

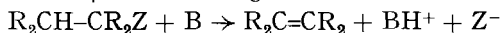
201. Weitere Evidenz für die mikroskopische Gleichzeitigkeit des Bruches zweier Bindungen bei einer *E2*-Reaktion: H-Isotopeneffekte und Substituentenwirkungen bei der Reaktion von 2,2-Diphenyl-äthyl-benzolsulfonat mit Methoxid-Ion

von A. V. Willi¹⁾

(13. VI. 66)

Der Bruch zweier Bindungen *innerhalb des gleichen Elementarschrittes* einer Reaktion ist vom statistisch-thermodynamischen Standpunkt aus ein sehr unwahrscheinliches Ereignis. Dennoch kann dieses Ereignis eintreten und sogar für den Hauptanteil eines Reaktionsumsatzes verantwortlich sein, wenn nämlich der gleichzeitige Bruch beider Bindungen das Überschreiten einer kleineren Potentialschwelle erfordert als ein Bindungsbruch allein. Es muss also eine Kopplung innerhalb des Elektronensystems existieren, die die potentielle Energie des Übergangszustandes beträchtlich erniedrigt im Vergleich zu den Energieschwellen des Bruches einer der beiden Bindungen. Ob jedoch ein solcher Fall wirklich vorliegt, das kann mit Sicherheit nur experimentell entschieden werden. Bei Wechsel des Typs der Ausgangsverbindung sollte diese experimentelle Evidenz jedesmal neu beschafft werden, denn der wirksame Mechanismus einer Reaktion kann sich mit der Struktur der Reaktionspartner ändern.

Für die baseninduzierte β -Eliminierung:



(bei welcher die Reaktionsgeschwindigkeit der Konzentration der Base B proportional ist) hat INGOLD [1] [2] vor längerer Zeit den *E2*-Mechanismus mit gleichzeitigen C_β H- und C_α Z-Bindungsspaltungen postuliert. Vor wenigen Jahren erschienen zusammenfassende Übersichten zu diesem Thema, so dass hier auf eine erschöpfende Diskussion verzichtet werden kann [3].

Im Falle der *baseninduzierten* Reaktion bestehen die folgenden alternativen Möglichkeiten zum gleichzeitigen Bruch beider Bindungen: a) Bildung des Carbanions durch H^+ -Übertragung auf die Base im vorgelagerten Gleichgewicht, gefolgt von langsamer Abspaltung von Z^- (Mechanismus *E1cB*, in einigen Fällen nachgewiesen [4]); b) langsame, geschwindigkeitsbestimmende Protonenübertragung im ersten Schritt und danach Abspaltung von Z^- in einem schnellen Folgeschritt. (Ebenfalls formal als *E2* zu bezeichnen. Es besteht jedoch keine mikroskopische Gleichzeitigkeit beider Bindungsbrüche.)

Beim *E2*-Mechanismus beruht die experimentelle Evidenz für die H^+ -Ablösung im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt auf der Feststellung der Abwesenheit von H-Isotopenaustausch am β -C-Atom mit einem hydroxylichen Lösungsmittel (kein vorgelagertes Gleichgewicht!) [5] sowie auf der Beobachtung beträchtlicher primärer H-Isotopeneffekte bei Markierung der β -Stellung [6]. Die C_α Z-Bindungsspaltung im gleichen Elementarschritt wird am klarsten und eindeutigsten bestätigt durch das Vorhandensein primärer ^{15}N -, ^{34}S - und ^{14}C -Isotopeneffekte bei den baseninduzierten

¹⁾ Für einen Auslandsaufenthalt beurlaubt von der philosophisch-naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität Bern.

Reaktionen folgender Verbindungen: $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_3^+$, $\text{PhCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_3^+$ und $\text{PhCH}_2\text{CH}_2\text{S}(\text{CH}_3)_2^+$ [7]. Weiterhin spricht ein Parallelgehen von *E*2-Reaktionsgeschwindigkeit und Stabilität des entstehenden Alkens (innerhalb des Geltungsbereiches der SAYTZEFF-Regel) für einen partiellen Alken-Charakter des Übergangszustandes [2].

Kürzlich untersuchte der Schreiber die Reaktion (1) von 2,2-Diphenyläthylbenzolsulfonat mit Natrium-methoxid in Methylcellosolve-Lösung [8]. Der Zweck der

$$\text{Ph}_2\text{C}^*\text{HCH}_2\text{O} \cdot \text{O}_2\text{S} \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{-X} + \text{CH}_3\text{O}^- \rightarrow \text{Ph}_2\text{C}=\text{CH}_2 + \text{CH}_3\text{O}^*\text{H} + \text{X}-\text{C}_6\text{H}_4\text{-SO}_3^- \quad (1)$$

*H = H, D oder T; X = H

Arbeit war, aus der Temperaturabhängigkeit der primären Isotopeneffekte $k_{\text{H}}/k_{\text{D}}$ und $k_{\text{H}}/k_{\text{T}}$ zu Schlussfolgerungen über die thermodynamischen Eigenschaften des Übergangszustandes sowie über die Bedeutung des Tunneleffektes zu gelangen. Aus den Messungen an der Tritium-markierten Verbindung ergab sich, dass bei 50°C parallel zur Eliminierungsreaktion eine bimolekulare Substitutionsreaktion ($S_{\text{N}}2$) (ohne T-Abspaltung) abläuft, die bei *H = T 5,5%, bei *H = D 2,5% und bei *H = ¹H 0,5% des Gesamtumsatzes ausmacht. Inzwischen sind auch Messungen an den Reaktionen der entsprechenden substituierten Benzolsulfonate durchgeführt worden (mit X = *p*-CH₃O, *p*-CH₃ und *p*-NO₂ in Reaktionsgleichung 1), über deren Ergebnisse hier berichtet werden soll.

Experimentelles. – Die Herstellung der Ausgangsverbindungen und ihrer β -deutierten Varianten erfolgte nach bekannten Methoden [8] [9]. Zur Einführung des Isotopen in die gewünschte Position wurde Diphenylessigsäure-äthylester mit C₂H₅OD (MERCK, SHARP & DOHME, Montreal) in Gegenwart von C₂H₅ONa in 3 aufeinanderfolgenden Schritten zum Austausch gebracht. Anschliessend wurde mit LiAlH₄ reduziert und der erhaltene Alkohol mit dem geeigneten aromatischen Sulfochlorid umgesetzt. Das für die Herstellung der substituierten Verbindungen verwendete 2-Deuterio-2,2-diphenyläthanol war gleichen Ursprunges wie das für die unsubstituierte deuterierte Verbindung benutzte Material. Eine NMR.-Analyse hatte mindestens 99 Atom-% Deuterium in 2-Stellung ergeben.

Die Methylcellosolve wurde durch 2malige Destillation unter Stickstoff gereinigt. Die kinetischen Messungen wurden mit Hilfe der Ampullenmethode durchgeführt, wobei vor der Abfüllung während 15 min Stickstoff durch die Lösung geleitet wurde. Zur Verfolgung des Fortschrittes der Reaktion diente die Beobachtung des Anstieges der UV.-Absorption bei 260 nm (bzw. bei 285 nm für X = *p*-NO₂) von Probe zu Probe, wobei die Ampullenlösungen jeweils vorher abzukühlen und geeignet zu verdünnen waren (Verfolgung der Bildung von 1,1-Diphenyläthylen).

Zur NMR.-Produktanalyse der Reaktion von Ph₂CDCH₂O · O₂S-C₆H₄-NO₂(*p*-) mit CH₃O⁻ wurden 700 mg Ausgangsverbindung mit 110 ml Methylcellosolve und 10 ml 0,2 M CH₃ONa-Lösung (in Methylcellosolve) 16,5 Std. auf 50° erhitzt. Nach Verdünnen mit 250 ml Eiswasser wurde 4mal mit Petroläther und 3mal mit Benzol extrahiert. Man destillierte nacheinander im gleichen Kolben von den Extrakten die Lösungsmittel vollständig ab. Der Rückstand wurde in wenig CCl₄ gelöst zwecks Aufnahme des Protonenresonanz-Spektrums mittels eines VARIAN A 60. Durch Vergleich der integrierten Bandenintensitäten für =CH₂ und für C₆H₅ liess sich ermitteln, dass 60 Mol-% des isolierten Materials aus 1,1-Diphenyläthylen bestanden.

Weiterhin wurden Ansätze von je 400 mg der *p*-NO₂-Verbindung (H oder D in 2-Stellung) in Methylcellosolve mit CH₃ONa bis zur vollständigen Reaktion auf 49,85° erhitzt. Nach Abkühlen, Verdünnen mit Wasser und Neutralisation der Base wurde mit 5 Portionen von je 20 ml CCl₄ extrahiert. In den vereinigten Extrakten wurde durch Bromtitration [10] der 1,1-Diphenyläthylen-Gehalt bestimmt.

Ergebnisse und Diskussion. In Tabelle 1 wird an 2 Beispielen gezeigt, dass es sich bei den hier untersuchten Vorgängen wirklich um Reaktionen 2. Ordnung (1. Ordnung in bezug auf die Base) handelt: Eine Verdopplung der Anfangskonzentration der

Base ändert den für k_2 gefundenen Wert nur wenig (geschätzte Genauigkeit von k_2 : $\pm 2\%$). Das schwache Absinken um ca. 10% lässt sich zwanglos durch einen Salzeffekt deuten. Die in Tabelle 2 mitgeteilten Werte für k_2 sowie für k_{E2} beziehen sich alle auf $[\text{CH}_3\text{ONa}]_0 \simeq 1,9 \cdot 10^{-2}\text{M}$. Im Falle der beiden *p*-Nitroverbindungen verlaufen bedeutende Anteile des Gesamtumsatzes als S_N2 -Reaktionen unter Bildung gesättigter Produkte. Für die Brutto-Geschwindigkeitskonstante k_2 gilt dann (2).

$$k_2 = k_{E2} + k_{SN2} \quad (2)$$

Tabelle 1. Geschwindigkeitskonstanten k_2 für die Reaktion von 2,2-Diphenyläthylbenzolsulfonaten (Anfangskonz. c_0) mit CH_3ONa in Methylcellosolve-Lösung bei verschiedenen Basenkonzentrationen

^xH	X	Temp.	c_0	$[\text{CH}_3\text{ONa}]_0$	k_2
H	H	+ 71,1°	$0,94 \cdot 10^{-3}\text{M}$	$0,94 \cdot 10^{-2}\text{M}$	$2,46 \cdot 10^{-2} [\text{s}^{-1} \text{mole}^{-1} \text{l}]$
			$0,98 \cdot 10^{-3}\text{M}$	$1,92 \cdot 10^{-2}\text{M}$	$2,23 \cdot 10^{-2} [\text{s}^{-1} \text{mole}^{-1} \text{l}]$
D	<i>p</i> -NO ₂	+ 49,85°	$1,50 \cdot 10^{-3}\text{M}$	$0,96 \cdot 10^{-2}\text{M}$	$7,23 \cdot 10^{-3} [\text{s}^{-1} \text{mole}^{-1} \text{l}]$
			$1,50 \cdot 10^{-3}\text{M}$	$1,92 \cdot 10^{-2}\text{M}$	$6,60 \cdot 10^{-3} [\text{s}^{-1} \text{mole}^{-1} \text{l}]$

Den Anteil der Eliminierung am Gesamtumsatz: $\alpha = k_{E2}/k_2$ erhält man unmittelbar aus dem Verhältnis des gefundenen Alkens zur bei 100% *E2*-Reaktion zu erwartenden Menge. Für die *p*-NO₂-Verbindung mit D in β -Stellung ergeben die NMR.-Bestimmung und die Bromtitration übereinstimmend $\alpha = 0,60 (\pm 0,01)$, für die entsprechende Verbindung mit H in β -Stellung liefert die Bromtitration das Resultat $\alpha = 0,87 (\pm 0,02)$. Offenbar üben die Substituenten am Benzolsulfonyloxy-System auf k_{SN2} einen viel stärkeren Einfluss aus als auf k_{E2} . Es folgt daraus, dass im Falle von *p*-CH₃ und *p*-CH₃O der S_N2 -Anteil der Reaktion völlig vernachlässigbar sein muss ($\alpha > 0,995$).

Auf Grund der in Tabelle 2 zusammengefassten Resultate ist auch der Substituenteneinfluss auf k_{E2} noch recht bedeutend. Der HAMMETT'sche ρ -Wert beträgt 1,11 für die β -H-Verbindungen und 1,01 für die β -D-Verbindungen. So gross kann die Wirkung der weit entfernten *para*-Substituenten auf die Acidität der β -ständigen CH-Bindung nicht sein! Bei der β -Phenylpropionsäure befinden sich ebenfalls 4 Atome zwischen

Tabelle 2. Geschwindigkeitskonstanten k_{E2} für Reaktion (1) in Methylcellosolve-Lösung bei + 49,85°. $[\text{CH}_3\text{ONa}]_0 \simeq 1,9 \cdot 10^{-2}\text{M}$

^xH	X	k_2	α	k_{E2}	$k_{\text{H}}/k_{\text{D}}$
		$[\text{s}^{-1} \text{mole}^{-1} \text{l}]$		$[\text{s}^{-1} \text{mole}^{-1} \text{l}]$	
H	<i>p</i> -CH ₃ O			$1,86 \cdot 10^{-3}$	
H	<i>p</i> -CH ₃			$2,48 \cdot 10^{-3}$	
H	H	$3,38 \cdot 10^{-3}$	0,995	$3,36 \cdot 10^{-3}$	
H	<i>p</i> -NO ₂	$3,05 \cdot 10^{-3}$	0,87	$2,65 \cdot 10^{-2}$	
D	<i>p</i> -CH ₃ O			$3,53 \cdot 10^{-4}$	5,27
D	H	$6,36 \cdot 10^{-4}$	0,975	$6,20 \cdot 10^{-4}$	5,42
D	<i>p</i> -NO ₂	$6,60 \cdot 10^{-3}$	0,60	$3,96 \cdot 10^{-3}$	6,70

aromatischem Ring und abzulösendem Proton dort; beträgt der ρ -Wert für die Aciditätskonstanten in Wasser 0,21 [11] und in 50-proz. wässrigem Äthanol 0,34 [12]. Der Übergang zum rein alkoholischen Lösungsmittel sollte ρ kaum über 0,5 hinaus erhöhen (siehe hierzu die Zusammenstellung von ρ -Werten von JAFFÉ [11]). Andererseits ergeben sich aus den Daten von ROBERTSON [13] für die neutrale Solvolyse von

Sulfonsäureestern $X-C_6H_4-SO_2 \cdot OR$ in Äthanol bei 70° ρ -Werte von 1,24, 1,23 und 1,44 bei $R = CH_3$, C_2H_5 und $CH(CH_3)_2$. Somit sprechen die hier gefundenen ρ -Werte von 1,11 bzw. 1,01 für einen gleichzeitigen $C_\alpha O$ -Bindungsbruch im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt auch im Falle der $E2$ -Reaktion von Sulfonsäure-2,2-diphenyläthylestern. Diese Schlussweise liess sich erstmals auf die $E2$ -Reaktion der 2-Pentylbenzolsulfonate mit C_2H_5ONa in Äthanol anwenden [14].

Hier kommt ausserdem noch der unerwartet starke Anstieg von k_H/k_D beim Übergang zur p -Nitroverbindung als weiteres Argument hinzu. Dieser lässt sich auf andere Weise kaum befriedigend deuten und weist auf die starke Kopplung zwischen $C_\alpha O$ - und $C_\beta H$ -Bindungsbruch hin. Es handelt sich hierbei um eine Erweiterung der Befunde von SAUNDERS & EDISON [15], nach denen bei der $E2$ -Reaktion von $PhCH_2CH_2Z$ mit C_2H_5ONa die Änderung von Z einen starken Einfluss auf die Grösse des primären H-Isotopeneffektes ausübt ($Z = Br, OTs, S(CH_3)_2^+, N(CH_3)_3^+$). Hier bleibt dagegen das an C_α gebundene Atom das gleiche, und die starke Wirkung auf k_H/k_D wird bereits durch die Einführung eines entfernten Substituenten in Z erzeugt.

SUMMARY

Second order rate constants are determined for the $E2$ reactions of 2,2-diphenylethyl benzenesulfonates $Ph_2C^*HCH_2O \cdot O_2S-C_6H_4-X$ with CH_3ONa in methyl cellosolve solution ($^*H = H$ or D , $X = p-CH_3O, p-CH_3, H$ or $p-NO_2$). The HAMMETT ρ values are of the same order of magnitude as those found in the first order solvolyses of methyl, ethyl or isopropyl benzenesulfonates. The primary deuterium isotope effects k_H/k_D are 5.27, 5.42 and 6.70 for $X = p-CH_3O, H$ and $p-NO_2$. The ρ values as well as the increase of k_H/k_D with introduction of $p-NO_2$ supply evidence for simultaneous $C_\alpha O$ and $C_\beta H$ bond cleavages also in the $E2$ reactions of these compounds.

Columbia University College of Pharmacy
115 W 68th Street, New York, N. Y. 10023, USA

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] W. HANHART & C. K. INGOLD, J. chem. Soc. 1927, 997.
- [2] C. K. INGOLD, «Structure and Mechanism in Organic Chemistry», Cornell University Press, Ithaca N. Y. 1953.
- [3] J. F. BUNNETT, Angew. Chem. Internat. Ed. 1, 225 (1962); Sir CHRISTOPHER INGOLD, Proceedings chem. Soc. 1962, 265.
- [4] J. HINE, R. WIESBOECK & O. B. RAMSAY, J. Amer. chem. Soc. 83, 1222 (1961).
- [5] P. S. SKELL & C. R. HAUSER, J. Amer. chem. Soc. 67, 1661 (1945); D. G. HILL, B. STEWART, S. W. KANTOR, W. A. JUDGE & C. R. HAUSER, *ibid.* 76, 5129 (1954); V. J. SHINER & M. L. SMITH, *ibid.* 80, 4095 (1958).
- [6] V. J. SHINER, J. Amer. chem. Soc. 74, 5285 (1952).
- [7] G. AYREY, A. N. BOURNS & V. A. VYAS, Canad. J. Chemistry 41, 1759 (1963); W. H. SAUNDERS, A. F. COCKERILL, S. AŠBERGER, L. KLASINC & D. STEFANOVIČ, J. Amer. chem. Soc. 88, 848 (1966); H. SIMON & G. MÜLLHOFER, Chem. Ber. 96, 3167 (1963).
- [8] A. V. WILLI, J. physic. Chemistry (im Druck).
- [9] V. J. SHINER & M. L. SMITH, J. Amer. chem. Soc. 83, 593 (1961).
- [10] W. J. HICKINBOTTOM, «Reactions of Organic Compounds», Green & Co., London 1941, S. 16.
- [11] H. H. JAFFÉ, Chem. Rev. 53, 191 (1953). Dort weitere Referenzen.
- [12] R. FUCHS, C. A. KAPLAN, J. J. BLOOMFIELD & L. F. HATCH, J. org. Chemistry 27, 733 (1962).
- [13] R. E. ROBERTSON, Canad. J. Chem. 31, 589 (1953).
- [14] A. K. COLTER & R. D. JOHNSON, J. Amer. chem. Soc. 84, 3289 (1962).
- [15] W. H. SAUNDERS & D. H. EDISON, J. Amer. chem. Soc. 82, 138 (1960).