

256. Über den kinetischen Isotopeneffekt bei der Solvolyse der in Stellung I deuterierten Alkyl-, Cycloalkyl- und Aralkyl-sulfonate

von K. Mislow, S. Borčić und V. Prelog.

(2. XI. 57.)

Für Untersuchungen des transanularen Verlaufes von Reaktionen der mittleren Ringverbindungen und besonders von Acetolyse der Cycloalkyl-p-toluolsulfonate wurden in unserem Laboratorium Verbindungen verwendet, die am Kohlenstoff 1 des Cycloalkyl-Restes mit Deuterium markiert waren¹). Es wurde dabei gefunden, dass der transanulare Verlauf in quantitativer Hinsicht auffallend verschieden ist von demjenigen bei Verbindungen, die mit ¹⁴C markiert waren. Die kinetische Untersuchung der Acetolyse des deuterierten Cyclo-decyl-p-toluolsulfonates zeigte weiter, dass ein *deutlicher kinetischer Isotopeneffekt* vorhanden ist. Obwohl der Isotopeneffekt bei der Solvolyse von den in Stellung 2 deuterierten Verbindungen sehr eingehend untersucht und diskutiert wurde, fanden wir zu unserer Verwunderung in der Literatur²) keine Angaben über einen solchen Isotopeneffekt bei den in Stellung 1 deuterierten Reaktionsprodukten. Da die Möglichkeit bestand, dass es sich hier um einen für die mittleren Ringverbindungen spezifischen Effekt handle, dehnten wir unsere kinetischen Untersuchungen auf einige typische einfache Sulfonate aus. Zwei soeben erschienene vorläufige Mitteilungen³)⁴) über den gleichen Gegenstand haben uns zur Publikation unserer Ergebnisse veranlasst, die auch deshalb angebracht zu sein scheint, weil wir hauptsächlich an Unterschieden im weiteren Schicksal der deuterierten und nichtdeuterierten Carbonium-Ionen interessiert sind und keine weiteren kinetischen Messungen auf diesem Gebiet beabsichtigen.

¹) V. Prelog, *Experientia Suppl.* Vol. VII, 261 (1957); *Record of Chemical Progress* (im Druck).

²) Vgl. z. B. die zusammenfassenden Darstellungen von K. B. Wiberg, *Chem. Reviews* **55**, 713 (1955), und A. Streitwieser, Jr., *ibid.* **56**, 571 (1956). Die Möglichkeit eines analogen Isotopeneffektes wurde bereits von K. B. Wiberg, *J. Amer. chem. Soc.* **76**, 5371 (1954), bei Aldehyd-Additionsreaktionen diskutiert. Es ist in diesem Zusammenhang interessant, dass sich in den wenigen untersuchten Fällen, wo die Reaktionsgeschwindigkeiten von Radikalen CH₃· und CD₃· in der Gasphase verglichen wurden, kein messbarer Isotopeneffekt feststellen liess: T. G. Majury & E. W. R. Steacie, *Canad. J. Chemistry* **30**, 800 (1952); E. Whittle & E. W. R. Steacie, *Discussions Farad. Soc.* **14**, 45 (1953); J. R. McNesby & A. S. Gordon, *J. Amer. chem. Soc.* **76**, 1416 (1954); G. O. Pritchard, H. O. Pritchard, H. I. Schiff & A. F. Trotman-Dickenson, *Chemistry & Ind.* **1955**, 896.

³) W. H. Saunders, Jr., S. Asperger & D. H. Edison, *Chemistry & Ind.* **1957**, 1417.

⁴) A. Streitwieser, Jr. & R. C. Fahey, *Chemistry & Ind.* **1957**, 1417.

Die Ergebnisse unserer Untersuchung, bei welcher der Isotopen-effekt in fünf repräsentativen Solvolyse-Fällen gemessen wurde, sind zusammen mit den zwei weiteren, in den erwähnten vorläufigen Mitteilungen veröffentlichten, in der Tab. zusammengestellt.

Tabelle

Verbindung	t °C	Anfangs-konzentration Mol · l ⁻¹	k × 10 ⁵ (sec ⁻¹)	k _H /k _D
Isopropyl- p-brombenzolsulfonat . . .	70,0	0,0393	6,84 ± 0,05 ⁵⁾	1,12
Isopropyl-[2-D]- p-brombenzolsulfonat . . .	70,0	0,0393	6,11 ± 0,03	
Benzyl- p-toluolsulfonat	50,0	0,0627	4,79 ± 0,07 ⁶⁾	1,12
Benzyl-[α-D]- p-toluolsulfonat	50,0	0,0622	4,27 ± 0,08	
Benzyl-[α,α-D ₂]- p-toluolsulfonat	50,0	0,0391	3,82 ± 0,02	1,12
2-Phenyläthyl- p-toluolsulfonat ³⁾	75,25	0,10 ⁷⁾	3,80(± 0,04)	1,17
2-Phenyläthyl-[1,1-D ₂]- p-toluolsulfonat ³⁾	75,25		3,24(± 0,04)	
Cyclopentyl- p-toluolsulfonat	50	0,03–0,09 ⁹⁾	4,21(± 0,04) ⁸⁾	1,16
Cyclopentyl-[1-D]- p-toluolsulfonat ⁴⁾	50		3,63 ± 0,05	
Cyclohexyl- p-toluolsulfonat	75,4	0,0732	4,48 ± 0,06 ¹⁰⁾	1,19
Cyclohexyl-[1-D]- p-toluolsulfonat	75,4	0,0692	3,75 ± 0,08	
Cyclodecyl- p-toluolsulfonat	25,0	0,0335	4,55 ± 0,03 ¹¹⁾	1,17
Cyclodecyl-[1-D]- p-toluolsulfonat	25,0	0,0309	3,88 ± 0,03	

⁵⁾ *E. Grunwald & S. Winstein*, J. Amer. chem. Soc. **70**, 846 (1948), geben bei dieser Temperatur Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten von $(6,98 \pm 0,08) \times 10^{-5} \text{ sec}^{-1}$ bzw. $(6,90 \pm 0,05) \times 10^{-5} \text{ sec}^{-1}$ bei Anfangskonzentrationen von 0,04266 und 0,02672 an.

⁶⁾ Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten der Acetolyse dieser Verbindung sind nach *S. Winstein, E. Grunwald & H. W. Jones*, J. Amer. chem. Soc. **73**, 2700 (1951), $2,61 \times 10^{-6} \text{ sec}^{-1}$ bei 25,05° und nach *A. Streitwieser, Jr. & R. H. Jagow* (zitiert von *A. Streitwieser, Jr.*, Chem. Reviews **56**, 571 (1956)) $1,72 \times 10^{-5} \text{ sec}^{-1}$ bei 40°.

⁷⁾ Solvolyse in Ameisensäure in Anwesenheit von etwa 0,1-m. Natriumformiat.

⁸⁾ *A. Streitwieser, Jr., R. H. Jagow & S. Suzuki*, J. Amer. chem. Soc. **77**, 6713 (1955).

⁹⁾ Acetolyse in Anwesenheit von etwa 0,1-m. Natriumacetat.

¹⁰⁾ *S. Winstein, E. Grunwald, R. E. Buckles & C. Hanson*, J. Amer. chem. Soc. **70**, 816 (1948), geben bei 74,9° eine Reaktionsgeschwindigkeitskonstante von $(4,27 \pm 0,14) \times 10^{-5} \text{ sec}^{-1}$ an.

¹¹⁾ Vgl. *R. Heck & V. Prelog*, Helv. **38**, 1541 (1955). Dort wird für das Cyclodecyl-p-toluolsulfonat $k^{25} = (4,69 \pm 0,04) \times 10^{-5} \text{ sec}^{-1}$ angegeben.

Man kann daraus ersehen, dass die Isotopeneffekte bei „reinem“ S_N1 -Reaktionstypus („limiting case“¹²⁾) in den Grenzen der – allerdings nicht sehr hohen – Messgenauigkeit ungefähr gleich und weitgehend unabhängig von der Struktur und somit auch von den freien Aktivierungsenthalpien sind. Diese letzteren differieren bei Cyclohexyl- und Cyclodecyl-p-toluolsulfonat um 4,3 kcal/Mol¹¹⁾. Der Isotopeneffekt scheint weiter *additiv* zu sein, d. h. bei zwei Deuteriumatomen in Stellung 1 ungefähr zweimal so gross wie bei einem¹³⁾. Offenbar ist die CD-Bindung im Übergangszustand der Solvolyse – ebenso wie im trigonalen sp^2 -Zustand des Carbonium-Ions¹⁴⁾ – gegenüber dem tetrahedralen sp^3 -Zustand im Reaktionsedukt mehr gelockert als die entsprechende CH-Bindung.

Im Zusammenhang damit ist es interessant zu erwähnen, dass bei nukleophilen Umtauschreaktionen von reinem S_N2 -Typus, soweit untersucht¹⁵⁾, kein messbarer analoger Isotopeneffekt beobachtet werden konnte. Man kann also diesen als ein *zusätzliches Diagnostikum zur Klassifizierung*¹⁶⁾ der beiden Reaktionstypen verwenden.

Wir danken Herrn Dr. W. Küng für die Hilfe bei den massenspektrometrischen Deuteriumbestimmungen.

Der eine von uns (K. M.) dankt der *Guggenheim Memorial Foundation* für ein Fellowship, welches ihm die Beteiligung an dieser Arbeit während seiner Beurlaubung von der *New York University* ermöglichte.

Experimenteller Teil¹⁷⁾.

Herstellung der deuterierten Alkohole. *Isopropylalkohol*-[2-D] wurde aus Aceton durch Reduktion mit Lithiumaluminiumdeuterid nach der Vorschrift von V. J. Shiner, Jr.¹⁵⁾ in einer Ausbeute von 97% d. Th. erhalten. Das *p*-Nitrobenzoat schmolz nach Umlösen aus Alkohol bei 109–111°.

$C_{10}H_{10}DO_4N$	Ber. C 57,13	H + D 5,75	N 6,66%	Atom-% D 9,10
	Gef. „ 57,03	„ 5,74	„ 6,73%	„ 9,20

Zur Herstellung von *Benzylalkohol*-[α -D] wurde eine Lösung von Benzaldehyd in Hexan mit 5-proz. Kaliumhydrogencarbonat-Lösung und dann mit Wasser ausgeschüttelt, über Natriumsulfat getrocknet, in sauerstofffreiem Stickstoff im *Vigreux*-Kolben destilliert (Sdp. 68°/10 Torr) und sofort mit Lithiumaluminiumdeuterid in Äther reduziert. Das *p*-Nitrobenzoat schmolz nach Umlösen aus Alkohol bei 84,5–86,0°.

$C_{14}H_{10}DO_4N$	Ber. C 65,11	H + D 4,68	N 5,42%	Atom-% D 9,10
	Gef. „ 64,95	„ 4,69	„ 5,48%	„ 9,08

¹²⁾ S. Winstein, E. Grunwald & H. W. Jones, J. Amer. chem. Soc. **73**, 2700 (1951).

¹³⁾ Im Fall von 2-Phenyläthyl-[1,1-D₂]-p-toluolsulfonat fehlt ein Vergleich mit der entsprechenden monodeuterierten Verbindung. Der für eine am Kohlenstoff 1 zweimal deuterierte Verbindung absolut etwas niedrige Isotopeneffekt kann sowohl experimentell als auch strukturell bedingt sein.

¹⁴⁾ G. S. Hammond, J. Amer. chem. Soc. **77**, 334 (1955).

¹⁵⁾ V. J. Shiner, Jr., J. Amer. chem. Soc. **74**, 5285 (1952); A. Streitwieser, Jr., *ibid.* **75**, 5014 (1953); A. Streitwieser, Jr. & J. R. Wolfe, Jr., *ibid.* **79**, 903 (1957).

¹⁶⁾ Vgl. C. K. Ingold, Structure and Mechanism in Organic Chemistry, Cornell University Press, Ithaca, N. Y., 1953, S. 308 ff.

¹⁷⁾ Alle Smp. sind korrigiert. Zur Methodik der Deuterium-Bestimmungen vgl. V. Prelog & W. Küng, Helv. **39**, 1394 (1956), Anm. 14.

Benzylalkohol-[α, α -D₂] wurde durch Reduktion von Benzoessäure-äthylester mit Lithiumaluminiumdeuterid erhalten. Nach Umlösen aus Alkohol schmolz das *p*-Nitrobenzoat bei 84,0—85,5°.

C ₁₄ H ₉ D ₂ O ₄ N	Ber. C 64,86	H + D 5,05	N 5,40%	Atom-% D 18,2
	Gef. „ 64,70	„ 4,80	„ 5,39%	„ 18,7

Cyclodecanol-[1-D] wurde durch Reduktion von Cyclodecanon mit Lithiumaluminiumdeuterid erhalten. Der Alkohol wurde durch Chromatographie an Aluminiumoxyd (Akt. III) und Destillation gereinigt.

C ₁₀ H ₁₉ DO	Atom-% D	Ber. 5,00	Gef. 5,22
------------------------------------	----------	-----------	-----------

Das *p*-Nitrobenzoat schmolz nach Umlösen aus Alkohol bei 116°.

C ₁₇ H ₂₂ DO ₄ N	Ber. C 66,64	H + D 7,90	N 4,57%
	Gef. „ 66,40	„ 7,37	„ 4,61%

Cyclohexanol-[1-D] (aus Cyclohexanon durch Reduktion mit Lithiumaluminiumdeuterid erhalten) wurde durch Chromatographie an Aluminiumoxyd (Akt. II-III) und Destillation gereinigt.

C ₆ H ₁₁ DO	Atom-%	Ber. D 8,34	Gef. 8,58
-----------------------------------	--------	-------------	-----------

Herstellung der Sulfonate. *Isopropyl-p*-brombenzolsulfonat, Smp. 32—34°, und *Isopropyl*-[2-D]-*p*-brombenzolsulfonat, Smp. 31,5—33,5°, wurden nach *E. Grunwald & S. Winstein*⁵⁾ hergestellt. *Benzyl-p*-toluolsulfonat, Smp. 58—59°, *Benzyl*-[α -D]-*p*-toluolsulfonat, Smp. 53—56°, und *Benzyl*-[α, α -D₂]-*p*-toluolsulfonat, Smp. 56,5—57,5°, wurden nach *R. S. Tipson*¹⁸⁾ bereitet und aus Hexan umgelöst. *Cyclodecyl*-[1-D]- und *Cyclohexyl*-[1-D]-*p*-toluolsulfonat wurden nach den für die unmarkierten Verbindungen angegebenen Vorschriften¹⁰⁾¹¹⁾ hergestellt.

Kinetische Messungen. Die Geschwindigkeit der Acetolyse wurde nach bereits beschriebenen Verfahren¹¹⁾ gemessen.

Die Elementaranalysen wurden in unserem mikroanalytischen Laboratorium (Leitung *W. Manser*) ausgeführt.

Zusammenfassung.

Bei der Acetolyse von fünf repräsentativen, in Stellung 1 des Alkyl-, Cycloalkyl- bzw. Aalkyl-Restes deuterierten Sulfonaten wurde ein kinetischer Isotopen-Effekt $k_H/k_D = 1,12-1,19$ pro Deuterium-Atom festgestellt.

Organisch-chemisches Laboratorium
der Eidg. Technischen Hochschule, Zürich.

¹⁸⁾ J. org. Chemistry **9**, 235 (1944).