

Der Einfluß von Substrat-Micellierung auf die Geschwindigkeit der Solvolyse von *tert*-Alkyl-*p*-nitrobenzoaten und *tert*-Alkylchloriden¹⁾

Christoph Rüdhardt*, Rolf Hertel und Werner Duismann

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

Eingegangen am 17. Oktober 1977

Die Solvolysen von *tert*-Alkyl-*p*-nitrobenzoaten und *tert*-Alkylchloriden mit mindestens 8 C-Atome langen Alkylketten werden in 60% Dioxan-Wasser oder in 60% Aceton-Wasser durch Selbstmicellierung verlangsamt.

The Influence of Substrate Micellisation on the Rate of Solvolysis of *tert*-Alkyl *p*-Nitrobenzoates and *tert*-Alkyl Chlorides¹⁾

In 60% dioxane-water or in 60% acetone-water as solvent the solvolyses of *tert*-alkyl *p*-nitrobenzoates and *tert*-alkyl chlorides containing chains of at least eight C-atoms in a row are slowed down by selfmicellisation.

Im Zusammenhang mit der Untersuchung sterischer Effekte auf die Radikalbildung²⁾ hatten wir festgestellt, daß zwischen den Thermolysekonstanten einer großen Reihe *tert*-Azoalkane **1** und den Solvolysekonstanten der entsprechenden *tert*-Alkyl-*p*-nitrobenzoate **2** in 80% Aceton-Wasser eine lineare logarithmische Beziehung besteht³⁾.

Andererseits war früher berichtet worden, daß bei der Korrelation der Thermolysekonstanten von **1** mit den Solvolysekonstanten von **2** in 60% Dioxan-Wasser (0.10 M NaClO₄) zwei verschiedene Korrelationen auftreten, je nachdem ob in **2** eine mindestens 8 C-Atome lange Alkylkette auftritt oder nicht^{4, 5)}.

Dieses Ergebnis legte nahe, daß die Aufspaltung in zwei Korrelationen durch einen Mediumeffekt verursacht wird. Die Korrelation der Solvolysekonstanten von **2** in 80% Aceton-Wasser bei 120°C mit den in 60% Dioxan-Wasser bei 100°C gemessenen in Abb. 1 bestätigt dies und zeigt eindeutig, daß die Ursache für das Auftreten zweier Korrelationsgeraden⁴⁾ nicht in der Thermolyse von **1** zu suchen ist.

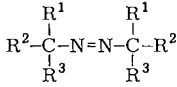
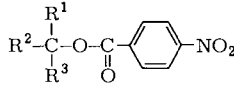
¹⁾ Aus der Dissertation R. Hertel, Universität Freiburg 1977.

²⁾ C. Rüdhardt, Mechanismen radikalischer Reaktionen. Forschungsbericht des Landes Nordrhein-Westfalen Nr. 2471, Westdeutscher Verlag, Opladen 1975.

³⁾ W. Duismann, R. Hertel, J. Meister und C. Rüdhardt, Liebigs Ann. Chem. **1976**, 1820.

⁴⁾ W. Duismann und C. Rüdhardt, Tetrahedron Lett. **1974**, 4517.

⁵⁾ Die Feststellung in Lit.⁴⁾, daß Seitenketten aus 3 C-Atomen bereits für den Übergang zwischen den beiden Korrelationen entscheidend sind, ist zu korrigieren: Einerseits beschleunigen 2,2-Dimethylpropyl-Seitenketten die Thermolysegeschwindigkeit der Azoalkane offenbar unverhältnismäßig stark³⁾; andererseits finden sich Vertreter mit Isobutyl-Seitenketten auf der „normalen“ Korrelation⁴⁾.

**1****2****3**

	R ¹	R ²	R ³		R ¹	R ²	R ³
a	CH ₃	CH ₃	CH ₃	l	CH ₃	C ₂ H ₅	i-C ₃ H ₇
b	CH ₃	CH ₃	C ₂ H ₅	m	CH ₃	C ₂ H ₅	(CH ₃) ₃ C
c	CH ₃	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	n	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	i-C ₃ H ₇
d	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	o	CH ₃	i-C ₃ H ₇	(CH ₃) ₃ C
e	CH ₃	CH ₃	(CH ₃) ₃ C	p	i-C ₃ H ₇	i-C ₃ H ₇	i-C ₃ H ₇
f	CH ₃	CH ₃	i-C ₃ H ₇	q	CH ₃	CH ₃	n-C ₈ H ₁₇
g	CH ₃	CH ₃	neo-C ₅ H ₁₁	r	C ₂ H ₅	n-C ₄ H ₉	n-C ₄ H ₉
h	CH ₃	CH ₃	i-C ₄ H ₉	s	CH ₃	n-C ₄ H ₉	n-C ₄ H ₉
i	CH ₃	(CH ₃) ₃ C	(CH ₃) ₃ C	t	(CH ₃) ₃ C	n-C ₄ H ₉	n-C ₄ H ₉
k	CH ₃	i-C ₃ H ₇	i-C ₃ H ₇	u	CH ₃	C ₂ H ₅	i-C ₄ H ₉

Sie bestätigt andererseits, daß Abweichungen von der Hauptkorrelation nur dann auftreten, wenn 8 C-Atome lange Alkylketten in **2** vorkommen. *p*-Nitrobenzoate **2** mit Neopentyl- und Isobutyl-Seitenketten R (**2g** und **2h**) verhalten sich normal.

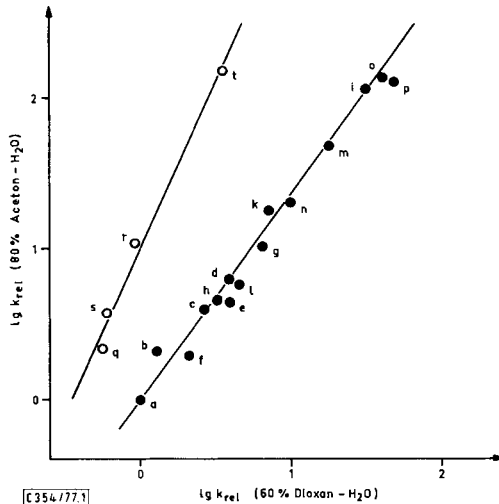


Abb. 1. Korrelation der relativen Solvolyskonstanten von **2a–t** in 80% Aceton-Wasser bei 120°C und in 60% Dioxan-Wasser (0.10 M NaClO₄) bei 100°C

Demnach kann es sich auch nicht um einen für die *p*-Nitrobenzoat-Abgangsgruppe spezifischen Effekt handeln^{3,4}. Da die Messung der Solvolyskonstanten von *tert*-Alkyl-*p*-nitrobenzoaten eine der Standardmethoden zur Klärung der Zusammenhänge

zwischen Struktur und Reaktivität für die Bildung von Carbenium-Ionen ist ^{6, 7)}, hielten wir es für erforderlich, das in Abb. 1 aufgezeigte Phänomen einer Klärung zuzuführen.

Die Möglichkeit, daß die Abweichung der Punkte **2q–2t** in Abb. 1 durch den Salzeffekt des in wäßrigem Dioxan gelösten Perchlorats verursacht war, ließ sich ausschließen. Zusatz von Natriumperchlorat führt bei den Messungen in 80% Aceton-Wasser zwar zu einer absoluten Erhöhung der Solvolysekonstanten, nicht aber zu einer nennenswerten Veränderung der relativen Reaktivität der Verbindungen **2** (s. Tab. 1). Das gleiche war von *Bartlett* und *Tidwell* für Messungen in 60% Dioxan-Wasser festgestellt worden ⁷⁾. Der Zusatz von Natriumazid anstelle von NaClO₄ in diesem Medium führte zu keiner Veränderung der Reaktionsgeschwindigkeiten.

Tab. 1. Salzeffekt auf die relativen Solvolysekonstanten der *p*-Nitrobenzoate **2** in 80% Aceton-Wasser bei 120°C (k_{rel} bezogen auf **2a**)

	2a	2b	2c	2d	2g	2q	2s
ohne NaClO ₄	1.0 ^{a)}	2.13	3.99	6.35	13.2	2.17	3.96
0.05 M NaClO ₄	1.0 ^{b)}	2.03	3.84	5.90	13.2	2.44	4.20

a) $k_1 = 1.81 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$.

b) $k_1 = 2.08 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$.

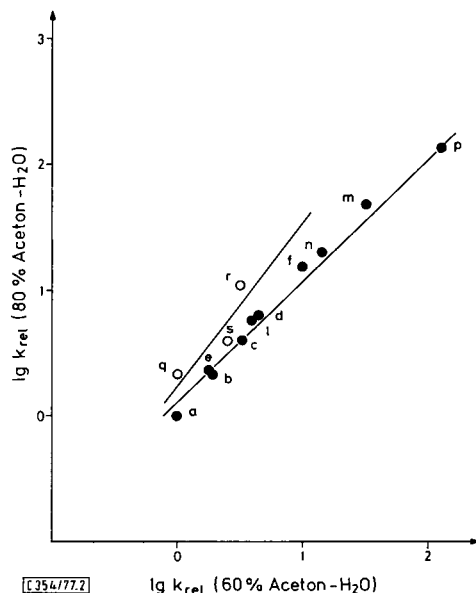


Abb. 2. Vergleich der relativen Geschwindigkeitskonstanten der Solvolyse von **2** in 80% Aceton-Wasser bei 120°C und in 60% Aceton-Wasser bei 100°C

⁶⁾ Siehe z.B. *H. C. Brown, M. Ravindranathan, E. N. Peters, C. Gundu Rao und M. M. Rho, J. Am. Chem. Soc.* **99**, 5373 (1977); *J. L. Fry, E. M. Engler und P. v. R. Schleyer*, ebenda **94**, 4628 (1972); *J. S. Comas, P. L. Luong und J. E. Dubois*, ebenda **99**, 5478 (1977); *E. N. Peters und H. C. Brown*, ebenda **96**, 263 (1974); **97**, 2892 (1975); *E. N. Peters, J. Org. Chem.* **42**, 1419 (1977); *S. P. McMannis und J. M. Harris*, ebenda **42**, 1422 (1977).

⁷⁾ *P. D. Bartlett und T. T. Tidwell, J. Am. Chem. Soc.* **90**, 4421 (1968).

Um zu prüfen, ob der hohe Wassergehalt der in Dioxan durchgeführten Solvolysen für das geschilderte Phänomen verantwortlich ist, oder ob es sich um einen spezifischen Effekt des Cosolvens Dioxan, das auch als „water structure-breaker“ bezeichnet wurde⁸⁾, handelt, führten wir auch kinetische Messungen der Solvolyse von **2** in 60% Aceton-Wasser durch. Der Vergleich der Solvolysekonstanten von **2** in 60% Aceton bei 100°C mit den in 80% Aceton bei 120°C gemessenen in Abb. 2 zeigt, daß sowohl der Wassergehalt als auch die Natur des Cosolvens eine Rolle spielt. Einerseits beobachtet man auch in Abb. 2 die Aufspaltung in zwei Korrelationsgeraden, doch unterscheiden sich diese nach Lage und Steigung weniger als in Abb. 1.

Um den Einfluß der Lösungsmittelpolarität, d.h. des Wassergehalts der Acetonlösungen exakter zu erfassen, wurden für ausgewählte Vertreter von **2** Solvolysekonstanten in Aceton mit 50–90% Wassergehalt bestimmt und in Abb. 3 gegen die Winsteinschen Y -Parameter der Solvenspolarität⁹⁾ aufgetragen. Da sich Gemische von

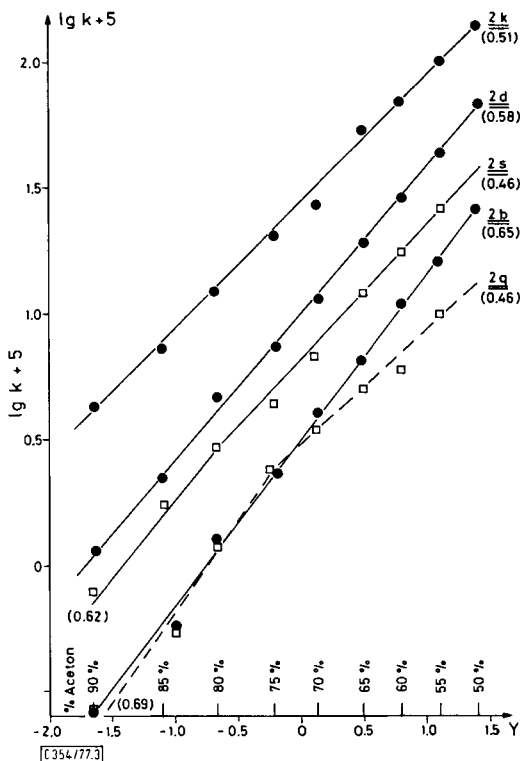


Abb. 3. Korrelation der Solvolysekonstanten von *tert*-Alkyl-*p*-nitrobenzoaten **2** in wäßrigem Aceton mit der Ionisationskraft Y ⁹⁾ (in Klammern: Steigung m)

⁸⁾ M. J. Blandamer und J. Burgess, Chem. Soc. Rev. **4**, 55 (1975), und zwar S. 59.

⁹⁾ ^{9a)} A. H. Fainberg und S. Winstein, J. Am. Chem. Soc. **78**, 2770 (1956). — ^{9b)} C. Reichardt, Lösungsmittelleffekte in der organischen Chemie, Verlag Chemie, Weinheim 1969. — ^{9c)} M. H. Abraham, Prog. Phys. Org. Chem. **11**, 1 (1974). — ^{9d)} D. J. Raber, R. C. Bingham, J. M. Harris, J. L. Fry und P. v. R. Schleyer, J. Am. Chem. Soc. **92**, 5977 (1970).

aprotischen Lösungsmitteln mit unterschiedlichem Wassergehalt in ihrer Nucleophilie wenig unterscheiden¹⁰⁾, ist die einfache Winstein-Grunwald-Gleichung⁹⁾ anwendbar.

Es ist ersichtlich, daß für die Verbindungen **2b**, **d** und **k** ausgezeichnete lineare Beziehungen zwischen $\lg k$ und Y bestehen¹¹⁾. Für **2s** und insbesondere **2q**, d. h. Verbindungen mit langen Seitenketten R , stellt man beim Auftragen gegen Y bei ca. 75% Aceton-Gehalt im Wasser einen Knick in der Korrelation fest. Während die für 80% Aceton-Wasser gemessenen Steigungen m aus Abb. 3 linear mit $\lg k$ ¹²⁾ sinken, dem Reaktivitäts-Selektivitätsprinzip entsprechend¹³⁾, weichen bei einer entsprechenden Behandlung der für 60% Aceton-Wasser in Abb. 3 bestimmten m -Werte die von **2s** und **q** deutlich von einer linearen Beziehung ab. Der Versuch, auch aus den Aktivierungsparametern der Solvolysereaktionen verschiedener Vertreter von **2** in 60% Dioxan-Wasser (0.10 M NaClO₄) einerseits und in 80% Aceton-Wasser andererseits Schlußfolgerungen auf den Mechanismus zu ziehen, blieb wenig ergiebig. In stärker wasserhaltigen Medien stellte man sowohl für **2a** als auch für **2g** kleinere ΔH^\ddagger - und ΔS^\ddagger -Werte fest (s. exp. Teil).

Die geschilderten Versuche legten die Annahme nahe, daß die *tert*-Alkyl-*p*-nitrobenzoate **2** mit langen hydrophoben Seitenketten R^1-R^3 in stärker wasserhaltigem Solvens und insbesondere in 60% Dioxan-Wasser durch lipophile Wechselwirkungen¹⁴⁾ Selbstmicellierung¹⁵⁾ erleiden. Daher könnte die S_N1-Ionisation in der weniger polaren Umgebung der Neutralmicelle wesentlich langsamer erfolgen als im stark wasserhaltigen Solvensgemisch. Es wäre auch verständlich, daß dieser Effekt in Dioxan, das selbst dafür bekannt ist, die Wasserstruktur zu zerstören⁸⁾, verstärkt auftritt. Um diese Hypothese zu prüfen, wurden folgende Versuche durchgeführt:

Um zu entscheiden, ob die Bildung von Neutralmicellen im stark wasserhaltigen Medium die Solvolysengeschwindigkeit der *p*-Nitrobenzoate **2** verlangsamt, wurde zur Solvolyse des *p*-Nitrobenzoats **2k** – das nicht zur Selbstmicellierung neigt – in 55% Aceton-Wasser *n*-Hexadecylalkohol mit steigender Konzentration zugesetzt, da die Effekte der Fremdmicellierung und der Selbstmicellierung meist parallel laufen^{15a)}.

Die graphische Auswertung in Abb. 4 zeigt, daß sich bei einer bestimmten Konzentration die Solvolysengeschwindigkeit sprunghaft um den Faktor ≈ 10 erniedrigt. Im allgemeinen treten Effekte, die der Gegenwart von Micellen zugeschrieben werden, erst dann, dann aber sprunghaft, auf, wenn eine Grenzkonzentration des Micellbildners, die kritische Micellkonzentration KMK¹⁶⁾ überschritten ist.

Wenn diese Deutung richtig ist, müßte die in Abb. 1 festgestellte Aufspaltung der Korrelation unterbleiben, sobald die Messung der Solvolysekonstanten in 60% Dioxan-Wasser unter der KMK vorgenommen wird. Für die *p*-Nitrobenzoate **2** konnte hierfür

¹⁰⁾ J. Kaspi und Z. Rappoport, *Tetrahedron Lett.* **1977**, 2035.

¹¹⁾ Der auch in Lit.¹⁰⁾ als weniger zuverlässig angesehene Y -Wert für 90% Aceton-Wasser ($Y = -1.856$) wurde durch -1.65 ersetzt, da in allen Fällen damit die besten Korrelationen erhalten wurden.

¹²⁾ Siehe Lit.¹⁾, S. 34 und J. S. Lomas und J.-E. Dubois, *J. Org. Chem.* **40**, 3303 (1975).

¹³⁾ B. Giese, *Angew. Chem.* **89**, 162 (1977); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **16**, 125 (1977).

¹⁴⁾ R. D. Cramer III, *J. Am. Chem. Soc.* **99**, 5408 (1977).

¹⁵⁾ ^{15a)} M. L. Corrin und W. D. Harkins, *J. Am. Chem. Soc.* **69**, 679 (1947). – ^{15b)} C. A. Bunton, S. Diaz, L. S. Romsted und O. Valenzuela, *J. Org. Chem.* **41**, 3037 (1976).

¹⁶⁾ L. R. Fisher und D. G. Oakenfull, *Chem. Soc. Rev.* **6**, 25 (1977); E. J. Fendler und J. H. Fendler, *Adv. Phys. Org. Chem.* **8**, 271 (1970).

kein Meßverfahren entwickelt werden. Deshalb wurden die Solvolysekonstanten der entsprechenden *tert*-Alkylchloride **3** verwendet, deren Solvolyse bei 34,5°C ohne Neutralsalzzusatz in 60% Dioxan-Wasser konduktometrisch gemessen werden konnte.

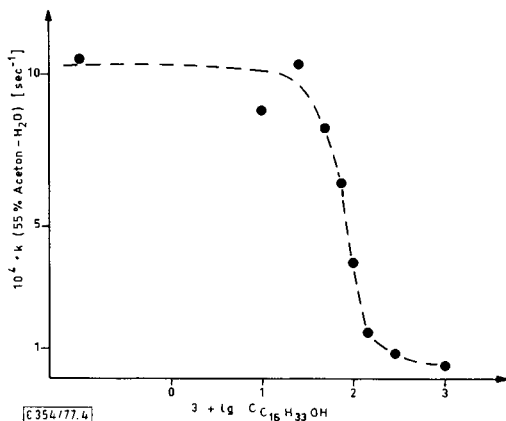


Abb. 4. Der Einfluß von $n\text{-C}_{16}\text{H}_{33}\text{OH}$ auf die Solvolysekonstante von **2k** in 55% Aceton-Wasser bei 110°C

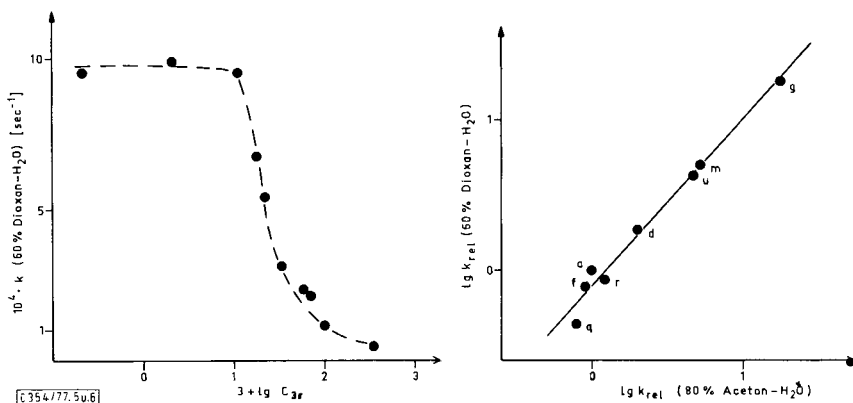


Abb. 5. Einfluß der Konzentration auf die Solvolysekonstanten von **3r** in 60% Dioxan-Wasser bei 34,5°C

Abb. 6. Korrelation der Solvolysekonstanten von **3** in 80% Aceton-Wasser (60,0°C)³⁾ und in 60% Dioxan-Wasser ($c_0 \leq 10^{-3}$ mol/l) bei 34,5°C

Um die Grenzkonzentration zu bestimmen, bei der die Verlangsamung der Solvolyse von **3** durch Micellenbildung erwartet werden darf, wurde 1-Butyl-1-ethylpentylchlorid (**3r**) bei Anfangskonzentration zwischen 10^{-4} und $5 \cdot 10^{-1}$ mol/l in 60% Dioxan-Wasser solvolytisiert. Im Gegensatz zu *tert*-Butylchlorid (**3a**), dessen Solvolysegeschwindigkeit im gleichen Konzentrationsbereich konstant blieb, zeigt Abb. 5 für **3r** die typische sprunghafte Abnahme der Reaktionsgeschwindigkeit oberhalb der Konzentration 10^{-2} mol/l. Der Vergleich von Abb. 4 und 5 spricht dafür, daß beiden Kurvenzügen die gleiche Ursache zugrunde liegt.

Abb. 6 zeigt, daß in der Tat zwischen den bei 10^{-3} mol/l Anfangskonzentration bei 34.5°C in 60% Dioxan-Wasser gemessenen Solvolysekonstanten von **3** und den bei 60.0°C in 80% Aceton-Wasser bestimmten³⁾ eine einfache lineare Korrelation existiert, die auch von Vertretern mit langen Ketten wie **3q** und **r** erfüllt wird.

Schließlich wurde versucht, auf unabhängigem Weg die KMK der *p*-Nitrobenzoate **2q** und **r** in 60% Dioxan-Wasser durch Messung der Oberflächenspannung bei verschiedenen Konzentrationen zu bestimmen¹⁷⁾. Da nur eine einfache Torsionswaage verfügbar war, mußten alle Messungen bei Raumtemperatur (28°C) erfolgen. Abb. 7 zeigt, daß die so ermittelten kritischen Micellenkonzentrationen etwas tiefer liegen, als es aus den Solvolysmessungen erwartet worden war. Es muß jedoch die verschiedene Temperatur der Messungen und die unterschiedliche Empfindlichkeit verschiedener Methoden auf Micellenbildung berücksichtigt werden. Sehr gut ist die Übereinstimmung für **3r** (aus der Kinetik, KMK = ca. 10^{-2} mol/l) und **2r** (KMK aus Abb. 7 = $5 \cdot 10^{-3}$ mol/l) in 60% Dioxan-Wasser.

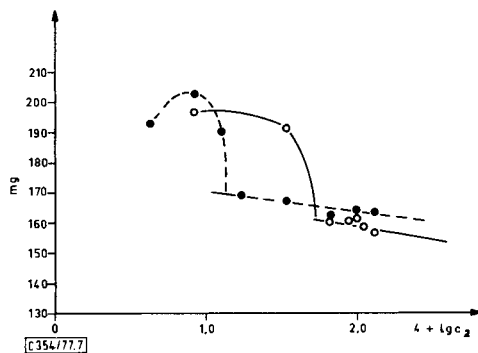


Abb. 7. Relative Oberflächenspannung [mg] der Lösungen von **2q** (●) und **2r** (○) in 60% Dioxan-Wasser bei verschiedener Konzentration

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

Experimenteller Teil

Folgende Geräte fanden Verwendung: Metrom Digital-pH-Meter E 532; Leitfähigkeits-Meßgerät WTW LF 39 und WTW Digi 610 der wissenschaftlich-technischen Werkstätten Weilheim; Perkin-Elmer Gaschromatograph F 206 mit Integrator Autolab 6300; Lauda Thermostat NB/S 15/12 mit Pt-Widerstandsfühler und Regelelektronik; Schmelzpunktsapparat nach Dr. Tottoli; Torsionswaage der Fa. E. Klingenfuß (Bügelabreißmethode).

Alle *p*-Nitrobenzoate **2** außer **2i** und **o** wurden bereits früher³⁾ beschrieben.

(1-*tert*-Butyl-1,2,2-trimethylpropyl)-*p*-nitrobenzoat (**2i**): Aus 2,2,4,4-Tetramethyl-3-pentanon und Methylolithium wurde 2,2,3,4,4-Pentamethyl-3-pentanol mit 50% Ausb. mit Sdp. $81^{\circ}/14$ Torr (Lit.¹⁸⁾ 60%, Sdp. $148 - 149^{\circ}\text{C}$) dargestellt. Das Carbinol wurde wie beschrieben³⁾ mit 1 Mol-

¹⁷⁾ ^{17a)} L. J. Powers, E. O. Dillingham und G. E. Bass, J. Pharm. Sci. **64**, 883 (1975). — ^{17b)} J. L. Moilliet und B. Collie, Surface Activity, S. 14, E. und F. Spon, London 1961.

¹⁸⁾ J. B. Conant und A. H. Blatt, J. Am. Chem. Soc. **51**, 1227 (1929).

äquiv. CH_3Li in Benzol bei Rückfluß umgesetzt und anschließend mit *p*-Nitrobenzoylchlorid verestert. Nach Säulenchromatographie an basischem Al_2O_3 (Aktivität I) in Ether/Petrolether (30–50°C) (1:1) und Umlösen aus dem gleichen Solvensgemisch Ausb. 61%, Schmp. 112–113°C.

$\text{C}_{17}\text{H}_{25}\text{NO}_4$ (307.4) Ber. C 66.42 H 8.20 N 4.56 Gef. C 66.36 H 8.19 N 4.70

(1-*tert*-Butyl-1,2-dimethylpropyl)-*p*-nitrobenzoat (**2o**): Aus Methylithium und 2,2,4-Trimethyl-3-pentanone wurden wie oben beschrieben 60% des *tert*. Alkohols mit Sdp. 61°C/14 Torr erhalten (Lit.¹⁸) 78%; Sdp. 56–57°C/6 Torr). Das *p*-Nitrobenzoat **2o** wurde wie oben beschrieben mit 31% Ausb. isoliert, Schmp. 57–58°C (Lit.¹⁹) 59–60°C).

tert-Alkylchloride **3**: Die Synthese aller Chloride **3** außer **3s** und **t** wurde von uns³⁾ bereits beschrieben. Diese wurden analog Lit.³⁾ aus den *tert*. Carbinolen³⁾ mit trockenem HCl nach Brown²⁰⁾ dargestellt.

3s: 76% Ausb.; Sdp. 95°C/13 Torr (Lit.²¹); 65% Ausb.; Sdp. 60°C/3.5 Torr)

3t: 35% Ausb.; Sdp. 116°C/11 Torr.

Die Reinheit wurde durch ¹H-NMR-Spektren und GC (1m, 1% SE 30, 40–100°C) geprüft. Sie war in allen Beispielen $\geq 97\%$.

Analyse der Solvolysenprodukte von **2**: Bei allen kinetischen Messungen der Solvolysen von **2** entsprach der Endwert der Titration der eingesetzten Menge **2** ($\pm 2\%$). Daneben wurden die Solvolysenprodukte von **2d**, **e** und **g** in 80% Aceton-Wasser bei 120°C gaschromatographisch bestimmt. In allen Fällen wurden 99.5–104% Olefin bzw. Olefingemisch analysiert, *tert*. Alkohole waren nicht nachweisbar. Vergleichsproben der Olefine waren aus den *tert*. Alkoholen mit 5–10 Vol.-% 85proz. Phosphorsäure bei 160°C und Abdestillieren erhalten worden¹⁾.

Kinetische Messungen

Solvolyse der *p*-Nitrobenzoate **2** in 60% Dioxan-Wasser²²⁾: Das Solvensgemisch wurde im Verhältnis 60:40 aus frisch destilliertem absol. Dioxan²³⁾ und einer 0.25 M Lösung von NaClO_4 (bzw. NaN_3) (Merck) in bidest. Wasser bereitet. Je 2 ml der 0.05 M Lösungen von **2** in diesem Solvens wurden in Ampullen eingeschmolzen, eine definierte Zeit im Thermostaten ($\pm 0.1^\circ\text{C}$) erhitzt und schnell mit fließendem Wasser abgekühlt. Der Inhalt der geöffneten Ampullen wurde mit 60 ml 99proz. Aceton in einen Erlenmeyer-Kolben gespült und die *p*-Nitrobenzoesäure mit 0.01 M NaOH gegen pH 9.2 (pH-Meter) titriert. Die Auswertung erfolgte graphisch und rechnerisch nach dem Zeitgesetz 1. Ordnung. Jede 2. Messung wurde dupliziert. Der statistische Fehler in *k* war unter 3%. Die Reaktionen wurden im allgemeinen über 3 Halbwertszeiten verfolgt. Ergebnisse s. Tab. 2, 3.

Solvolyse der *p*-Nitrobenzoate **2** in Aceton-Wasser: Das Meßverfahren in 80% Aceton-Wasser wurde bereits ausführlich beschrieben³⁾ und entsprechend auch auf die Solvolyse in den anderen wäßrigen Acetonlösungen übertragen. Die Reaktion wurde in der Regel bis über 80% Umsatz verfolgt. Die Standardabweichung in *k* war durchwegs 1 bis maximal 3%. Der Endtiter entsprach der Einwaage an **2**. Tabellen 4–8 enthalten die Ergebnisse.

Die in Lit.³⁾ beschriebenen Ergebnisse der Solvolyse von **2** in 80% Aceton-Wasser wurden ergänzt (s. Tab. 4).

¹⁹⁾ P. D. Bartlett und M. Stiles, J. Am. Chem. Soc. **77**, 2806 (1954).

²⁰⁾ H. C. Brown und M.-H. Rei, J. Org. Chem. **31**, 1090 (1966).

²¹⁾ F. C. Whitmore und H. M. Woodburn, J. Am. Chem. Soc. **55**, 363 (1933).

²²⁾ Die Solvenszusammensetzung wird durchwegs in Vol.-% angegeben.

²³⁾ Organikum, 9. Auflage, S. 710, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1970.

Tab. 2. Solvolysekonstanten der *p*-Nitrobenzoate **2** (0.05 mol/l) in 60% Dioxan-Wasser (0.1 M NaClO₄)

2	a^{a)}					b	c	
<i>T</i> (°C)	100.0	111.2	119.9	129.5	135.6	100.0	100.0	
10 ⁵ <i>k</i> ₁ (s ⁻¹)	1.80	4.79	9.05	25.7	34.3	2.30	4.80	
2	d^{b)}					e	f	g
<i>T</i> (°C)	100.0	110.2	120.6	128.6	129.5	100.0	100.0	100.0
10 ⁵ <i>k</i> ₁ (s ⁻¹)	6.91	17.8	39.4	71.4	82.5	7.03	3.47	11.5
2	h	i	k	l	m	n	o	p
<i>T</i> (°C)	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
10 ⁵ <i>k</i> ₁ (s ⁻¹)	5.75	56.0	12.8	7.97	31.4	17.7	73.3	88.0
2	q^{c)}					r	t	
<i>T</i> (°C)	100.0	110.0	116.9	139.4	142.9	100.0	100.0	
10 ⁵ <i>k</i> ₁ (s ⁻¹)	0.96	1.99	3.62	20.9	30.0	1.69	6.38	

^{a)} $\Delta H^\ddagger = 24.5 \pm 0.7$ kcal/mol, $\Delta S^\ddagger = -15.0 \pm 2$ Clausius.

^{b)} $\Delta H^\ddagger = 23.7 \pm 0.5$ kcal/mol, $\Delta S^\ddagger = -15 \pm 1$ Clausius.

^{c)} $\Delta H^\ddagger = 23.8 \pm 1.0$ kcal/mol, $\Delta S^\ddagger = -18 \pm 3$ Clausius.

Tab. 3. Solvolysekonstanten der *p*-Nitrobenzoate **2** (0.05 mol/l) in 60% Dioxan-Wasser (0.1 M NaN₃) bei 110.0°C

2	a	b	c	g	k	l	m	p	q	r	s
10 ⁵ <i>k</i> ₁ (s ⁻¹)	4.86	7.84	14.8	37.3	44.7	13.6	106	245	2.79	4.88	5.82

Tab. 4. Solvolyse der *p*-Nitrobenzoate **2** (0.05 mol/l) in 80% Aceton-Wasser

2	a			i	o	q				
<i>T</i> (°C)	100.0	125.0	132.3	139.4	120.0	120.0	110.0	132.3	139.4	150.6
10 ⁵ <i>k</i> ₁ (s ⁻¹)	0.19 ²⁴⁾	2.33 ²⁴⁾	4.38	8.31	212	249	1.22	7.59	14.5	39.9

2a: $\Delta H^\ddagger = 28.7 \pm 0.3$ kcal/mol, $\Delta S^\ddagger = -8 \pm 1$ Clausius.

2q: $\Delta H^\ddagger = 26.6 \pm 0.9$ kcal/mol, $\Delta S^\ddagger = -12 \pm 2$ Clausius.

Tab. 5. Solvolyse der *p*-Nitrobenzoate **2** (*c* = 0.05 mol/l) in 80% Aceton-Wasser (0.05 M NaClO₄) bei 120°C

2	a	b	c	d	g	q	s
10 ⁵ <i>k</i> ₁ (s ⁻¹)	2.08	4.22	7.96	12.2	27.3	5.07	8.74

²⁴⁾ Werte von *H. C. Brown* und *W. C. Dickason*, *J. Am. Chem. Soc.* **91**, 1226 (1969).

Tab. 6. Solvolyse der *p*-Nitrobenzoate **2** (0.05 mol/l) in 60% Aceton-Wasser bei 100.0°C (Werte in Klammern aus Lit.²⁵⁾)

2	a	b	c	d	f	g	l	m	n	p	q	r	s
$10^5 k_1$ (s ⁻¹)	1.79 (1.61)	(3.12)	6.00 (7.07)	(2.97)	19.3	6.64	58.2	25.5	230	1.85	6.14	4.13	

Tab. 7. Solvolysekonstanten der *p*-Nitrobenzoate **2** (0.05 mol/l) in Aceton-Wasser-Gemischen bei 110°C

Vol.-% Aceton	$\gamma^a)$	2b	2d	$10^5 k_1$ (s ⁻¹) 2k	2q	2s
50	1.398	26.2	67.2	140	—	—
55 ^{a)}	1.11	16.3	43.2	100	10.2	25.8
60	0.796	10.9	28.6	69.1	6.02	17.3
65 ^{a)}	0.49	6.61	19.2	54.1	4.97	12.0
70	0.13	4.08	11.6	26.5	3.45	6.70
75 ^{a)}	-0.21	2.35	7.40	20.3	2.42	4.32
80	-0.673	1.27	4.67	12.3	1.22	2.96
85 ^{a)}	-1.10	0.58	2.23	7.29	0.54	1.72
90	-1.856	0.26	1.14	4.22	0.25	0.79

^{a)} Die Werte wurden graphisch durch Extrapolation ermittelt.

Tab. 8. Solvolyse des *p*-Nitrobenzoates **2k** (0.05 mol/l) in 55% Aceton-Wasser unter Zusatz von *n*-Hexadecylalkohol bei 110.0°C

$c[\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{OH}]$ (mol/l)	10^{-4}	0.01	0.025	0.05	0.075	0.10	0.15	0.30	1.0
$10^4 k_1$ (s ⁻¹)	10.5	8.7	10.4	8.2	6.4	3.8	1.5	0.8	0.4

Solvolyse der *tert*-Alkylchloride **3** in 60% Dioxan-Wasser bei 34.5°C: In einem 300-ml-Dreihalskolben wurde ein Gemisch von jeweils 150 ml absol. Dioxan und 100 ml bidest. Wasser thermostatisiert. Dann wurden ca. 0.25 mmol *tert*-Alkylchlorid **3** einpipettiert und die Lösung stark gerührt. Gemessen wurde die Äquivalenzleitfähigkeit in Abhängigkeit von der Zeit. Die Reaktion wurde bis über 80% Umsatz verfolgt; die Standardabweichung in *k* war durchwegs <1.5%. Die Ergebnisse finden sich in Tab. 9 und 10.

Tab. 9. Solvolysekonstanten der *tert*-Alkylchloride **3** (1 mmol/l) in 60% Dioxan-Wasser bei 34.5°C

3	a	d	f	g	m	q	r	s	t	u
$10^4 k_1$ (s ⁻¹)	1.17	2.20	0.90	20.4	5.87	0.49	0.99	0.99	8.77	5.44

Tab. 10. Solvolysekonstanten von **3r** in 60% Dioxan-Wasser bei 34.5°C in Abhängigkeit von der Konzentration

$10^2 c_{3r}$ (mol/l)	0.022	0.22	1.1	1.65	2.20	3.30	5.80	7.00	10.0	34.0
$10^5 k_1$ (s ⁻¹)	9.5	9.9	9.5	6.6	5.4	3.1	2.3	2.3	1.1	0.4

²⁵⁾ C. F. Wilcox und M. E. Mesirov, J. Am. Chem. Soc. **84**, 2575 (1962).

Bestimmung der Oberflächenspannung: Die Oberflächenspannung wurde mit Hilfe der Torsionswaage nach der Abreißmethode bestimmt. Dabei wird die Kraft gemessen, die notwendig ist, um mit einem Bügel (Länge l) aus der Flüssigkeit eine Lamelle herauszuziehen und abzureißen. Für die Oberflächenspannung σ gilt $\sigma = (K_A - K_B)/2 \cdot l$ mit K_A = gemessene Abreißspannung; K_B = Auftrieb des Bügels in der Flüssigkeit ohne Lamelle. Da stets mit dem gleichen Bügel gearbeitet wurde, sind in Abb. 7 $K_A - K_B$ (mg) bei 28°C registriert.

[354/77]
