

Beispiel einer Messung¹⁴⁾ (Versuch K5a):

Konzentrationen:

BrOH	$3,0 \cdot 10^{-4}$ Mol. Liter ⁻¹	Natriumacetat	$5,0 \cdot 10^{-3}$ Mol. Liter ⁻¹
G-Salz	$3,0 \cdot 10^{-4}$ Mol. Liter ⁻¹	Natriumperchlorat	$13,1 \cdot 10^{-3}$ Mol. Liter ⁻¹
Essigsäure	$5,0 \cdot 10^{-3}$ Mol. Liter ⁻¹		

Extinktionen: Zwischenprodukt $\epsilon_Z = 2450$; Reaktionsprodukt $\epsilon_P = 5005$

SUMMARY

1) The kinetics of the bromination of 2-naphthol-6,8-disulphonic acid with Br₂ and BrOH in aqueous buffer solutions show that the rates with both brominating reagents are the same (within 20%). The rates are almost independent of the hydrogen ion concentration (pH range 3,85–5,20) and the concentration of the reactant in excess. The rate is first order with respect to the reactant in lower concentration. The reaction is base catalyzed.

2) Ultraviolet spectra show that in a fast and reversible reaction a complex is formed from the reactants.

3) Kinetic data are consistent with a rate-determining proton loss from an intermediate complex.

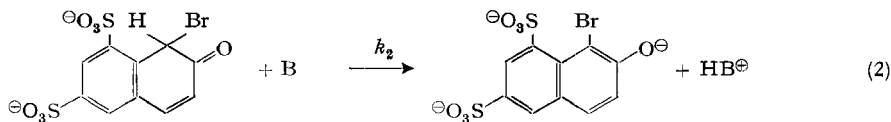
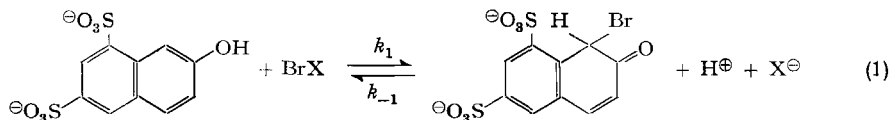
Technisch-chemisches Laboratorium
Eidg. Technische Hochschule, Zürich

245. Bromierung von 2-Naphtol-6,8-disulfosäure: II. Kinetische Wasserstoffisotopeneffekte und Reaktionsmechanismus¹⁾

von M. Christen²⁾ und Hch. Zollinger

(24. VIII. 62)

Die Kinetik der Bromierung von 2-Naphtol-6,8-disulfosäure (G-Salz), die wir in der vorhergehenden Arbeit¹⁾ besprochen haben, ist mit folgendem Mechanismus (1)–(2) erklärbar:



(X = OH oder Br)

Im Gegensatz zu den Verhältnissen bei der Azokupplung von G-Salz³⁾, bei der es sich um einen Mechanismus mit quasistationärem Zwischenprodukt handelt, stellt

¹⁾ I. Teil: M. CHRISTEN & HCH. ZOLLINGER, *Helv.* 45, 2057 (1962).

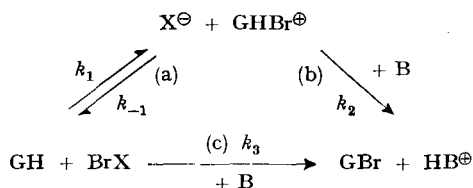
²⁾ Auszug aus der Diss. M. CHRISTEN, Universität Basel 1961.

³⁾ HCH. ZOLLINGER, *Helv.* 38, 1597, 1617, 1623 (1955); *Chemie der Azofarbstoffe*, Basel 1958, S. 147 ff.

sich hier das Gleichgewicht (1) rasch ein und liegt stark auf der rechten Seite, so dass die Stufe (2) annähernd allein reaktionsgeschwindigkeitsbestimmend wird: Die Gesamtreaktion hat Halbwertszeiten bis zu einer Stunde bei 20°.

DE LA MARE & RIDD⁴⁾ haben gezeigt, dass es in solchen Fällen unmöglich ist zu beweisen, dass die Komplexbildung tatsächlich eine Stufe der eigentlichen Substitutionsreaktion darstellt.

Auf die G-Salz-Bromierung angewandt, bedeutet dies, dass wir kinetisch nicht zwischen einem Zwischrittmechanismus (a)–(b) und einer direkten bimolekularen Umsetzung der Komponenten (c) unterscheiden können:



Bei kleiner Zwischenprodukonzentration lässt sich leicht zeigen, dass beide Reaktionswege kinetisch gleichwertig sind:

$$\text{(a)–(b): } \frac{d(\text{GBr})}{dt} = k_2 \cdot (\text{GHBr}^\oplus) = k_2 \cdot \frac{k_1}{k_{-1}} \cdot (\text{GH}) \cdot (\text{BrX}); \quad \text{(c): } \frac{d(\text{GBr})}{dt} = k_3(\text{GH}) \cdot (\text{BrX}).$$

Ist die Konzentration des Zwischenproduktes gross, so ergibt sich, dass bei annähernd quantitativer Bindung von BrX in Form des Komplexes GHBr[⊕] eine Erhöhung der Konzentration von GH keine Steigerung der Geschwindigkeit der Reaktion über (a)–(b) bewirken kann, da sich die Komplexkonzentration nicht weiter erhöhen lässt. Unter diesen Bedingungen bewirkt eine Konzentrationserhöhung von GH jedoch auch über den Weg (c) keine Steigerung der Reaktionsgeschwindigkeit, weil BrX grösstenteils komplexgebunden und seine Konzentration also umgekehrt proportional derjenigen von GH ist: Das Produkt (GH) · (BrX) ist deshalb konstant. Ein Nachweis der Komplexbildung ist folglich noch kein Beweis dafür, dass die Reaktion über diese intermediäre Stufe verläuft.

Diese grundsätzliche Schwierigkeit lässt sich bei diesen Bromierungen deshalb überwinden, weil wir die Substitution von G-Salz mit zwei verschiedenen elektrophilen Reagentien durchführen können: Bereits im I. Teil¹⁾ wurde darauf hingewiesen, dass molekulares Brom und unterbromige Säure das gleiche Zwischenprodukt der Halogenierung bilden. Dies ist nur möglich, wenn im ersten Schritt der Reaktion mit molekularem Brom ein Bromid-Ion, im Fall der unterbromigen Säure jedoch ein Hydroxyl-Ion (oder eine Wassermolekel mit H₂OBr[⊕]) abgespalten wird.

Die Beobachtung, dass die Zwischenproduktbildung bei der Reaktion äquimolekularer Mengen Brom und G-Salz nicht quantitativ ist, geht darauf zurück, dass das Bromid-Ion mit freiem Brom unter Bildung des Tribromid-Ions reagiert. Bei Berücksichtigung dieser Tatsache laufen die Br₂- und HOBr-Reaktion mit der gleichen Geschwindigkeit ab. Dies wäre jedoch bei Annahme einer direkten Reaktion zwischen den Edukten schwer zu erklären.

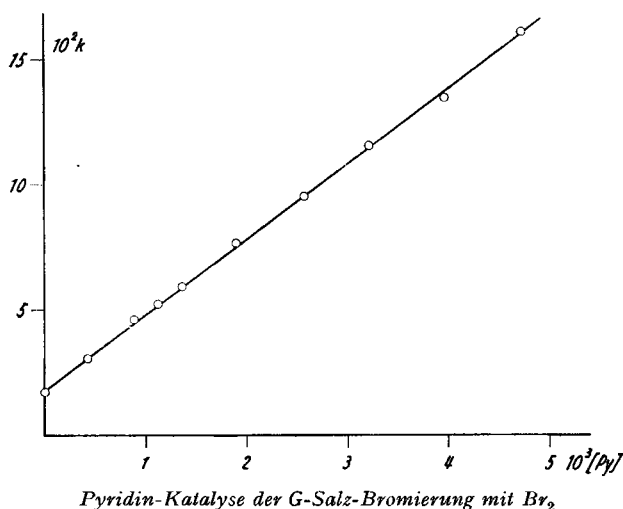
Dem gegenüber liesse sich zwar einwenden, dass bei der Br₂-Reaktion in der Rückreaktion (k₋₁) das Bromid-Ion durch ein Hydroxyl-Ion oder eine Wassermolekel

⁴⁾ P. B. D. DE LA MARE & J. H. RIDD, *Aromatic Substitution*, London 1959, S. 40ff.

unter Bildung von HOBr und G-Salz ersetzt werden könnte; so würde sowohl aus der Reaktion zwischen G-Salz und Br_2 wie derjenigen mit HOBr bald eine einstufige bimolekulare Substitution durch HOBr (oder $\text{H}_2\text{OBr}^{\oplus}$). Diesem Einwand steht aber die Beobachtung entgegen, dass eine pH-Änderung die Kinetik kaum beeinflusst. Auch gewisse charakteristische Isotopeneffektunterschiede zwischen den zwei Bromierungsmitteln, auf welche wir weiter unten eingehen werden, sprechen gegen einen solchen einstufigen Mechanismus.

Die im I. Teil¹⁾ erwähnte Basenkatalyse durch Acetat-Ionen deutet auf eine geschwindigkeitsbestimmende Protonenabspaltung. Wichtiger für die Deutung des Mechanismus sind die Resultate, welche wir für die Basenkatalyse durch Pyridin erhielten. Die Figur zeigt, dass die Bromierung *genau* erster Ordnung in Bezug auf die Pyridinkonzentration ist. Bei einem 60fachen Überschuss an freiem Pyridin gegenüber der Konzentration der Reaktionskomponenten erhielten wir immer noch eine geradlinige Abhängigkeit von der Basenkonzentration. Die Abweichung der Geraden vom Koordinatenursprung hängt von der Basenkatalyse durch Wasser und den Acetatpuffer ab.

Diese Art von Basenkatalyse ist grundsätzlich verschieden von derjenigen, welche wir bei der Kupplung von G-Salz beobachteten³⁾. Dort stellte die nicht-



lineare Abhängigkeit von der Basenkonzentration einen direkten Beweis für die Bildung eines *quasistationären* Zwischenproduktes dar. Bei der Bromierung jedoch schliesst die direkte Proportionalität eine solche Zwischenproduktart aus. Die lineare Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Pyridinkonzentration lässt vermuten, dass die Protonenabspaltung allein die reaktionsgeschwindigkeitsbestimmende Stufe der Reaktion darstellt. Es wäre also ein primärer Isotopeneffekt $k_{\text{H}}/k_{\text{D}} = 6-10$ zu erwarten, wie er bei der Azokupplung von G-Salz erhalten wurde³⁾. Für die Reaktion mit HOBr erhielten wir einen viel kleineren als den theoretisch erwarteten Isotopeneffekt. Er ist unabhängig von der Anfangskonzentration der Edukte und von der Acidität des Mediums (Tab. 1).

Tabelle 1. *Kinetische Isotopeneffekte der Bromierung von G-Salz mit HOBr*
Ionenstärke: 0,25; 20,0° ± 0,05°

(GH) ₀ ^{a)}	(HOBr) ₀ ^{a)}	pH	k _H /k _D ^{b)}
1,25	1,26	3,86	2,12 ± 0,08
1,25	1,20	4,52	2,12 ± 0,08
1,25	2,70	4,52	2,07 ± 0,03
2,50	2,55	4,52	2,07 ± 0,04
5,00	2,56	4,52	2,09 ± 0,01
1,25	1,19	5,23	2,04 ± 0,10

a) mMol · Liter⁻¹
b) Mittelwerte der bei verschiedenen Reaktionszeiten bestimmten Isotopeneffekte (± Standardabweichung)

Für die Reaktion mit molekularem Brom ist der Isotopeneffekt ebenfalls kleiner als erwartet. In diesem Fall ist er aber noch vom Konzentrationsverhältnis der Edukte abhängig; Bromüberschuss verkleinert ihn deutlich. Auch Bromid-Ionen haben einen Einfluss, dann, wenn Brom im Überschuss vorliegt (Tab. 2). Im Fall von Br₂ hat ein Überschuss der Naphtolkomponente praktisch keinen Einfluss auf

Tabelle 2. *Kinetische Isotopeneffekte der Bromierung von G-Salz mit Br₂*
Ionenstärke = 0,25; 20,0° ± 0,05°

(GH) ₀ ^{a)}	(Br ₂) ₀ ^{a)}	pH	k _H /k _D ^{b)}	
			(Br) [⊖] = 0	(Br) [⊖] = 50 ^{a)}
1,25	5,19	4,52	1,48 ± 0,12	1,72 ± 0,15
1,25	5,23	4,52		
1,25	2,56	4,52	1,86 ± 0,10	
1,25	1,24	4,53	2,19 ± 0,15	
2,50	2,60	4,52	2,04 ± 0,04	2,34 ± 0,04
5,00	2,60	4,52	2,28 ± 0,13	
5,00	1,36	4,52	2,32 ± 0,07	
5,00	1,35	4,52		
1,25	1,25	3,85	1,99 ± 0,09	

a) Konzentrationen in mMol · Liter⁻¹
b) ± Standardabweichung

die Reaktionsgeschwindigkeit, vorausgesetzt, dass wir die unvollständige Zwischenproduktbildung berücksichtigen. Bei einem zweifachen Überschuss von Br₂ wird die Geschwindigkeit hingegen um etwa 30% gesteigert. Das Halogen katalysiert also die Reaktion. Da bei Bromüberschuss auch der Isotopeneffekt kleiner wird, kann man annehmen, dass die geschwindigkeitsbestimmende Stufe, die Protonenabspaltung, beeinflusst wird. Dieser Schluss wird durch die Wirkung von Pyridin als Katalysator der Protonenabspaltung bestätigt. In Anwesenheit eines Millimols Pyridin pro Liter wird die Reaktionsgeschwindigkeit der normalen und der deuterierten Verbindung erhöht; der Isotopeneffekt wird jedoch wesentlich kleiner ($k_H/k_D = 1,22$

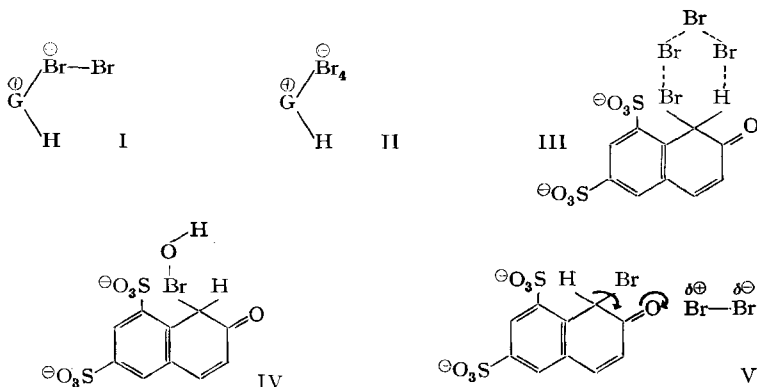
mit HOBr und 1,31 bis 1,36 für Br₂)⁵⁾. Eine Abnahme des Isotopeneffektes durch Steigerung der Elektronendonatoreigenschaften des Protonenakzeptors wurde schon öfters beobachtet. Es handelt sich um ein Beispiel für die SWAIN-THORNTON-Regel⁶⁾ bzw. die damit zusammenhängende Hypothese von WESTHEIMER⁷⁾.

Es erscheint uns jedoch unmöglich, dass die Brommolekel als Protonenakzeptor wirken kann. Abgesehen davon, dass dies im Widerspruch zu allgemeinen chemischen Erfahrung stehen würde, kann ein solches Verhalten deshalb ausgeschlossen werden, weil Zugabe von Bromid-Ionen zu einem Reaktionsgemisch mit Br₂ im Überschuss keine weitere Abnahme, sondern eine Zunahme des Isotopeneffektes bewirkt, obwohl Br₃[⊖] ohne Zweifel der bessere Protonenakzeptor als Br₂ ist.

Wir sind der Auffassung, dass bei Bromüberschuss ein Konkurrenzmechanismus mit einem anderen Zwischenprodukt angenommen werden muss. Das normale Zwischenprodukt der Halogenierung von G-Salz enthält wie erwähnt nur ein Bromatom. Seine Entstehung erfordert die Bildung einer Brom-Kohlenstoff- und die Spaltung einer Brom-Brom-Bindung. Es lässt sich aber nicht sagen, ob dies in einer simultanen oder in einer zweistufigen Reaktion erfolgt.

† Arbeiten anderer Autoren lassen bei solchen Reaktionen auf einen zweistufigen Mechanismus schliessen. So haben ROBERTSON, DE LA MARE & JOHNSTON⁸⁾ in Eisessig als Lösungsmittel kinetische Ordnungen erhalten, welche mit der Bildung eines Zwischenproduktes ArH.Br_n (n = 1, 2 und sogar 4) übereinstimmen. Wir können in unserem Fall annehmen, dass Verbindung I ein metastabiles Zwischenprodukt der Halogenierung darstellt. Ist kein überschüssiges Brom vorhanden, so spaltet I sofort unter Bildung des normalen stabilen Zwischenproduktes ein Bromid-Ion ab. Freie Brommolekeln könnten aber mit I unter Bildung eines weiteren Zwischenproduktes II reagieren, welches eine schnellere Protonenabspaltung unter Bildung des cyclischen Übergangszustandes III erleiden könnte.

Die Frage, ob bei der Reaktion mit unterbromiger Säure in untergeordnetem Masse neben der Reaktionsfolge (1)-(2) aus der Vorstufe IV des normalen Zwischenproduktes durch einen Vielzentrenmechanismus (intramolekulare Basenkatalyse,



⁵⁾ W. HÄUSERMANN, Diplomarbeit ETH, Zürich 1962.

⁶⁾ C. G. SWAIN & E. R. THORNTON, Tetrahedron Letters No. 6, 211 (1961).

⁷⁾ F. H. WESTHEIMER, Chem. Rev. 67, 265 (1961).

⁸⁾ P. W. ROBERTSON, P. B. D. DE LA MARE & T. W. G. JOHNSTON, J. chem. Soc. 1943, 276.

eventuell mit Hilfe einer Solvatwassermolekel) direkt das Substitutionsprodukt entstehen kann, möchten wir vorläufig offen lassen⁹⁾. Eine Konkurrenzreaktion über IV würde sich neben (1)–(2) nicht durch die bei Br₂-Überschuss beobachteten Unregelmässigkeiten in der Gesamtkinetik und den Isotopeneffekten bemerkbar machen.

Es ist als Alternative auch denkbar, dass überschüssiges Brom als LEWIS-Säure den Sauerstoff der Carbonylgruppe angreifen und so die Protonenabspaltung nach V erleichtern würde.

Wir möchten aber festhalten, dass wir diese Mechanismen der Wirkung von überschüssigem Brom nicht als die allein möglichen betrachten. Wichtig ist jedoch die Tatsache, dass eine Isotopeneffektabnahme nur mit Br₂, nicht aber mit HOBr-Überschuss beobachtet werden kann. Dies erhärtet unsern Schluss, dass der stabile Komplex aus G-Salz und Bromierungsmittel die Rolle eines Zwischenproduktes der normalen Substitution spielt.

Dass das stöchiometrische Konzentrationsverhältnis G-Salz : Bromierungsmittel sich nur mit Br₂, nicht aber mit HOBr auf den Mechanismus auswirkt, ergibt sich auch aus den Aktivierungs-Energien und -Entropien, die wir aus kinetischen Daten bei 20°, 30° und 40° ermittelten: Es zeigt sich, dass Aktivierungs-Energie und -Entropie bei HOBr-Bromierungen unabhängig vom Konzentrationsverhältnis sind, während bei den Reaktionen mit Br₂ die Versuche mit G-Salz-Überschuss eine etwas kleinere Aktivierungsenergie und stärker negative Werte für ΔS^\ddagger aufweisen (Tab. 3).

Tabelle 3. Aktivierungs-Energien und -Entropien von G-Salz-Bromierungen^{a)}

(G-Salz) ₀ ^{b)}	(Br ₂) ₀ ^{b)}	(HOBr) ^{b)}	E_a (kcal · Mol ⁻¹)	ΔS^\ddagger (cal · grad ⁻¹ · Mol ⁻¹)
2,0	1,0	—	11,8 ± 0,2	-44,7 ± 0,6
2,0	2,0	—	12,6 ± 0,2	-41,9 ± 0,6
2,0	—	1,0	12,7 ± 0,2	-41,8 ± 0,4
2,0	—	2,0	12,5 ± 0,2	-42,4 ± 0,4

a) nach kinetischen Daten bei 20°, 30° und 40° (vgl. exp. Teil, Tab. 8)
 b) Konzentrationen in mMol · Liter⁻¹

An sich wären Versuche mit Br₂-Überschuss für die thermodynamische Diskussion des Mechanismus wesentlich. Die Bestimmung von Aktivierungs-Energie und -Entropie verlangt aber sehr genaue kinetische Daten, die bei dieser Reaktion nur nach der spektroskopischen Methode erhältlich sind. Andererseits versagt diese Methode bei Ansätzen mit Überschuss an Bromierungsmittel (Störung durch Überlagerung der Spektren von Mehrfachbromierungsprodukten). Deshalb mussten wir auf solche Versuche verzichten.

Wir möchten ausdrücklich darauf hinweisen, dass weitgehende mechanistische Schlüsse aus den Daten von Tab. 3 (z. B. Differenzierung der Reaktionswege über I, II, III oder V) unseres Erachtens unmöglich sind, da E_a und ΔS^\ddagger als Parameter nicht nur die thermodynamischen Grössen des geschwindigkeitsbestimmenden

⁹⁾ Über ähnliche durch Solvatwasser katalysierte intramolekulare Protonübertragungen vgl. O. A. STAMM & HCH. ZOLLINGER, *Helv.* 40, 1955 (1957).

Tabelle 4. *Basenkatalyse durch Pyridin*

G-Salz	2,5 mMol · Liter ⁻¹	Natriumacetat	50,0 mMol · Liter ⁻¹
Essigsäure	50,0 mMol · Liter ⁻¹	Natriumperchlorat	192,5 mMol · Liter ⁻¹
20,0° ± 0,05°			

Konz. in mMol · Liter ⁻¹			pH	Zeit in Min.	10 ² · k Min. ⁻¹
(Br ₂) ₀	(Py) _{tot} ^{a)}	(Py) ^{b)}			
2,70	0	0	4,57	5	1,70
				10	1,72
2,71	4	0,42	4,57	5	3,04
				10	3,04
2,77	8	0,88	4,59	5	4,70
				10	4,53
2,71	10	1,12	4,60	5	5,20
				10	5,24
2,70	12	1,36	4,61	5	5,85
				10	5,98
2,78	16	1,90	4,63	5	7,68
				10	7,68
2,72	20	2,58	4,67	5	9,47
				10	9,55
2,71	24	3,22	4,69	5	11,70
				10	11,40
2,70	28	3,98	4,72	5	13,60
				10	13,30
2,78	32	4,74	4,74	5	16,40
				10	15,70

a) Summe von (Py) + (PyH[⊕])
b) Konzentration der Pyridinbase, berechnet aus der Gleichung $pK_a = pH + \log(PyH^{\oplus})/(Py) = 5,50$ (vgl. HCH. ZOLLINGER, *Helv.* 38, 1612 (1955))

Schritts, sondern auch den Temperatureinfluss auf die Lage der vorgelagerten Gleichgewichte enthalten.

Ausserdem wurde für die Berechnung der Geschwindigkeitskonstanten 2. Ordnung angenommen, dass nur H₂O-Molekeln als Protonenakzeptoren dienen. Bei 20° werden jedoch rund 20% der abgespaltenen Protonen unter den Konzentrationsverhältnissen dieser Versuche durch die Pufferbase (Acetat-Ion) gebunden. Sollte bei höheren Temperaturen ein wesentlich grösserer Anteil der Protonen von Acetat-Ionen aufgenommen werden, würde sich dies in E_a und/oder ΔS^\ddagger bemerkbar machen.

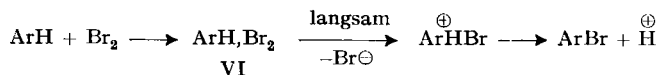
Aus diesen Gründen können wir auch die absolute Grösse von E_a und ΔS^\ddagger nicht sicher interpretieren. Wichtig ist hingegen, dass Aktivierungs-Energie und -Entropie nur bei der HOBr-Reaktion konzentrationsunabhängig sind. Die Veränderung dieser Parameter bei der Bromierung mit molekularem Brom dagegen bestätigt unsere Hypothese, dass mit diesem Halogenierungsmittel ein vom Reaktionskomponentenverhältnis abhängiger Konkurrenzvorgang abläuft.

Tabelle 5. *Kinetische Messungen mit HOBr zur Bestimmung des Isotopeneffektes*
Ionenstärke: 0,25; 20,0° ± 0,05°

(GH) ₀ bzw. (GD) ₀ ^{a)}	(HOBr) ₀ ^{a)} für GH bzw. GD		pH	Zeit in Min.	k _H · 10 ²	k _D · 10 ²	k _H /k _D
1,25	2,70	2,57	4,52	10	2,63	1,27	2,07
				20	2,90	1,38	2,10
				30	3,13	1,50	2,09
				40	3,36	1,64	2,05
2,50	2,55	2,55	4,52	10	1,77	0,87	2,03
				20	1,78	0,84	2,12
				30	1,76	0,87	2,03
				40	1,75	0,83	2,11
5,00	2,56	2,55	4,52	10	1,77	0,85	2,08
				20	1,78	0,85	2,09
				30	1,76	0,84	2,09
				40	1,70	0,81	2,10
1,25	1,26	1,26	3,86	10	1,72	0,81	2,12
				20	1,65	0,83	1,99
				30	1,63	0,77	2,12
				40	1,72	0,78	2,20
1,25	1,23	1,17	4,52	10	1,86	0,85	2,19
				20	1,77	0,89	1,99
				30	1,74	0,82	2,12
				40	1,71	0,77	2,22
1,25	1,19	1,19	5,23	10	1,75	0,83	2,11
				20	1,69	0,88	1,92
				30	1,81	0,84	2,15
				40	1,61	0,80	2,01

a) Konzentrationen in mMol · Liter⁻¹

ROBERTSON¹⁰⁾ hat einige Bromierungen entdeckt, bei denen die Spaltung der Brom-Brom-Bindung des primären Additionskomplexes VI die geschwindigkeitsbestimmende Stufe der Reaktion ist:



Ein solcher Mechanismus ist in unserem Fall ausgeschlossen, weil er keine lineare Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Basenkonzentration zulässt.

Aus dem gleichen Grunde kann auch der Mechanismus nach NAGAKURA¹¹⁾ und R. D. BROWN¹²⁾ bei unserer Bromierung keine Bedeutung haben: Die genannten Autoren postulieren als geschwindigkeitsbestimmende Stufe elektrophiler aromati-

¹⁰⁾ B. E. SWEDLUND & P. W. ROBERTSON, J. chem. Soc. 1947, 630.

¹¹⁾ S. NAGAKURA & J. TANAKA, J. chem. Physics 22, 563 (1954).

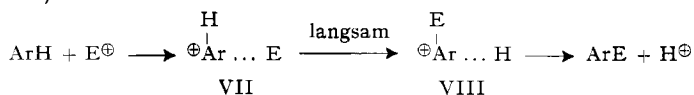
¹²⁾ R. D. BROWN, J. chem. Soc. 1959, 2224.

Tabelle 6. *Kinetische Messungen mit Br₂ zur Bestimmung des Isotopeneffektes*
Ionenstärke: 0,25; 20,0° ± 0,05°

Versuchsreihe	(GH) ₀ bzw. (GD) ₀ ^{a)}	(Br ₂) ₀ ^{a)} für GH bzw. GD		pH	Zeit in Min.	k _H ·10 ²	k _D ·10 ²	k _H /k _D
I	1,25	5,12	5,24	4,52	10	2,60	1,84	1,41
					20	2,59	1,74	1,45
					30	2,74	1,93	1,42
					40	3,00	1,83	1,64
II	1,25	2,56	2,56	4,52	5	2,30	1,15	2,00
					10	2,23	1,15	1,94
					20	2,23	1,26	1,77
					30	2,23	1,24	1,80
III	1,25	1,25	1,23	4,53	10	2,23	0,96	2,32
					15	1,99	0,95	2,10
					20	2,02	0,88	2,29
					30	1,96	0,86	2,28
IV	1,25	1,25	1,23	4,53	40	1,90	0,97	1,96
					5	1,59	0,78	2,04
					10	1,68	0,83	2,02
					20	1,68	0,84	2,00
V	2,50	2,60	2,60	4,52	30	1,75	0,87	2,01
					40	1,73	0,82	2,11
					10	1,72	0,71	2,42
					20	1,72	0,83	2,07
VI	5,00	2,60	2,59	4,52	30	1,88	0,83	2,27
					40	1,88	0,79	2,38
					10	1,61	0,67	2,40
					20	1,68	0,71	2,36
VII	5,00	1,36	1,35	4,52	30	1,69	0,76	2,22
					40	1,72	0,75	2,29
					5	1,16	0,60	1,94
					10	1,43	0,77	1,86
VIII	1,25	1,26	1,26	3,85	20	1,54	0,77	2,00
					30	1,56	0,76	2,06
					40	1,60	0,77	2,08
					5	1,16	0,60	1,94

^{a)} Konzentrationen in mMol · Liter⁻¹

scher Substitutionen die Umwandlung eines ersten in einen zweiten π -Komplex (VII bzw. VIII):



Auf die Frage der Rolle von π -Komplexen in unserer Bromierung werden wir im III. Teil dieser Reihe¹³⁾ in anderem Zusammenhang eingehen.

¹³⁾ M. CHRISTEN, W. KOCH, W. SIMON & HCH. ZOLLINGER, *Helv.* 45, 2077 (1962).

Tabelle 7. Kinetische Messungen mit Br_2 unter Br^\ominus -Zugabe zur Bestimmung des IsotopeneffektesIonenstärke: 0,25; $20,0^\circ \pm 0,05^\circ$

Versuchsreihe	$(GH)_0$ bzw. $(GD)_0^a$	$(Br^\ominus)^a$	$(Br_2)_0^a$ für GH bzw. GD		pH	Zeit in Min.	$k_H \cdot 10^2$	$k_D \cdot 10^2$	k_H/k_D
VI	1,25	50	5,21	5,25	4,52	10	2,23	1,44	1,55
						20	2,35	1,40	1,68
						30	2,51	1,44	1,74
						40	2,77	1,45	1,91
VII	5,00	50	1,34	1,36	4,52	10	1,57	0,67	2,34
						20	1,64	0,69	2,38
						30	1,71	0,75	2,28
						40	1,80	0,76	2,37

a) Konzentrationen in mMol · Liter⁻¹

Tabelle 8. Kinetische Messungen mit $HOBr$ und Br_2 unter Pyridinzugabe zur Bestimmung des IsotopeneffektesIonenstärke: 0,25; $20,0^\circ \pm 0,05^\circ$

$(GH)_0^a$ bzw. $(GD)_0^a$	$(Br_2)_0^a$ für GH bzw. GD		$(HOBr)_0^a$ für GH bzw. GD		pH	Zeit in Min.	$k_H \cdot 10^2$	$k_D \cdot 10^2$	k_H/k_D
1,25			1,24	1,24	4,64	5	5,86	4,73	1,24
						10	5,53	4,71	1,18
						20	4,93	3,85	1,28
						30	4,40	3,70	1,19
						40	3,97	3,25	1,22
1,25			1,20	1,20	5,30	5	4,60	3,63	1,27
						10	4,36	3,56	1,23
						15	3,96	3,23	1,23
1,25	1,20	1,20			4,65	5	8,30	6,44	1,29
						10	8,40	6,24	1,34
						15	8,30	6,30	1,32
						20	8,49	6,58	1,29
1,25	1,20	1,21			5,32	5	6,34	4,77	1,33
						10	6,42	4,80	1,34
						15	6,42	4,62	1,39
						20	6,48	4,61	1,40

a) Konzentrationen in mMol · Liter⁻¹

Im III. Teil werden wir auch die Gründe für die Beständigkeit des Zwischenproduktes der Bromierung von G-Salz diskutieren. Die Protonenabspaltung erfolgt im besprochenen Fall in einer langsamen Stufe mit einer Halbwertszeit von annähernd einer Stunde, während sie bei den meisten aromatischen Substitutionen sehr schnell und nicht reaktionsgeschwindigkeitsbestimmend ist. Die Azokupplung von G-Salz besitzt nur deshalb eine geschwindigkeitsbestimmende Protonenabspaltung,

weil dort ein quasistationäres Zwischenprodukt gebildet wird. Im nächsten Teil werden wir auch auf die Gründe für Abweichung des Isotopeneffektes vom theoretisch erwarteten Wert eingehen.

Experimenteller Teil

1. *Verwendete Verbindungen.* – 1-Deutero-2-naphthol-6,8-disulfosäure. Hergestellt nach KOLLER & ZOLLINGER¹⁴⁾. Gehalt 76% ($M' = 400$).

Alle andern Verbindungen entsprechen den Angaben des exp. Teils der vorangehenden Mitteilung¹⁾.

2. *Kinetische Messungen.* – a) *Titrimetrische Messungen.* Vgl. ausführliche Beschreibung im exp. Teil der I. Mitteilung¹⁾.

Tabelle 9. *Aktivierungsenergie und Aktivierungsentropie aus den bei 20°, 30° und 40° gemessenen Geschwindigkeitskonstanten der Bromierung von G-Salz mit Br₂ und HOBr*
Ionenstärke: 0,025

GH: Br ₂	Nr.	°C	$k_I^{a)}$ · 10 ²	$k_{II}^{b)}$ · 10 ⁶	$E_a^{b)}$	ΔS^\ddagger
2:1	2	20	1,45	4,36	11,8	-44,6
	7	30	2,93	8,78		-44,6
	9	40	5,39	16,16		-44,8
1:1	3	20	1,38	4,12	12,6	-41,9
	8	30	3,00	8,98		-41,8
	10	40	5,58	16,70		-42,0
GH: HOBr						
2:1	16	20	1,34	4,01	12,7	-41,8
	14	30	2,77	8,29		-41,8
	12	40	5,44	16,30		-41,8
1:1	15	20	1,40	4,19	12,5	-42,4
	13	30	2,78	8,34		-42,5
	11	40	5,60	16,78		-42,5
<p>a) Geschwindigkeitskonstante 1. Ordnung in min⁻¹ b) Geschwindigkeitskonstante 2. Ordnung unter Berücksichtigung der konstanten Konzentration des Wassers als Base</p> $k_{II} = k_I \cdot \frac{1}{60 \cdot 55,6} \text{ Liter} \cdot \text{Mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ <p>c) Aktivierungsenergie (in kcal·Mol⁻¹) aus dem Regressionskoeffizienten der Geschwindigkeitskonstanten bei 20°, 30° und 40° (vgl. A. LINDER, Statistische Methoden, 3. Auflage, Basel 1960, S. 147)</p>						

b) *Spektrophotometrische Messungen.* Die Aufnahme der Spektren erfolgte auf einem Spektral photometer CARY, Modell 11, in thermostatierten 1-cm-Quarzküvetten. Die Messungen wurden gegenüber denen des I. Teils¹⁾ insofern vereinfacht, als die ganze Reaktion mit einer einzigen Küvettenfüllung verfolgt wurde¹⁵⁾. Nach dem Mischen der zwei vorthermostatierten Reaktionskomponenten wurde die Küvette sofort gefüllt und vor der ersten Messung weitere zehn Min. im thermostatierten Küvettenkasten gelassen. Sodann erfolgten in bestimmten Zeitabständen Absorptionsmessungen bei 300 μ . Der Küvettenkasten wurde erst nach beendeter Reaktion wieder geöffnet.

¹⁴⁾ J. E. KOLLER & HCH. ZOLLINGER, *Helv.* 39, 1610 (1956).

¹⁵⁾ J. A. SABOZ, Diplomarbeit ETH, Zürich 1962.

Die Resultate wurden nach der gleichen Methode wie im I. Teil¹⁾ ausgewertet.

Die Herstellung der Lösungen erfolgte wie bei den titrimetrischen Messungen. Die Ionenstärke betrug bei allen spektrophotometrischen Versuchen 0,025.

3. *Resultate*: s. Tab. 4–9.

Mit Hilfe von *t*-Tests lässt sich zeigen, dass zwischen den Versuchsreihen I und II, II und III, III und IV sowie I und VI, nicht jedoch zwischen V und VII, ein statistisch signifikanter Unterschied der Isotopeneffekte (k_H/k_D) gesichert ist¹⁶⁾.

SUMMARY

1) The bromination of the disodium salt of 2-naphthol-6,8-disulphonic acid (G-salt) with hypobromous acid in aqueous buffer solutions has a hydrogen isotope effect ($k_H/k_D = 2.08 \pm 0.10$) which is independent of the reactant concentrations.

2) However, the isotope effect of bromination with molecular bromine increases with the ratio of concentrations ($k_H/k_D = 1.48$ to 2.34). In runs with excess of bromine the isotope effect is decreased by added bromide ions.

3) The activation energy and entropy of the Br_2 reaction (but not of the HOBr reaction) is dependent on the ratio of reactants.

4) The reactions are catalysed by pyridine, with an exact linear dependence of the rate on pyridine base concentration.

5) All kinetic data of this and the preceding paper are explainable with a two-step mechanism in which a stable intermediate (identical for HOBr and Br_2 brominations) is formed rapidly. This intermediate rearranges with loss of the hydrogen ion in 1-position to the 1-bromo-2-naphtholate-6,8-disulphonic acid anion.

Technisch-chemisches Laboratorium
Eidg. Technische Hochschule, Zürich

¹⁶⁾ Vgl. Diss. M. CHRISTEN²⁾, S. 88.

246. Bromierung von 2-Naphtol-6,8-disulfosäure: III. Untersuchungen über die Struktur des Zwischenproduktes und die Stereochemie der elektrophilen Substitution¹⁾

von M. Christen, W. Koch, W. Simon und Hch. Zollinger

(24. VIII. 62)

In den vorangegangenen Mitteilungen^{1) 2)} über die Bromierung von 2-Naphtol-6,8-disulfosäure («G-Salz») hatten wir die Kinetik, die Isotopeneffekte und den Mechanismus dieser elektrophilen aromatischen Substitution beschrieben, die über ein Zwischenprodukt verläuft. Da sich bei dieser Reaktion das Zwischenprodukt rasch bildet und langsam in das Substitutionsprodukt übergeht, ergibt sich hier die Möglichkeit, die Struktur des Zwischenproduktes eingehend zu untersuchen.

Wir berichten im folgenden über Elementarzusammensetzung und Kernresonanzspektren des Zwischenproduktes sowie über die Reaktion von G-Salz mit Jod, woraus

¹⁾ II. Teil: M. CHRISTEN & HCH. ZOLLINGER, *Helv.* 45, 2066 (1962).

²⁾ I. Teil: M. CHRISTEN & HCH. ZOLLINGER, *Helv.* 45, 2057 (1962).