-Konkurrenzsystem zwischen -28°C und $+65^{\circ}\text{C}$ gemessen (s. Tab. 5) und im Eyring-Diagramm aufgetragen (Abb. 2).



Die Abnahme der Selektivitätsunterschiede bei Temperaturerhöhung von -28°C auf $+65^{\circ}\text{C}$ (Tab. 5) und der Schnittpunkt der Selektivitätsgeraden bei etwa 190°C (T_{is}) im Eyring-Diagramm (Abb. 2) zeigen, daß der Anstieg der Selektivität mit zunehmender Reaktivität bei der Substituentenvariation⁵⁾ nicht auf dem Überschreiten der isoselektiven Temperatur beruht. Entsprechende Messungen zur Temperaturabhängigkeit des Lösungsmiteleinflusses auf die Selektivität von Sulfonsäurechlorid (**1a**) im Anilin-/3-Chloranilin-System zeigen, daß auch bei der Lösungsmittelvariation T_{is} oberhalb des Meßbereichs liegt (Tab. 3).

Tab. 3. Temperatureinfluß der Lösungsmittelabhängigkeit der Konkurrenzkonstanten $k_{1a,2a}/k_{1a,2b}$ ^{a)} zwischen 45 und 150°C

Lösungsmittel	45°C	110°C	150°C
Tetramethylharnstoff	12.7	8.05	6.62
4-Methyl-1,3-dioxol-2-on	10.9	7.79	6.59
Dimethylformamid	10.4	7.39	6.53

^{a)} Mittl. Fehler $\pm 7\%$.

¹⁰⁾ A. J. Parker, Chem. Rev. **69**, 1 (1969).

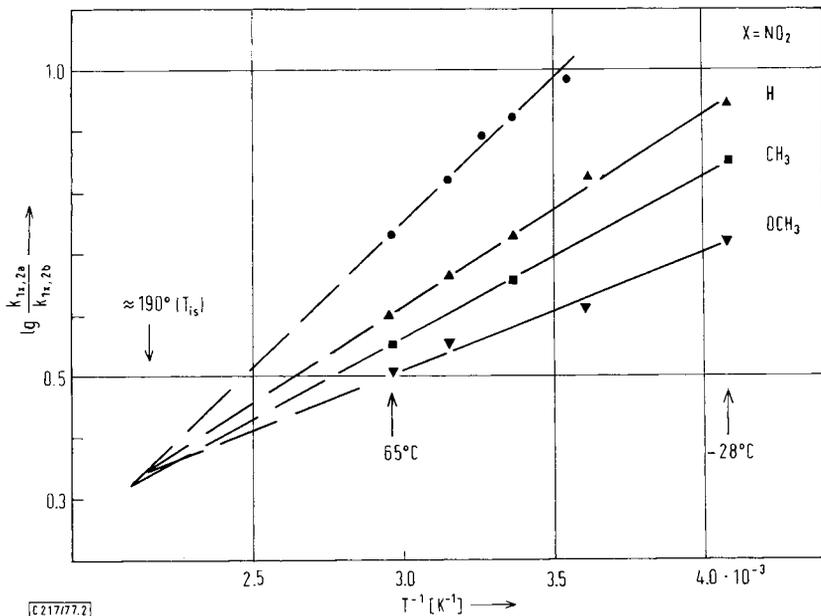
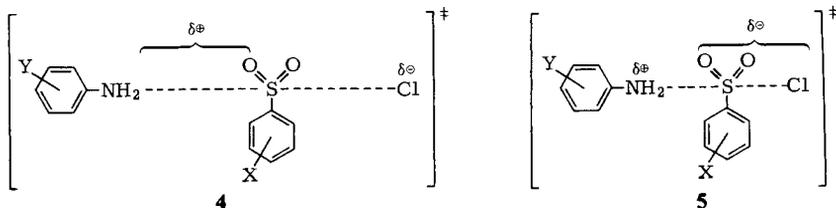


Abb. 2. Selektivität $\lg(k_{1x,2a}/k_{1x,2b})$ der Arensulfonsäurechloride **1a–d** in dem Konkurrenzsystem Anilin/3-Chloranilin (**2a/2b**) zwischen -28°C und $+65^{\circ}\text{C}$ in Methanol

C. Diskussion

Die isoselektive Temperatur von 190°C (s. Abb. 2) schließt aus, daß der Anstieg der Selektivität bei der Substituentenvariation am Anilin **2** oder dem Sulfonsäurechlorid **1** mit steigender Reaktivität⁵⁾ auf einem Überschreiten von T_{is} beruht. Vielmehr läßt sich dieses Versagen des RSP bei der Substituentenvariation und seine gleichzeitige Gültigkeit bei der Lösungsmitteländerung (s. Tab. 1 und 2, Abb. 1) verstehen, wenn der Einfluß der Substituenten X und Y auf die N–S-Bindungsbildung und den S–Cl-Bindungsbruch analysiert wird. Wendet man die Regeln von Thornton¹¹⁾ und Kurz¹²⁾ auf die Sulfonsäureamidbildung an, so werden folgende Substituenteneffekte erwartet:

1. Elektronenziehende Substituenten Y am Amin **2** üben einen größeren Effekt auf den S–Cl-Bindungsbruch als auf die N–S-Bindungsbildung aus, so daß Übergangszustände des Typs **4** durchlaufen werden.



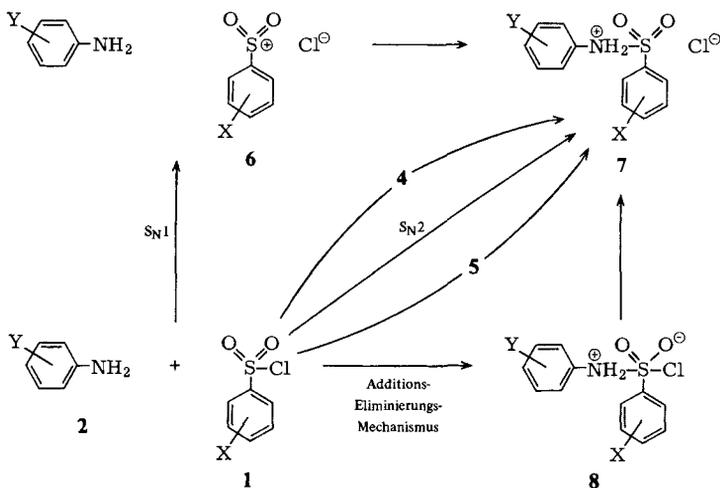
¹¹⁾ E. R. Thornton, J. Am. Chem. Soc. **89**, 2915 (1967).

¹²⁾ J. C. Harris und J. L. Kurz, J. Am. Chem. Soc. **92**, 349 (1970).

2. Elektronenanziehende Substituenten X an dem Sulfonsäurechlorid **1** üben dagegen einen stärkeren Effekt auf die N–S-Bindungsbildung als auf den S–Cl-Bindungsbruch aus. In diesem Fall ähneln die Übergangszustände der Formel **5**.

Diese Regeln beschreiben den Effekt, daß die Ladungen an den Atomen der aktivierten Komplexe **4** und **5** klein sind, auf die sich die destabilisierenden Wechselwirkungen der Substituenten X und Y am ungünstigsten auswirken. Der Einfluß der Substituenten X und Y auf die Struktur der Übergangszustände läßt sich auch anhand des Reaktionsschemas 1 verdeutlichen.

Schema 1

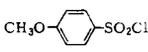
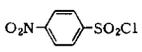
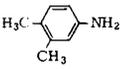


In dem Reaktionsschema 1 sind neben der einstufigen Bildung von **7** in einer S_N2 -Reaktion (Diagonale) auch die beiden zweistufigen Reaktionen eingezeichnet. Der vertikale Weg verläuft über die Zwischenstufe **6** (S_N1 -Mechanismus), während der horizontale Reaktionspfad über die Zwischenstufe **8** die Produktbildung in einem Additions-Eliminierungs-Mechanismus beschreibt. Die Substituenten X und Y verschieben nun den Übergangszustand der S_N2 -Reaktion nicht nur entlang der Diagonalen, sondern auch orthogonal dazu auf die Zwischenstufen **6** und **8** hin. Elektronenspendende Reste X am Sulfonsäurerest (z. B. X = OCH₃) lassen Übergangszustände **4** entstehen, die den Zwischenstufen **6** ähnlich sind, während elektronenabgebende Substituenten Y am Anilin (z. B. Y = CH₃) die Reaktion über die aktivierten Komplexe **5** ablaufen lassen, die in ihrer Struktur mehr den Zwischenstufen **8** ähneln. Mit dieser Änderung der Lage der Übergangszustände ist der gleichsinnige Anstieg der Selektivität und der Reaktivität verständlich: Das Methoxybenzolsulfonsäurechlorid **1d** (X = OCH₃) bildet vergleichsweise wenig N–S-Bindung im Übergangszustand **4** aus; die positive Partialladung am Stickstoff ist klein und damit auch der Einfluß der Anilinsubstituenten Y.

Das reaktionsträgere Sulfonsäurechlorid **1d** (X = OCH₃) ist deswegen weniger selektiv als z. B. das reaktivere 4-Nitrobenzolsulfonsäurechlorid (**1b**, X = NO₂), mit dem die N–S-Bindung im Übergangszustand weiter fortgeschritten ist (s. Tab. 4). Elektronenspendende Substituenten Y am Anilin **2** lassen Übergangszustände **5** durchlaufen, die

den Zwischenstufen **8** ähneln. Hier ist die negative Partialladung am Sulfonsäurerest vergleichsweise groß. Der stabilisierende Einfluß der elektronenziehenden Substituenten X am Sulfonsäurechlorid kann sich stark bemerkbar machen. Deswegen ist das reaktivere 3,4-Dimethylanilin selektiver als das weniger reaktive 3-Chloranilin (s. Tab. 4).

Tab. 4. Geschwindigkeitskonstanten $10^2 \cdot k$ (l/mol · s) der Umsetzungen von 4-Methoxybenzolsulfonsäurechlorid (**1d**) und 4-Nitrobenzolsulfonsäurechlorid (**1b**) mit 3,4-Dimethylanilin und 3-Chloranilin (**2b**) in Methanol bei 25°C. Die Geschwindigkeitskonstanten sind der Lit.⁵⁾ entnommen

		
	9.70	185.5
	0.704	4.90

Analoge Betrachtungen haben *More O'Ferrall*¹³⁾ und *Thornton*¹⁴⁾ für das Versagen des RSP bei Eliminierungen und *Jencks*¹⁵⁾ bei säurekatalysierten Additionen angestellt.

Dieser gleichsinnige Anstieg der Reaktivitäten und der Selektivitäten bedeutet aber nicht, daß die reaktiveren Sulfonsäurechloride **1** bzw. Aniline **2** „spätere“ Übergangszustände bei der Sulfonsäureamidbildung durchlaufen als die reaktionsträgeren Ausgangssubstanzen. Vielmehr zeigt die bei Lösungsmittelvariation beobachtete *Abnahme der Selektivität mit steigender Reaktivität* von Benzolsulfonsäurechlorid (**1a**) im Konkurrenzsystem der Gl. (b) sowie von Anilin (**2a**) in den Konkurrenzsystemen der Gl. (c) und (d), daß in den Übergangszuständen der rascheren Reaktionen die Umorientierung der Ausgangssubstanzen und damit die Ausbildung der Partialladungen nicht so weit fortgeschritten ist wie in den aktivierten Komplexen der langsameren Reaktionen (s. Tab. 1 und 2, Abb. 1). Die Übergangszustände der schnelleren Reaktionen sind edukt-ähnlicher, d. h. sie werden „früher“ auf der Reaktionskoordinate erreicht, als die Übergangszustände der langsameren Reaktionen; damit behält das *Hammond-Postulat*²⁾ seine Gültigkeit. Versagt in komplexen Reaktionen, bei denen mehrere Bindungen auf dem Weg zu den Produkten gebrochen und gebildet werden, das RSP, dann kann das *Hammond-Postulat* dennoch gültig bleiben^{1, 16)}.

Die Anwendung des RSP liefert damit Aussagen über den Substituenteneinfluß auf die Lage der Übergangszustände. In Auftragungen analog dem Reaktionsschema 1 können diese Substituenteneffekte abgeschätzt werden. Der Vergleich von Reaktivitäts- und Selektivitätswerten ist somit eine wichtige Methode, die zum Verständnis von Reaktionen beitragen kann. In der nachfolgenden Studie¹⁷⁾ soll dies für die *Wittig-Reaktion* demonstriert werden.

¹³⁾ R. A. More O'Ferrall, J. Chem. Soc. B 1970, 274.

¹⁴⁾ D. A. Winey und E. R. Thornton, J. Am. Chem. Soc. 97, 3102 (1975).

¹⁵⁾ W. P. Jencks, Chem. Rev. 72, 705 (1972).

¹⁶⁾ A. Pross, Adv. Phys. Org. Chem. 14, 69 (1977).

¹⁷⁾ B. Giese, J. Schoch und Ch. Rüdhardt, Chem. Ber. 111, 1395 (1978), nachstehend.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die Unterstützung dieser Arbeit.

Experimenteller Teil

Ausgangsmaterialien: Die Sulfonsäurechloride **1a–d** und die Aniline **2a, b** wurden über N₂ frisch destilliert oder umkristallisiert, das Benzolsulfonsäurebromid nach Literaturvorschrift¹⁸⁾ synthetisiert und die Lösungsmittel nach den üblichen Methoden¹⁹⁾ gereinigt.

1. Die *Geschwindigkeitsmessungen* wurden konduktometrisch mit einem mindestens 20fachen Überschuß des Amins **2** gegenüber dem Sulfonsäurehalogenid **1** ausgeführt. Als Konduktometer wurde das Gerät LF 39 T der Firma Wissenschaftliche Technische Werkstätten/Weilheim, das mit Platinelektroden arbeitet, eingesetzt. Für die Geschwindigkeitsmessungen vereinigte man unter N₂ definierte, thermostatisierte Lösungen des Anilins **2** und des Benzolsulfonylhalogenids **1** in einem auf $\pm 0.2^\circ\text{C}$ konstant gehaltenen Reaktionsgefäß und bestimmte die Leitfähigkeitsänderung der gerührten Reaktionslösung. In Kontrollexperimenten ließ sich zeigen, daß die Leitfähigkeit proportional zur Konzentration von Aniliniumchloriden zunimmt. In den kinetischen Experimenten überstieg die Anilinkonzentration in der Lösung 10% nicht, und die Reaktionen liefen mit über 95proz. Ausbeute ab. Die Auswertung der Messungen nach pseudo-erster Ordnung²⁰⁾ wurde nach der Endwert-Methode²⁰⁾ gemäß Gl. (e) oder nach der *Guggenheim*-Methode^{20, 21)} vorgenommen.

Aus der Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten pseudo-erster Ordnung (k') von der Anilinkonzentration (s. Gl. (f)) wurden die Geschwindigkeitskonstanten zweiter Ordnung (k_2) durch Konzentrationsvariation der Aniline graphisch bestimmt.

$$k' \cdot t = \ln \frac{A_\infty - A_0}{A_\infty - A} \quad (e)$$

$$k_2 = \frac{k'}{[2]} \quad (f)$$

In Gl. (e) ist A_∞ die Leitfähigkeit nach Beendigung der Reaktion (mindestens 10 Halbwertszeiten), A_0 ist die Anfangsleitfähigkeit und A ist die Leitfähigkeit zur Zeit t .

2. *Messung der Konkurrenzkonstanten:* Die Konkurrenzkonstanten der Tab. 2 ließen sich aus den Geschwindigkeitskonstanten berechnen. Dagegen wurden die Konkurrenzkonstanten des Arensulfonylchlorids (**1**) im Anilin-/3-Chloranilin-System durch zusätzliche Experimente gemessen. Dafür vereinigte man Lösungen von unterschüssigem Arensulfonylchlorid (**1**) mit denen der Aniline **2a** und **2b** und bestimmte die in mindestens 95proz. Ausbeute entstehenden Arensulfonsäureanilide (**3**) durch quantitative Gaschromatographie. Die Konkurrenzkonstanten wurden nach Gl. (g) berechnet.

$$\frac{k_{1x,2a}}{k_{1x,2b}} = \frac{[2b][\text{Sulfonsäureanilid}]}{[2a][\text{Sulfonsäure-3-chloranilid}]} \quad (g)$$

Nach dieser Methode wurden die Daten in den Tab. 2, 3 und 5 bestimmt.

¹⁸⁾ L. M. Litvinenko, V. A. Dadali, V. A. Savelova und T. I. Krichevtsova, Zh. Obsh. Khim. **34**, 3730 (1964) [Chem. Abstr. **62**, 6420h (1965)].

¹⁹⁾ J. A. Riddick und W. A. Bunger, *Techniques of Chemistry*, Herausg. W. Weissberger, 3. Aufl., Bd. 2, Wiley-Interscience, New York 1970.

²⁰⁾ K. Schwetlick, *Kinetische Methoden zur Untersuchung von Reaktionsmechanismen*, 1. Aufl., VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1971.

²¹⁾ E. A. Guggenheim, *Philos. Mag.* **2**, 538 (1926).

Tab. 5. Konkurrenzkonstanten der Arensulfonsäurehalogenide **1a–d** im Konkurrenzsystem Anilin/3-Chloranilin (**2a/2b**) zwischen -28°C und $+65^{\circ}\text{C}$ in Methanol

$T (^{\circ}\text{C})$	$\frac{k_{1a,2a}^{a)}}{k_{1a,2b}}$	$\frac{k_{1b,2a}^{a)}}{k_{1b,2b}}$	$\frac{k_{1c,2a}^{a)}}{k_{1c,2b}}$	$\frac{k_{1d,2a}^{a)}}{k_{1d,2b}}$
	-28	8.7		7.1
$+5$	6.7			4.1
$+10$		8.9		
$+25$	5.5	8.5	4.5	
$+35$		7.8		
$+45$	4.7	6.3		3.6
$+65$	4.0	5.3	3.5	3.2

^{a)} Mittl. Fehler $\pm 8\%$.

[217/77]