

BIBLIOGRAPHIE

- [1] R. F. HUDSON, «Organic Reaction Mechanisms», Chemical Society Special Publication 79, 93 (1965).
- [2] B. MILLER, Topics in Phosphorus Chemistry 2, 133 (1965).
- [3] J. J. BOROWITZ & R. VIRKHAUS, J. Amer. chem. Soc. 85, 2183 (1963).
- [4] P. A. CHOPARD, R. F. HUDSON & G. KLOPMAN, J. chem. Soc. 1965, 1379.
- [5] J. J. BOROWITZ & L. I. GROSSMAN, Tetrahedron Letters 11, 471 (1962); H. HOFFMANN & H. J. DIEHR, *ibid.* 13, 583 (1962).
- [6a] P. A. CHOPARD, V. M. CLARK, R. F. HUDSON & A. J. KIRBY, Tetrahedron 21, 1960 (1965).
- [6b] F. HAMPSON & S. TRIPPET, J. chem. Soc., 1965, 5129.
- [7] M. J. S. DEWAR, «Electronic Theory of Organic Chemistry», Clarendon, Oxford 1949, p. 72.
- [8] P. D. BARTLETT & E. N. TRACHTENBERG, J. Amer. chem. Soc. 80, 5808 (1958).
- [9] P. A. CHOPARD & G. SALVADORI, Gazz. chim. ital. 93, 668 (1963).
- [10] F. RAMIREZ, N. B. DESAI & N. MCKELVIE, J. Amer. chem. Soc. 84, 1745 (1962).
- [11] D. W. GRISLEY JR., J. C. ALM & C. N. MATTHEWS, Tetrahedron 21, 5 (1965).
- [12] L. ROUDIER, C. r. hebdom. Séances Acad. Sci. 245, 2296 (1957).
- [13] C. K. INGOLD, «Structure and Mechanism in Organic Chemistry», Cornell University Press, Ithaca, N.Y. 1953, p. 338 ff.
- [14] A. J. BURN & J. I. G. CADOGAN, J. chem. Soc., 1963, 5788.
- [15] H. HOFFMANN & H. J. DIEHR, Angew. Chem. 76, 944 (1964).
- [16] G. AKSNES & D. AKSNES, Acta chem. scand. 18, 38 (1964).
- [17] R. F. HUDSON, «Structure and Mechanism in Organo-Phosphorus Chemistry», Academic Press, London 1965, Chapters 6 and 9.
- [18] A. COLLET, Bull. Soc. chim. France [3] 17, 510 (1897).
- [19] W. A. JACOBS & M. HEIDELBERGER, J. biol. Chemistry 21, 459 (1915).
- [20] J. CASON & W. N. BAXTER, J. org. Chemistry 23, 1302 (1958).

16. Katalytische Effekte bei der nukleophilen aromatischen Substitution in Benzol

3. Mitteilung über nukleophile aromatische Substitutionsreaktionen¹⁾

von C. Bernasconi und Hch. Zollinger

(29. IX. 65)

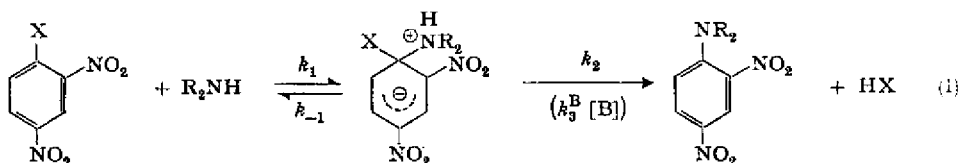
1. Einleitung. – Bei Durchsicht der neueren Literatur über kinetische Untersuchungen der aromatischen nukleophilen Substitution fällt eine zunehmende Verlagerung des Interesses von wässrigen oder alkoholischen zu unpolaren, aprotischen Lösungsmitteln auf [1–8]. Dies liegt hauptsächlich daran, dass in unpolaren Lösungsmitteln katalytische Effekte mancherlei Art auftreten können, die ein tieferes Verständnis des Reaktionsmechanismus eröffnen, jedoch in polaren, protischen Lösungsmitteln nicht zu beobachten sind.

In dieser Arbeit berichten wir über die Kinetik der Reaktion von Piperidin mit 2,4-Dinitrofluor- und 2,4-Dinitrochlorbenzol in Benzol²⁾; in einer späteren Mitteilung werden wir uns mit der Reaktion von *p*-Anisidin mit den beiden gleichen Substraten befassen.

¹⁾ 2. Mitteilung: G. EIGENMANN & HCH. ZOLLINGER, Helv. 48, 1795 (1965).

²⁾ Vgl. vorläufige Mitteilung C. BERNASCONI & HCH. ZOLLINGER, Tetrahedron Letters 16, 1083 (1965).

2. Der Mechanismus in polaren, protischen Lösungsmitteln. – Es ist in erster Linie das Verdienst von BUNNETT [9–12] gezeigt zu haben, dass die aromatische nukleophile Substitution durchwegs nach einem Zwei- oder Mehrschritt-Mechanismus verläuft. In Gleichung (1) ist dieser Mechanismus am Beispiel der Reaktion eines



1-substituierten 2,4-Dinitrobenzols mit einem sekundären Amin dargestellt. Nach dem Stationaritätsprinzip von BODENSTEIN [13] ergibt sich die Gleichung (2) für die Gesamtreaktion:

$$v = k [\text{ArX}][\text{R}_2\text{NH}] = \frac{k_1 k_2}{k_{-1} + k_2} \cdot [\text{ArX}][\text{R}_2\text{NH}]. \quad (2)$$

Ist $k_2 \gg k_{-1}$, so wird die (gemessene) Gesamtgeschwindigkeitskonstante k mit k_1 identisch (Fall A), während für $k_2 \ll k_{-1}$ die Konstante k durch den Ausdruck $k = k_1 k_2 / k_{-1}$ gegeben ist (Fall B).

Solange die 2. Stufe (k_2) nicht viel rascher als die Rückreaktion der 1. Stufe (k_{-1}) ist, lässt sich die Reaktion beschleunigen, wenn man einen Katalysator B findet, für welchen das Produkt $k_3^B [\text{B}]$ mindestens in der gleichen Grössenordnung wie k_2 liegt oder grösser ist. Der Ausdruck für die Geschwindigkeitskonstante erweitert sich dann zu

$$k = \frac{k_1 k_2 + k_1 k_3^B [\text{B}]}{k_{-1} + k_2 + k_3^B [\text{B}]} \quad (3)$$

bzw. – bei Anwesenheit von mehreren Katalysatoren – zu

$$k = \frac{k_1 k_2 + k_1 \sum_i k_3^{B_i} [\text{B}_i]}{k_{-1} + k_2 + \sum_i k_3^{B_i} [\text{B}_i]}. \quad (4)$$

Ist $\sum k_3^{B_i} [\text{B}_i] \ll k_{-1}$, so hängt k praktisch linear von den einzelnen $[\text{B}_i]$ ab (Fall B):

$$k \approx k_1 \frac{k_2}{k_{-1}} + k_1 \sum_i \frac{k_3^{B_i}}{k_{-1}} [\text{B}_i]. \quad (5)$$

Ist für einen Katalysator $k_3^{B_i} [\text{B}_i] \approx k_{-1}$, so nähert sich k bei zunehmender $[\text{B}_i]$ asymptotisch dem Grenzwert k_1 . Dies nennen wir im folgenden den Fall C (vgl. Kurve C. Fig.)

Aus der Natur der den Konstanten k_2 und k_3^B entsprechenden Reaktionsstufen, d. h. der Ablösung eines Protons und einer mehr oder weniger basischen Abgangsgruppe X^\ominus , ist *a priori* einerseits für die Protonübertragung eine Katalyse durch eine Base, andererseits durch eine Säure als Akzeptor für X^\ominus denkbar. Dabei kann man erwarten, dass die Basenkatalyse in protischen Lösungsmitteln überwiegt. Tatsächlich konnte bisher in wässrigen und alkoholischen Lösungsmitteln nur eine Katalyse durch allgemeine Basen festgestellt werden [10–12] [14].

3. Der Mechanismus in unpolaren, aprotischen Lösungsmitteln. – Auf die beim Übergang von einem stark polaren zu einem schwach polaren Lösungsmittel zu erwartenden Veränderungen der einzelnen Konstanten k_1 , k_{-1} , k_2 und k_3^B sind wir an

anderer Stelle [15] ausführlicher eingegangen. Aus jenen Überlegungen geht u. a. hervor, dass der für das Auftreten einer Katalyse irgendwelcher Art verantwortliche Quotient k_2/k_{-1} namentlich in Kohlenwasserstoffen gegenüber polaren, protischen Lösungsmitteln stark abnehmen und deshalb die Katalysierbarkeit sowohl durch Basen wie eventuell durch Säuren zunehmen sollte.

Diesem Vorteil der grösseren Katalysierbarkeit steht als Nachteil eine gewisse Schwierigkeit gegenüber, den Begriff «Katalyse» zu definieren und abzugrenzen gegen Mediumseffekte, die von der Erhöhung der Polarität (insbesondere der Veränderung des Makro- und Mikrodielektrikums) oder von spezifischen Solvationseffekten durch zugesetzte «Katalysatoren» herrühren. Wir wollen dann von einer eigentlichen Katalyse sprechen, wenn erstens die Zunahme der Reaktionsgeschwindigkeit wesentlich grösser ist, als auf Grund der durch den Katalysator erhöhten Dielektrizitätskonstanten (DK) des Lösungsmittels erwartet werden kann. In Ermangelung geeigneter Daten über die uns interessierenden Reaktionen wollen wir die von SUHR [2] untersuchte Reaktion von 4-Nitrofluorbenzol mit Piperidin als grobes Modell für die zu erwartende DK-Abhängigkeit wählen³⁾, jedoch berücksichtigen, dass unsere Reaktionen wegen der durch die *ortho*-Nitrogruppe bewirkte «built-in solvation» [16] eine geringere Abhängigkeit von der DK aufweisen dürfte.

Als zweite Bedingung muss sich der Einfluss der Katalysatorkonzentration auf die Konstante k allein mittels des Ausdrucks (4) beschreiben lassen; müssen jedoch zur Wiedergabe experimenteller Befunde einzelne Teilkonstanten geändert werden, so werden wir von einem spezifischen Solvationseffekt sprechen.

4. Die Reaktionen von 2,4-Dinitrofluor- und 2,4-Dinitrochlorbenzol mit Piperidin in Benzol. – PIETRA und FAVA [4] haben gefunden, dass die Geschwindigkeitskonstante 2. Ordnung der Reaktion von 2,4-Dinitrofluorbenzol (DNFB) mit Piperidin (Pip) der Gleichung (6) gehorcht, also den

$$k = k_0 + k_{\text{Pip}} [\text{Pip}] \quad (6)$$

Fall *B* darstellt. Dabei entspricht $k_0 = k_1 k_2 / k_{-1} = 0,50 \text{ l} \cdot \text{Mol}^{-1} \text{s}^{-1}$ der unkatalysierten, $k_{\text{Pip}} = k_1 k_3 / k_{-1} = 615 \text{ l}^2 \cdot \text{Mol}^{-2} \text{s}^{-1}$ der durch Piperidin katalysierten Reaktion⁴⁾. Die Interpretation dieses ausserordentlich starken Effektes als Basenkatalyse⁵⁾ drängt sich aus Analogie zu entsprechenden Versuchen in protischen Lösungsmitteln auf, wenn auch ein direkter Nachweis durch den Test für allgemeine Basenkatalyse nicht durchgeführt werden kann.

Angesichts der Schwierigkeit für das Fluor, als Ion in das schlecht solvatisierende Lösungsmittel auszutreten, haben die obgenannten Autoren den beschleunigenden Einfluss des Piperidins jedoch als elektrophile Katalyse interpretiert. Als Stützen für diese Hypothese führten sie an, dass ein Zusatz von 0,00 Mol./l Methanol die Reaktion bei kleinen Piperidinkonzentrationen durch elektrophile Katalyse stark beschleunigt⁶⁾,

³⁾ Ob der von SUHR [2] gefundenen, relativ einfachen Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten derartiger Reaktionen von der Makro-DK eine allgemeine Bedeutung zukommt, möchten wir allerdings auf Grund neuerer Erkenntnisse mancher Autoren nicht unbedingt behagen.

⁴⁾ Die Messungen von PIETRA und FAVA [4] wurden von uns mit guter Übereinstimmung reproduziert. Die angegebenen Zahlen basieren auf unseren eigenen Messungen.

⁵⁾ Dass es sich um eine «Katalyse» und nicht um einen Mediumseffekt handelt, werden wir weiter unten zeigen.

⁶⁾ Bei Piperidinkonzentrationen über $5 \cdot 10^{-2} \text{ Mol./l}$ verzögert derselbe Methanolzusatz die Reaktion.

ein tertiäres Amin (Triäthylamin) dagegen keinen messbaren Einfluss auf die Geschwindigkeit hat und bei Verwendung von N-D-Piperidin kein kinetischer Wasserstoffisotopeneffekt auftritt.

Der Wunsch nach einem tieferen Verständnis für die Mechanismen der Piperidin- und Methanolkatalyse veranlasste uns, einige weitere kinetische Versuche auszuführen.

4.1. *Der Mechanismus der Piperidinkatalyse.* Wir stellten vorerst fest, dass bei 25° die Geschwindigkeitskonstante 2. Ordnung linear mit der Konzentration von zugesetztem Methanol (MeOH), 1,4-Diaza[2.2.2.]bicyclooctan (DABCO) und Pyridin (Py) zunimmt (vgl. Tab., b-d):

$$k = k_0 + k_{\text{ME}}[\text{MeOH}] \quad (7)$$

$$k = k_0 + k_{\text{DA}}[\text{DABCO}] \quad (8)$$

$$k = k_0 + k_{\text{PY}}[\text{Py}] \quad (9)$$

Unsere Messungen ergaben für die Konstanten k_{ME} , k_{DA} und k_{PY} , welche wie k_{PIP} ein Mass für die katalytische Wirksamkeit darstellen, folgende Werte:

$$k_{\text{ME}} = 21,2 \text{ l}^2 \cdot \text{Mol}^{-2}\text{s}^{-1}, \quad k_{\text{DA}} = 32,25 \text{ l}^2 \cdot \text{Mol}^{-2}\text{s}^{-1} \quad 7)$$

$$k_{\text{PY}} = 2,15 \text{ l}^2 \cdot \text{Mol}^{-2}\text{s}^{-1} \quad (\text{vgl. } k_{\text{PIP}} = 615 \text{ l}^2 \cdot \text{Mol}^{-2}\text{s}^{-1}).$$

Daraus schliessen wir: 1) DABCO, obschon ein tertiäres Amin, ist ein guter Katalysator – besser als Methanol – und wirkt höchstwahrscheinlich als Base⁸⁾. Damit ist gezeigt, dass ein Amin auch in Benzol als basischer Katalysator wirken kann. Die Unwirksamkeit von Triäthylamin ist demnach offensichtlich sterisch bedingt. Andererseits ist es zunächst fraglich, ob die sehr geringe Zunahme der Reaktionsgeschwindigkeit durch Pyridinzusatz als Basenkatalyse, spezifischer Solvatationseffekt oder nur als Folge einer Erhöhung der DK des Lösungsmittels gedeutet werden soll⁹⁾. Die Berechnung der DK einer Lösung von 0,5 Mol./l Pyridin in Benzol ergibt einen Wert von 2,41 gegenüber 2,28 in reinem Benzol [19]. Vergrössern sich die Konstanten k_0 und k_{PIP} in Funktion der DK um denselben relativen Betrag wie bei SUHRs Modellreaktion von 4-Nitrofluorbenzol mit Piperidin [2], so müsste sich die Konstante k_0 um einen Faktor 1,45, die Konstante k_{PIP} um 1,21 vergrössern. Bei Berücksichtigung der «built-in solvation» sind jedoch kleinere Faktoren zu erwarten. Aus Tab. (c) und der Geraden b der Fig. geht hervor, dass sich bei Anwesenheit von 0,5 Mol./l Pyridin k_0 um einen Faktor 2,64, k_{PIP} um einen Faktor von 1,30 erhöht. Aus der stark vergrösserten Konstante k_{PIP} folgt, dass dem DK-Einfluss (auf k_{PIP}) ein spezifischer Solvatationseffekt überlagert ist. Unsere Versuche erlauben es hingegen nicht, zu entscheiden, ob zusätzlich eine eigentliche Basenkatalyse vorliegt; k_0 nimmt wesentlich

7) In diesem Wert ist berücksichtigt, dass DABCO zwei basische Zentren besitzt; der experimentelle Wert beträgt $64,5 \text{ l}^2 \cdot \text{Mol}^{-2}\text{s}^{-1}$.

8) Dass die DABCO- und die Pyridinkatalyse nicht durch eine Reaktion von DNFB mit DABCO [17] oder Pyridin [18] vorgetäuscht wird, konnte dadurch gezeigt werden, dass Lösungen von DNFB mit DABCO bzw. Pyridin in den entsprechenden Konzentrationen und in den für die spektrophotometrisch verfolgte Piperidinreaktion notwendigen Zeitintervallen keine nennenswerten Absorptionzunahmen aufwiesen.

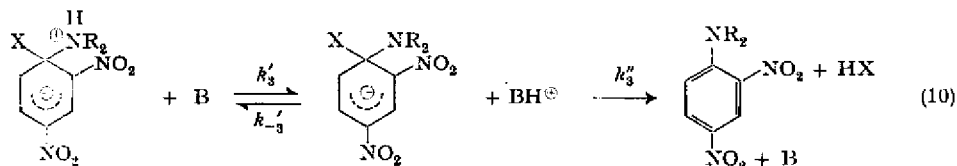
9) Der auf die vergrösserte DK zurückzuführende Anteil der DABCO- und Piperidinkatalyse macht nur einen verschwindend kleinen Bruchteil des Gesamteffektes aus. Dass DABCO zumindest die Konstante k_{PIP} nicht durch einen Mediumseffekt erhöht, geht zudem aus der Gleichheit der Steigungen (k_{PIP}) der Geraden a und e der Fig. hervor. Vgl. hierzu Kommentar zur Pyridin- und Methanolkatalyse.

stärker zu als auf Grund der erhöhten DK zu erwarten ist, was sowohl von einem spezifischen Solvatationseffekt wie auch von einer Basenkatalyse oder beidem herrühren kann.

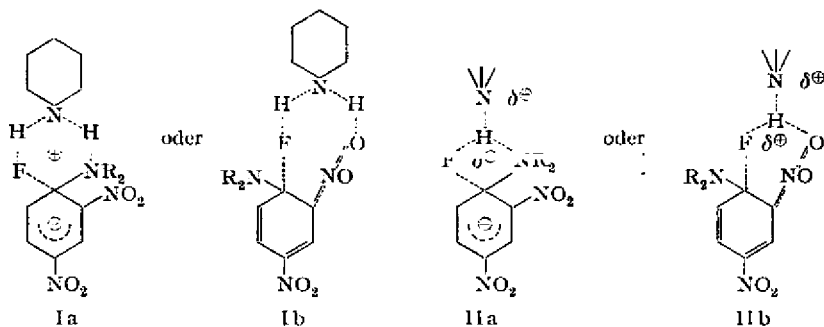
2) Methanol sollte wegen seiner wesentlich grösseren Acidität¹⁰⁾ ein sehr viel besserer elektrophiler Katalysator als Piperidin sein. Tatsächlich ist jedoch Methanol als Katalysator weniger wirksam als Piperidin, wenn auch wegen des von Methanol auf k_1 ausgeübten Einflusses (siehe weiter unten) der Unterschied weniger als einen Faktor 28 betragen dürfte.

Eine weitere Tatsache lässt die Möglichkeit einer elektrophilen Katalyse durch Piperidin noch unwahrscheinlicher erscheinen: Im Laufe der Reaktion entstehen zunehmende Mengen Piperidiniumionen oder Flußsäure, welche in ihrer Eigenschaft als starke Säuren eine enorme Geschwindigkeitszunahme gegen Ende der Reaktion hervorrufen sollten. Bis zu 3-4 Halbwertszeiten konnte jedoch keine Beschleunigung der Reaktion festgestellt werden.

Diese Tatsachen zwingen uns, sowohl die Katalyse durch Piperidin wie durch DABCO als Basenkatalyse aufzufassen¹¹⁾, wobei uns folgendes von BUNNETT [11] [12] vorgeschlagene Schema am wahrscheinlichsten erscheint:



Dieser Reaktionsweg stellt mechanistisch eine Kombination von spezifischer Basenkatalyse (k_3' und k_{-3}' sind rasche Reaktionen) mit anschliessender allgemeiner Säurekatalyse (k_3'' ist langsam) dar; formal kinetisch entspricht er jedoch einer allgemeinen Basenkatalyse ($k_3^B = \frac{k_3'}{k_{-3}'} k_3''$). Bei ihm wird mitberücksichtigt, dass die Ablösung des Fluorid-Ions schwierig ist und irgendwie elektrophil katalysiert werden muss. Dabei ist die von CAPON und REES [21] vorgeschlagene Möglichkeit, dass der Prozess nach der mit einer bifunktionellen Katalyse [8] verwandten Art abläuft, nicht von der Hand zu weisen:



¹⁰⁾ Die pK-Werte der Säuren Methanol und Ammoniak, welche ein grobes Mass für die zu erwartende relative Aktivität als elektrophiler Katalysator sind, betragen 16 bzw. 35 [20].

¹¹⁾ Die Frage, ob Pyridin als basischer Katalysator wirkt, bleibt offen.

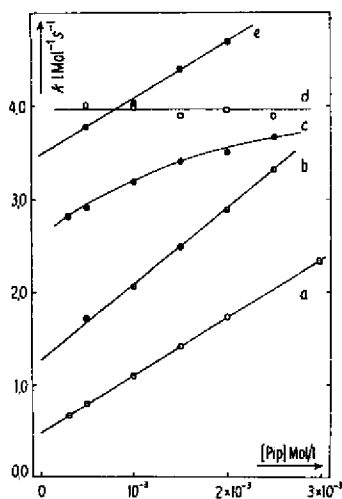
Die durch I und II dargestellten Prozesse können, müssen aber nicht synchron verlaufen; bei tertiären Aminen (II) ist ein synchroner Vorgang unwahrscheinlich, da man ein koordinativ dreiwertiges Proton annehmen müsste.

Auch das Fehlen eines kinetischen Isotopeneffektes wäre auf Grund des vorgeschlagenen Mechanismus nicht mehr ganz unerklärlich.

4.2. *Die Wirkungsweise des Methanols.* Wir haben die Geschwindigkeitskonstanten der Reaktion von Piperidin mit DNFB bei Anwesenheit von konstanten Methanol- und DABCO-Zusätzen als Funktion der Piperidinkonzentration ermittelt (vgl. Tab. f-h, und Kurven c-e der Fig.). Beim Zusatz von 0,05 Mol./l DABCO genügt k der Gleichung (11). Der Achsenabschnitt

$$k = k_0 + k_{\text{DA}}[\text{DABCO}] + k_{\text{Pip}}[\text{Pip}] \quad (11)$$

der Ordinaten beträgt $k_0 + k_{\text{DA}}[\text{DABCO}]$, die Steigung k_{Pip} , d. h. hat denselben Betrag wie ohne DABCO-Zusatz. Wir haben es also mit Fall B ($k_2 + k_3^{\text{DA}}[\text{DABCO}] + k_3^{\text{P}}[\text{Pip}] \ll k_{-1}$) zu tun. Da k_{Me} rund dreimal kleiner ist als das experimentelle k_{DA} ?, wäre zu erwarten, dass man mit 0,15 Mol./l Methanol dieselbe Gerade bekäme. Aus Kurve d, Fig., ist ersichtlich, dass statt dessen die Geschwindigkeitskonstante überhaupt nicht mehr von der Piperidinkonzentration abhängt: Fall A ($k_2 + k_3^{\text{Me}}[\text{MeOH}] + k_3^{\text{P}}[\text{Pip}] \gg k_{-1}$) ist erreicht. Die Resultate mit DABCO beweisen, dass Fall A nicht durch einen Konzentrationseffekt des Methanols erreicht wird. Wir schliessen daraus,



Geschwindigkeitskonstanten der Reaktion von Piperidin mit 2,4-Dinitrofluorbenzol in Abhängigkeit der Piperidinkonzentration.

- a: ohne Zusätze
- b: + 0,5 Mol/l Pyridin
- c: + 0,10 Mol/l Methanol
- d: + 0,15 Mol/l Methanol
- e: + 0,05 Mol/l DABCO

dass Methanol die Reaktion hauptsächlich durch einen die Konstanten k_2 und k_3^{P} vergrößernden und/oder k_{-1} erniedrigenden Solvatationseffekt¹²⁾ beeinflusst. Man beachte, wie bei einer Konzentration $[\text{MeOH}] = 0,10$ Mol./l gerade der interessante Fall C in Erscheinung tritt (Kurve c).

¹²⁾ Wiederum auf Sührs Modellreaktion bezogen, könnte k bei 0,15 Mol./l Methanol allein auf Grund der DK-Erhöhung nicht mehr als einen Faktor 1,15 grösser sein als in reinem Benzol. Experimentell beträgt dieser Faktor bei $[\text{Pip}] = 10^{-3}$ Mol./l jedoch etwa 4. Berücksichtigt man noch den Einfluss auf k_1 (siehe letzter Abschnitt), wird der katalytische Effekt noch ausgeprägter.

Eine letzte interessante Beobachtung ist noch zu erwähnen. PIETRA und FAVA [4] verfolgten die Piperidinabhängigkeit bis zu einer Konzentration von $1,43 \cdot 10^{-2}$ Mol./l, wobei sie für diese höchste Konzentration $k = 8,45 \text{ l} \cdot \text{Mol}^{-1}\text{s}^{-1}$ fanden. Bei dieser Konzentration ist k noch immer fast linear von der Piperidinkonzentration abhängig, d. h. der für k maximale Wert (k_1) ist noch nicht annähernd erreicht. Dagegen beträgt k_1 bei einem Methanolzusatz von 0,15 Mol./l nur etwa $4,0 \text{ l} \cdot \text{Mol}^{-1}\text{s}^{-1}$, d. h. Methanol erniedrigt k_1 . Diese Erniedrigung ist wahrscheinlich auf eine Wasserstoffbrücken-Assoziatbildung zwischen Methanol und Piperidin zurückzuführen [2] [3]. Dass es sich tatsächlich um einen Einfluss auf k_1 handelt, geht daraus hervor, dass die Reaktion von Piperidin mit 2,4-Dinitrochlorbenzol (DNCB), welche nicht piperidinkataly-

Tabelle. Geschwindigkeitskonstanten 2. Ordnung der Reaktion von Piperidin (Pip) mit 2,4-Dinitrofluor- und 2,4-Dinitrochlorbenzol (DNFB bzw. DNCB) bei 25° in Benzol

a) DNFB ($2,75 \cdot 10^{-5}$ M) + Pip in Funktion von [Pip]						
$10^3 \cdot [\text{Pip}] \text{ Mol} \cdot \text{l}^{-1}$	0,3	0,5	1,0	1,5	2,0	3,0
$k \text{ (l} \cdot \text{Mol}^{-1}\text{s}^{-1}\text{)}$	0,67	0,80	1,10	1,42	1,73	2,34
b) DNFB ($2,75 \cdot 10^{-5}$ M) + Pip (10^{-3} M) in Funktion von [MeOH]						
[MeOH] Mol $\cdot \text{l}^{-1}$	0	0,03	0,06	0,10	0,15	
$k \text{ (l} \cdot \text{Mol}^{-1}\text{s}^{-1}\text{)}$	1,05	1,68	2,38	3,22	4,06	
c) DNFB ($2,75 \cdot 10^{-5}$ M) + Pip (10^{-3} M) in Funktion von [DABCO]						
[DABCO] Mol $\cdot \text{l}^{-1}$	0	0,025	0,05			
$k \text{ (l} \cdot \text{Mol}^{-1}\text{s}^{-1}\text{)}$	1,05	2,64	4,42			
d) DNFB ($2,75 \cdot 10^{-5}$ M) + Pip (10^{-3} M) in Funktion von [Py]						
[Py] Mol $\cdot \text{l}^{-1}$	0	0,1	0,2	0,3	0,5	
$k \text{ (l} \cdot \text{Mol}^{-1}\text{s}^{-1}\text{)}$	1,05	1,24	1,46	1,67	2,13	
e) DNFB ($2,75 \cdot 10^{-5}$ M) + Pip + Py (0,5) in Funktion von [Pip]						
$10^3 \cdot [\text{Pip}] \text{ Mol} \cdot \text{l}^{-1}$		0,5	1,0	1,5	2,0	2,5
$k \text{ (l} \cdot \text{Mol}^{-1}\text{s}^{-1}\text{)}$		1,73	2,07	2,50	2,90	3,34
f) DNFB ($2,75 \cdot 10^{-5}$ M) + Pip + MeOH (0,10) in Funktion von [Pip]						
$10^3 \cdot [\text{Pip}] \text{ Mol} \cdot \text{l}^{-1}$	0,3	0,5	1,0	1,5	2,0	2,5
$k \text{ (l} \cdot \text{Mol}^{-1}\text{s}^{-1}\text{)}$	2,82	2,92	3,19	3,42	3,52	3,68
g) DNFB ($2,75 \cdot 10^{-5}$ M) + Pip + MeOH (0,15 M) in Funktion von [Pip]						
$10^3 \cdot [\text{Pip}] \text{ Mol} \cdot \text{l}^{-1}$	0,5	1,0	1,5	2,0	2,5	
$k \text{ (l} \cdot \text{Mol}^{-1}\text{s}^{-1}\text{)}$	4,02	4,04	3,92	3,97	3,91	
h) DNFB ($2,75 \cdot 10^{-5}$ M) + Pip + DABCO (0,05 M) in Funktion von [Pip]						
$10^3 \cdot [\text{Pip}] \text{ Mol} \cdot \text{l}^{-1}$	0,5	1,0	1,5	2,0		
$k \text{ (l} \cdot \text{Mol}^{-1}\text{s}^{-1}\text{)}$	3,80	4,02	4,40	4,70		
i) DNFB ($2,54 \cdot 10^{-5}$ M) + Pip (10^{-3} M) in Funktion von [MeOH]						
[MeOH] Mol $\cdot \text{l}^{-1}$	0	0,05	0,1	0,2	0,5	
$10^2 \cdot k \text{ (l} \cdot \text{Mol}^{-1}\text{s}^{-1}\text{)}$	9,31	6,95	6,01	4,39	2,41	

siert ist [4], deren Geschwindigkeitskonstante also wahrscheinlich¹³⁾ k_1 entspricht, durch kleine Zusätze von Methanol verlangsamt wird¹⁴⁾ (Tab., i).

Wir danken den Herren Prof. Dr. J. F. BUNNETT (Providence), Prof. Dr. A. FAVA (Pisa) und Dr. F. PIETRA (Pisa) für anregende Diskussionen.

5. Experimenteller Teil

5.1. *Verbindungen.* Benzol wurde über einer Natrium-Kalium-Legierung am Rückfluss gekocht und destilliert. Piperidin wurde 12 Stunden über Natrium am Rückfluss gekocht und destilliert. Die bei 105° siedende Fraktion wurde unter Stickstoff im Dunkeln aufbewahrt. Pyridin (nach vorherigem Schütteln mit Natriumhydroxid) und Methanol wurden destilliert. 1,4-Diaza[2.2.2.]bicyclooctan (DABCO) der Firma HOUDRY wurde direkt verwendet. 2,4-Dinitrofluor- und 2,4-Dinitrochlorbenzol (DNFB bzw. DNCB) purissimum FLUKA wurden dreimal aus Äthanol umkristallisiert. DNFB: Smp. 26–27°, Lit. 25,3° [23]; DNCB: Smp. 52°, Lit. 51° [24]. N-(2,4-Dinitrophenyl)-piperidin wurde durch Umsetzen von 0,02 Mol. Piperidin mit 0,01 Mol. DNCB bei ca. 90° erhalten. Smp. nach dreimaligem Umkristallisieren in Äthanol, 92–93°, Lit. 92° [25].

5.2. *Kinetische Versuche.* Von allen Verbindungen wurden Stammlösungen in Benzol hergestellt. Zur Durchführung eines kinetischen Versuchs legte man die erforderliche Menge Piperidin-stammlösung und eventuelle Zusätze in einem 100-ml-Masskolben vor, füllte den Kolben bis auf ca. 90 ml mit Benzol auf und stellte ihn in einen COLORA-Ultrathermostaten bei $25,0 \pm 0,1^\circ\text{C}$. Zu Beginn der Messzeit wurden 5 ml einer ebenfalls vorthermostatierten Stammlösung von DNFB bzw. DNCB in den Masskolben entleert, dieser mit Benzol auf 100 ml aufgefüllt und in den Thermostaten zurückgestellt. Alle Reaktionen wurden unter Bedingungen pseudoerster Ordnung mit Piperidin als Überschusskomponente geführt. Die durch das entstehende Produkt N-(2,4-Dinitrophenyl)-piperidin bewirkte Extinktionszunahme wurde an in geeigneten Zeitabständen entnommenen Proben bei 375 nm in einem BECKMAN-DU-Spektrophotometer verfolgt. Als Anfangskonzentration der 2,4-Dinitrophenylhalogenide wurde meist $2,75 \cdot 10^{-6}$ Mol./l gewählt, was bei der Verwendung von 1-cm-Küvetten einen günstigen Absorptionsbereich von 0,00 bei 0,40 ergab. Im Falle der Reaktion von Piperidin mit DNFB waren bei hohen Piperidinkonzentrationen und Katalysatorzusätzen die Reaktionsgeschwindigkeiten so gross, dass es nicht mehr möglich war, für jeden einzelnen Messpunkt eine neue Probe aus dem Reaktionsgemisch herauszupipettieren. Es wurden zwei oder drei Messpunkte an derselben Probe bestimmt, bei der die Lösung während dieser Zeit nicht exakt thermostatiert war. Glücklicherweise ist die Geschwindigkeit jener Reaktion praktisch völlig temperaturunabhängig [22], so dass diese Methode durchaus zulässig ist.

Die ermittelten Extinktionswerte ergaben in der üblichen logarithmischen Darstellung durchwegs gute Geraden bis über zwei oder drei Halbwertszeiten.

SUMMARY

1) The rates of the reaction of 2,4-dinitrofluorobenzene with piperidine were measured in benzene solution with and without the addition of methanol, pyridine and 1,4-diaza[2.2.2.]bicyclooctane (DABCO).

2) The reaction is catalysed by piperidine and the additives mentioned.

3) The magnitude of the rate constants and their dependence on the concentration of the additives demonstrate that a threestep mechanism is involved namely the reversible formation of a steady state complex of the two reagents, followed by a reversible proton transfer to the additive and the loss of the fluoride ion.

4) It can be shown that piperidine and DABCO act solely as general base catalysts; pyridine may have some of the character of a general base catalyst but probably

¹³⁾ Es ist immerhin theoretisch möglich, dass $k_3^P \ll k_2$ und deshalb eine Katalyse nicht feststellbar ist.

¹⁴⁾ Auch der von SUAREZ [22] beobachtete verzögernde Einfluss von Äthanol auf gewisse nukleophile Substitutionen in Benzol lässt sich auf dieselbe Ursache zurückführen.

acts predominantly by a medium effect, whereas the methanol catalysis first of all is a medium effect, on which an electrophilic catalysis of the fluor transfer (and perhaps some base catalysis) is superimposed.

Technisch-chemisches Laboratorium
Eidgenössische Technische Hochschule, Zürich

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] S. D. ROSS, *Progr. Phys. Org. Chem.* **1**, 31 (1963).
- [2] H. SUHR, *Ber. Bunsenges.* **67**, 893 (1963).
- [3] H. SUHR, *Chem. Ber.* **97**, 3277 (1964).
- [4] F. PIETRA & A. FAVA, *Tetrahedron Letters* **223**, 1535 (1963).
- [5] F. PIETRA, *Tetrahedron Letters* **12**, 745; **28**, 2405 (1965).
- [6] N. E. SBARBATI, T. H. SUAREZ & J. A. BRIEUX, *Chem. and Ind.* **1964**, 1755.
- [7] R. E. PARKER, *Adv. Fluorine Chem.* **3**, 63 (1963).
- [8] B. BITTER & HCH. ZOLLINGER, *Helv.* **44**, 812 (1961).
- [9] J. F. BUNNETT & R. E. ZAHLER, *Chem. Rev.* **49**, 273 (1951).
- [10] J. F. BUNNETT & J. J. RANDALL, *J. Amer. chem. Soc.* **80**, 6020 (1958).
- [11] J. F. BUNNETT & R. GARST, *J. Amer. chem. Soc.* **87**, 3879 (1965).
- [12] J. F. BUNNETT & C. BERNASCONI, *J. Amer. chem. Soc.* **87**, im Druck (1965).
- [13] M. BODENSTEIN, *Z. physik. Chem.* **85**, 329 (1913).
- [14] A. J. KIRBY & W. P. JENCKS, *J. Amer. chem. Soc.* **87**, 3217 (1965).
- [15] C. BERNASCONI, *Dissertation ETH* 1965.
- [16] J. F. BUNNETT & R. J. MORATH, *J. Amer. chem. Soc.* **77**, 5051 (1955).
- [17] S. D. ROSS, J. J. BRUNO & R. C. PETERSEN, *J. Amer. chem. Soc.* **85**, 3999 (1963).
- [18] R. R. BISHOP, E. A. CAVELL & N. B. CHAPMAN, *J. chem. Soc.* **1952**, 437.
- [19] P. DEBYE, *Polar Molecules*, Kap. 3 (1929).
- [20] R. P. BELL, *The Proton in Chemistry*, New York 1959, S. 45, 87.
- [21] B. CAPON & C. W. REES, *Ann. Reports* **60**, 278 (1964).
- [22] T. H. SUAREZ, *Dissertation Univ. Buenos Aires* 1961.
- [23] E. LELLMANN & W. GELLER, *Chem. Ber.* **21**, 2281 (1888).
- [24] F. ULLMANN & G. NADAI, *Chem. Ber.* **41**, 1870 (1908).
- [25] A. F. HOLLEMANN, *Rec. Trav. Chim. Belge* **23**, 253 (1904).

17. Die Löslichkeit von Metallsulfiden

II. Silbersulfid [1]

von G. Schwarzenbach und M. Widmer

(30. IX. 65)

Das Silberion mit seinem ausgesprochenen B-Charakter [2] (es ist nach PEARSON [3] eine weiche Säure) hat eine grosse Tendenz, sich mit Schwefel zu koordinieren. Mit Sulfid entsteht der endlose Netzverband des schwerlöslichen $\{Ag_2S\}$. Im Gleichgewicht mit diesem Polynuklearen kommen aber in der Lösung über dem Niederschlag noch niedermolekulare Komplexe vor, deren Zusammensetzung durch die allgemeine Formel $Ag_n S_n H_j^{(r+j-2 \cdot n)}$ wiederzugeben ist. Der Wasserstoff in dieser Formel berücksichtigt den Umstand, dass nicht nur S^{2-} , sondern auch HS^- als Liganden dienen kann. Für die Totalkonzentration des Silbers in der homogenen Lösung ergibt