

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] G. H. MORRISON, «Trace Analysis: Physical Methods», Interscience Publishers, New York 1965.
 [2] A. WYTTENBACH & H. HERMANN, *Archaeometry*, im Druck.
 [3] G. F. CARTER, *Analyt. Chemistry* **36**, 1264 (1964).
 [4] E. T. HALL, *Archaeometry* **4**, 62 (1961).
 [5] A. JAQUEROD, *Bull. Soc. neuchâtel. Sci. nat.* **61/62**, 133 (1936/37).
 [6] H. A. DAS & J. ZONDERHUIS, *Chem. Weekblad.* **67**, 215 (1965); C. M. KRAAY & V. M. EMELÉUS: «The Composition of Greek Silver Coins», Ashmolean Museum, Oxford 1962; S. MELONI & V. MAXIA, *Gazz. chim. ital.* **92**, 2 (1962), C. H. V. SUTHERLAND, *Archaeometry* **4**, 56 (1961).
 [7] S. P. HARRIS, C. O. MUEHLHAUSE & G. E. THOMAS, *Phys. Rev.* **79**, 11 (1950).
 [8] S. A. REYNOLDS & W. T. MULLINS, *Intern. J. appl. Radiation Isotopes* **14**, 421 (1963).
 [9] W. L. ZIJP, *RCN* – 40 (1965).
 [10] O. T. HØGDAHL, «Radiochemical Methods of Analysis», IAEA, Wien 1965, Vol. **1**, 23–40 (STI/PUB/88).

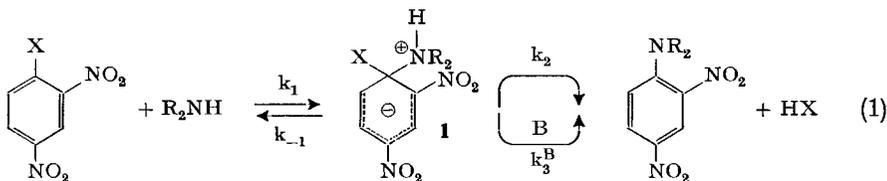
297. Der Einfluss von Dimethylsulfoxid und Dioxan auf die Reaktionen von 2,4-Dinitrofluorbenzol und 2,4-Dinitrochlorbenzol mit Piperidin in Benzol

4. Mitteilung über nucleophile aromatische Substitutionsreaktionen [1]

von C. F. Bernasconi, M. Kaufmann und Hch. Zollinger

(14. X. 66)

1. Einleitung. – In einer früheren Mitteilung [1] berichteten wir über den Einfluss der Piperidinkonzentration und verschiedener Zusätze auf die Reaktion von 2,4-Dinitrofluorbenzol (DNFB) mit Piperidin in Benzol. Wir stellten eine starke Katalyse durch Piperidin, eine mittelmässige durch 1,4-Diaza-[2.2.2]-bicyclooctan (DABCO) und Methanol und eine schwache durch Pyridin fest. Die Piperidin- und DABCO-Katalyse wurde auf der Grundlage des Additions-Eliminations-Mechanismus (1) als Basenkatalyse interpretiert, wobei der Zerfall des Zwischenproduktes **1** oder einer



tautomeren Form mit dem Proton auf einer Nitrogruppe als der basenkatalysierte Schritt aufgefasst wurde. In mathematischer Formulierung bedeutet dies, dass im unter der Annahme des BODENSTEIN'schen Stationaritätsprinzips [2] abgeleiteten Ausdruck (2) für die experimentelle Geschwindigkeitskonstante 2. Ordnung (k) jede

$$k = \frac{k_1 k_2 + k_{-1} \sum_i k_3^{\text{B}i} [B_i]}{k_{-1} + k_2 + \sum_i k_3^{\text{B}i} [B_i]} \quad (2)$$

Katalysatorbase B_i einen Term $k_3^{\text{B}i} [B_i]$ beiträgt.

Der Einfluss von zugesetztem Methanol konnte hingegen nur durch die Annahme einer Veränderung der Teilgeschwindigkeitskonstanten k_1 , k_{-1} , k_2 und k_3^P ; befriedigend beschrieben werden und wurde daher als Mediumseffekt auf besagte Teilkonstanten gedeutet. Die experimentellen Befunde zur Pyridinkatalyse liessen eine Kombination von schwacher Basenkatalyse mit einem kleinen Mediumseffekt vermuten.

Die vorliegende Arbeit ist eine Fortsetzung jener Untersuchungen und hat den Einfluss von Dimethylsulfoxid (DMSO) und *p*-Dioxan auf die Reaktionen von Piperidin mit Dinitrofluorbenzol und 2,4-Dinitrochlorbenzol (DNCB) zum Gegenstand.

2. Der Einfluss von Dimethylsulfoxid auf die Reaktionsgeschwindigkeit. – SUHR [3] hat festgestellt, dass die Reaktion von Piperidin mit 4-Nitrofluorbenzol besonders rasch verläuft, wenn man Dimethylsulfoxid als Lösungsmittel verwendet. Bei 25° beträgt der Unterschied der in Benzol bzw. DMSO gemessenen Reaktionsgeschwindigkeiten etwa einen Faktor 5000; schon ein Zusatz von 11% Dimethylsulfoxid zu einer Benzollösung vermag die Geschwindigkeit um einen Faktor von ca. 400 zu erhöhen. Da reine Lösungsmittel, welche eine mit diesem Gemisch vergleichbare Dielektrizitätskonstante aufweisen, wesentlich kleinere Geschwindigkeitskonstanten ergeben, wurde die Wirkung des DMSO als Basenkatalyse gedeutet; dabei sollte, wie wir das für die Piperidin- und DABCO-Katalyse der Reaktion mit Dinitrofluorbenzol gezeigt haben, der Zerfall des Zwischenproduktes den katalysierten Schritt darstellen.

Wie ROSS, BARRY & PETERSEN [4] gezeigt haben, wird auch die Reaktion von Allylamin mit Dinitrochlorbenzol in 2-Phenyläthanol durch Dimethylsulfoxid-Zusätze leicht beschleunigt. Da dieselbe Reaktion auch bei hohen Aminkonzentrationen etwas rascher verläuft als bei niedrigen, schlossen die Autoren, dass sowohl Allylamin wie Dimethylsulfoxid als Acceptoren einer Wasserstoffbrücke den Zerfall des Zwischenproduktes **1** erleichtern, also in gewissem Sinne als basische Katalysatoren wirken.

2.1. Die Reaktion von Piperidin mit Dinitrofluorbenzol. Um abzuklären, ob Dimethylsulfoxid wirklich durch Basenkatalyse oder eher durch irgendwelche spezifische Solvations-effekte ins Reaktionsgeschehen eingreift, haben wir folgende Versuche ausgeführt. Wir bestimmten vorerst den Einfluss kleiner DMSO-Zusätze auf die Reaktion von Dinitrofluorbenzol mit Piperidin. Die experimentellen Daten sind in Tabelle a zusammengestellt. Die Geschwindigkeitskonstante 2. Ordnung nimmt mit zunehmender DMSO-Konzentration linear zu, gehorcht also der Gleichung (3). k_u bedeutet den nicht katalysierten¹⁾, k_{DM} den durch Dimethylsulfoxid katalysierten Anteil der Reaktion, wobei $k_{DM} = 22,2 \text{ l}^2 \text{ Mol}^{-2} \text{ s}^{-1}$.

$$k = k_u + k_{DM} [\text{DMSO}] \quad (3)$$

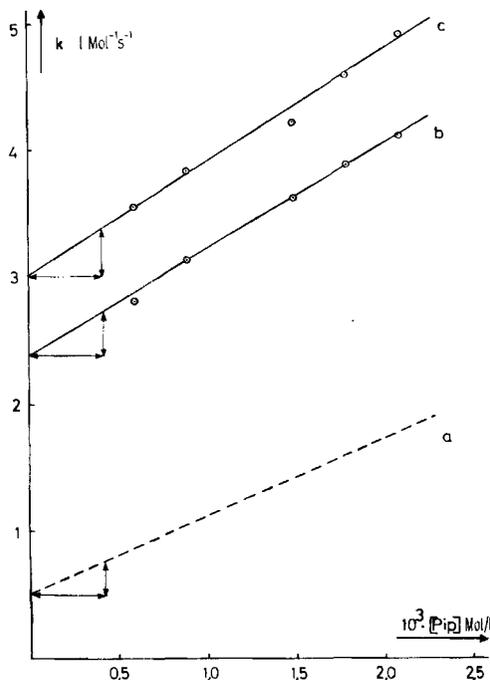
Ein Vergleich mit $k_{PIP} = 615 \text{ l}^2 \text{ Mol}^{-2} \text{ s}^{-1}$, $k_{DA} = 32,2 \text{ l}^2 \text{ Mol}^{-2} \text{ s}^{-1}$ und $k_{PY} = 2,15 \text{ l}^2 \text{ Mol}^{-2} \text{ s}^{-1}$, den Konstanten für den Piperidin-, DABCO- bzw. Pyridin-katalysierten Reaktionsweg [1], ist aufschlussreich. k_{DM} liegt in derselben Grössenordnung wie k_{DA} , ist jedoch wesentlich grösser als k_{PY} ²⁾, obgleich Dimethylsulfoxid ($pK_a \approx 0$ [5]) eine sehr viel schwächere Base als DABCO ($pK_a = 8,19$ [6]) und Pyridin ($pK_a =$

¹⁾ k_u setzt sich seinerseits zusammen aus $k_0 + k_{PIP}$ [Pip], wobei k_0 den völlig unkatalysierten, k_{PIP} den durch Piperidin katalysierten Reaktionsweg beschreibt.

²⁾ Die katalytische Wirkung des Pyridins ist, wie oben erwähnt, teilweise als Mediumseffekt zu verstehen; ein hypothetisches k_{PY} , welches von reiner Basenkatalyse herrührt, dürfte demnach noch kleiner als $2,15 \text{ l}^2 \text{ Mol}^{-2} \text{ s}^{-1}$ sein.

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

a) DNFB ($2,75 \cdot 10^{-5} \text{ M}$) + Pip (10^{-3} M) in Funktion von [DMSO]									
[DMSO]	M	0,00	0,02	0,03	0,05	0,08	0,11	0,15	0,20
k	($\text{l} \cdot \text{Mol}^{-1} \text{s}^{-1}$)	1,13	1,57	1,78	2,21	2,92	3,55	4,47	5,57
b) DNFB ($2,75 \cdot 10^{-5} \text{ M}$) + Pip (10^{-3} M) in Funktion von [DMSO]									
[DMSO]	M	0	0,05	0,10	0,15	0,20			
k	($\text{l} \cdot \text{Mol}^{-1} \text{s}^{-1}$)	0,086	0,11	0,134	0,157	0,18			
c) DNFB ($2,75 \cdot 10^{-5} \text{ M}$) + Pip + DMSO (0,1 M) in Funktion von [Pip]									
$10^3 \cdot [\text{Pip}]$	M	0,6	0,9	1,5	1,8	2,1			
k	($\text{l} \cdot \text{Mol}^{-1} \text{s}^{-1}$)	2,81	3,14	3,63	3,89	4,12			
d) DNFB ($2,75 \cdot 10^{-5} \text{ M}$) + Pip + DMSO (0,13 M) in Funktion von [Pip]									
$10^3 \cdot [\text{Pip}]$	M	0,6	0,9	1,5	1,8	2,1			
k	($\text{l} \cdot \text{Mol}^{-1} \text{s}^{-1}$)	3,55	3,84	4,22	4,59	4,91			
e) DNFB ($2,75 \cdot 10^{-5} \text{ M}$) + Pip (10^{-3} M) in Funktion von [Dioxan]									
[Dioxan]	M	0	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5		
k	($\text{l} \cdot \text{Mol}^{-1} \text{s}^{-1}$)	1,08	1,07	1,12	1,10	1,12	1,12		

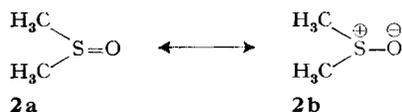


Geschwindigkeitskonstanten 2. Ordnung der Reaktion von Piperidin mit 2,4-Dinitrofluorbenzol in Abhängigkeit der Piperidinkonzentration

a: ohne Zusätze, aus [1] übernommen; b: Zusatz von 0,1M DMSO; c: Zusatz von 0,13M DMSO

5,23 [7]) darstellt. Es scheint uns deshalb sehr unwahrscheinlich, dass Dimethylsulfoxid hauptsächlich als basischer Katalysator wirken soll, wenn auch die genannten Basizitäten für wässrige Lösungen gelten und nicht ohne weiteres mit jenen in benzolischer Lösung verglichen werden können.

2.2. *Die relativen Basizitäten von Dimethylsulfoxid und Pyridin in Benzol.* Es ist wohl bekannt [8], dass Solvatationseffekte einen enormen Einfluss auf die Basizität von Anionen ausüben. Es wäre nun denkbar, dass das in Wasser gut solvatisierte und daher schwach basische Dimethylsulfoxid als stark dipolare Molekel, bei dem die mesomere Grenzstruktur **2b** wesentlich beteiligt ist, in einem völlig unpolaren, aprotischen und deshalb sehr schlecht solvatisierenden Lösungsmittel wie Benzol eine so



grosse Basizitätssteigerung erfährt, dass es sich in seinen Eigenschaften als Base den Aminen DABCO oder Pyridin anzugleichen vermöchte; die Basizitäten der Amine würden sich, dank ihrer nur schwach polaren Strukturen, weniger stark ändern. Um diese Möglichkeit zu prüfen, bestimmten wir die Lage der Ionisationsgleichgewichte zwischen Pikrinsäure und Dimethylsulfoxid und zum Vergleich zwischen derselben Säure und Pyridin in Benzol. Diese auf spektrophotometrischem Weg gemessenen Gleichgewichtskonstanten sollten ein relatives Mass für die Basizität von Dimethylsulfoxid und Pyridin in Benzol darstellen. Es ergab sich für Dimethylsulfoxid $K \approx 1$, für Pyridin $K \approx 3000^3$); das Resultat zeigt, dass die Desolvatation in Benzol zwar die Basizität des Dimethylsulfoxids relativ zu derjenigen des Pyridins um ca. zwei Zehnerpotenzen erhöht, jedoch bei weitem nicht in dem Mass, dass Dimethylsulfoxid nun etwa gleich oder stärker basisch als Pyridin würde und dass dessen katalytische Wirkung als Basenkatalyse gedeutet werden könnte.

2.3. *Weiterer Nachweis von Mediumseffekten.* Der Einfluss von Dimethylsulfoxid-Zusätzen auf die Reaktion von Piperidin mit Dinitrochlorbenzol weist ebenfalls auf einen Mediumseffekt statt auf eine Basenkatalyse hin. Es ist bekannt, dass diese Reaktion durch starke Basen wie Piperidin nicht katalysiert wird [9], dass also im kinetischen Ausdruck (2) $k_2 \gg k_{-1}$ und deshalb $k = k_1$ ist; allfällige Terme $k_3^2[B_i]$ lassen sich demnach experimentell gar nicht feststellen. Wie die Resultate in Tabelle b jedoch zeigen, nimmt die Geschwindigkeitskonstante 2. Ordnung mit zunehmender Dimethylsulfoxid-Konzentration beträchtlich zu; dies kann man nur durch einen die Teilkonstante k_1 vergrössernden Mediumseffekt erklären.

In Übereinstimmung mit BUNNETT & GARST [10] halten wir auch in der von ROSS, BARRY & PETERSEN [4] untersuchten Reaktion von Allylamin mit Dinitrochlorbenzol den ersten Teilschritt k_1 für allein geschwindigkeitsbestimmend und sehen in den geringen katalytischen Effekten von Allylamin und Dimethylsulfoxid Mediumseinflüsse auf k_1 .

³⁾ Wir legten keinen besonderen Wert auf eine möglichst exakte Bestimmung dieser Konstanten, da uns nur Grössenordnungen interessieren; der experimentelle Aufwand steigt stark an, wenn sehr genaue Resultate gewünscht werden.

Ein Mediumseffekt, welcher eine oder mehrere der Teilkonstanten k_1 , k_{-1} , k_2 und k_3^{Pip} in der Reaktion des Dinitrofluorbenzols mit Piperidin beeinflusst, lässt sich ebenfalls direkt nachweisen. Dazu wurden die Geschwindigkeitskonstanten k in Abhängigkeit der Piperidinkonzentration unter Zusatz einer konstanten Menge Dimethylsulfoxid gemessen (Tabelle c, d; Figur). Wie früher [1] gezeigt wurde, ist k eine lineare Funktion von der Piperidinkonzentration, d. h. es gilt die Beziehung $k_{-1} \gg k_2 + k_3^{\text{Pip}}[\text{Pip}]$, was Gleichung (2) und (3) vereinfacht. Wäre Dimethylsulfoxid einfach ein basischer Katalysator und würde lediglich einen Term $k_3^{\text{DM}}[\text{DMSO}]$ zur Gesamt-

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

geschwindigkeitskonstanten beitragen, müsste die Steigung der drei Geraden (Figur), welche dem Ausdruck $k_1 k_3^{\text{Pip}}[\text{Pip}]/k_{-1}$ entspricht, von der Dimethylsulfoxid-Konzentration unabhängig sein; lediglich der Achsenabschnitt würde sich um $k_1 k_3^{\text{DM}}[\text{DMSO}]/k_{-1}$ vergrössern. Dimethylsulfoxid-Zusätze vergrössern jedoch diese Steigung recht wesentlich: sie beträgt ohne DMSO-Zusatz $615 \text{ l}^2 \text{ Mol}^{-2} \text{ s}^{-1}$ [1]; bei einer DMSO-Konzentration von 0,1 bzw. 0,13 M nimmt diese Steigung den Wert von 800 bzw. $910 \text{ l}^2 \text{ Mol}^{-2} \text{ s}^{-1}$ an. Man kann dieses Ergebnis nur als Mediumseffekt verstehen.

3. Der Einfluss von Dioxan auf die Reaktionsgeschwindigkeit und der Mechanismus der Dimethylsulfoxid- und Methanol-Katalyse. – Die Einsicht, dass die Dimethylsulfoxid- und Methanol-Katalyse [1] als Mediumseffekte aufgefasst werden müssen, sagt noch nichts über deren eigentlichen Wirkungsmechanismus aus. Immerhin konnten SUHR [3] für den Fall des Dimethylsulfoxids, BERNASCONI & ZOLLINGER [1] für das Beispiel des Methanols zeigen, dass es sich nicht einfach um einen Polari-tätseffekt, bewirkt durch die Erhöhung der Makro-Dielektrizitätskonstanten des Systems, handeln kann. Wir glauben ferner, gewisse Unterschiede im Verhalten von Methanol und Dimethylsulfoxid feststellen zu können: Methanol scheint hauptsächlich einen Einfluss auf k_2 , k_3^{Pip} und/oder k_{-1} auszuüben⁴⁾, was schliesslich bei einer Methanolkonzentration von 0,15 M dazu führt, dass $k_2 + k_3^{\text{Pip}}[\text{Pip}] \gg k_{-1}$ und damit $k = k_1$ wird, während Dimethylsulfoxid in erster Linie k_1 erhöhen dürfte, wie dies aus den Versuchen mit Dinitrofluorbenzol deutlich hervorgeht.

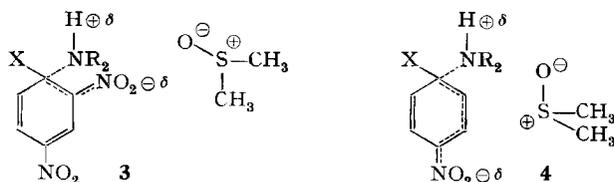
Der Einfluss von *p*-Dioxan auf die Reaktionsgeschwindigkeit ist in diesem Zusammenhang von Interesse. *p*-Dioxan ist wegen seiner Symmetrie eine unpolare Molekel, deren Dielektrizitätskonstante mit jener von Benzol fast genau übereinstimmt [11]. *p*-Dioxan besitzt jedoch Bindungsdipole zwischen Kohlenstoff- und Sauerstoffatomen und sollte in dieser Beziehung mit Methanol einigermaßen vergleichbar sein⁵⁾. Übt *p*-Dioxan eine ähnliche Wirkung auf die Reaktionsgeschwindigkeit aus wie Methanol, dürfte man eine Wechselwirkung der C–O-Bindungsdipole mit einem oder beiden Übergangszuständen der uns interessierenden Reaktion als die Hauptursache der Be-

⁴⁾ Die Tatsache, dass Methanol die Konstante k_1 verkleinert [1], ist in diesem Zusammenhang ohne Belang, da es sich dabei wahrscheinlich um eine Erniedrigung der Nucleophilie des Amins durch Wasserstoffbrücken-Solvatation handelt, also eine Wechselwirkung mit dem Grundzustand widerspiegelt. Demgegenüber beziehen sich die hier interessierenden Effekte auf Wechselwirkungen des Katalysators mit Übergangszuständen (siehe unten).

⁵⁾ Was die Basizitäten von Methanol und *p*-Dioxan anbetrifft, so sind diese von etwa derselben Grössenordnung, jedoch viel zu klein [12], um katalytisch von Bedeutung zu sein.

schleunigung durch Methanol betrachten. Ist *p*-Dioxan hingegen ein sehr viel schlechterer oder gar kein Katalysator, müsste daraus geschlossen werden, dass in erster Linie das saure Proton des Methanols für dessen katalytische Wirkung verantwortlich gemacht werden muss und bei der Ablösung der Abgangsgruppe eine Rolle spielt, wie dies ursprünglich von PIETRA & FAVA [8] vorgeschlagen wurde. Die in der Tabelle c zusammengestellten Resultate zeugen sehr deutlich, dass *p*-Dioxan-Zusätze keinen nachweisbaren Einfluss auf die Reaktionsgeschwindigkeit ausüben. Die letztere Deutung der Methanolkatalyse erscheint deshalb als die beste.

Die Wirkungsweise des Dimethylsulfoxids zu deuten ist schwieriger. Bekanntlich gilt Dimethylsulfoxid als schlechtes Solvatationsmittel für kleine Anionen, aber als relativ gutes für grosse Anionen und ausgedehnte dipolare Strukturen mit delokalisierte negativer Ladung, wie sie z. B. die beiden Übergangszustände unserer nucleophilen Substitution darstellen [8]. Wir halten deshalb eine spezifische Solvation dieser Übergangszustände, symbolisiert durch **3**, als die wahrscheinlichste Variante;



für die von SUHR [3] untersuchte Reaktion des 4-Nitrofluorbenzols kann man in entsprechender Weise eine Struktur, wie sie durch **4** angedeutet ist, annehmen; dabei können auch zwei oder mehrere Molekeln Dimethylsulfoxid zwischen den positiven und negativen Zentren der Übergangszustände liegen⁶⁾.

Die geringe Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeiten einer Reihe von Aminolysen des Dinitrochlorbenzols in Chloroform und in 2-Phenyläthanol durch Nitrogruppenhaltige Verbindungen [14] dürfte eine ähnliche spezifische Solvation durch die dipolare Nitrogruppe als Ursache haben, wie dies BUNNERT & GARST [10] bereits vermuteten, und nicht auf Basenkatalyse zurückzuführen sein, zumal die Basizität von Nitrogruppen noch um mehrere Zehnerpotenzen geringer ist als diejenige von Dimethylsulfoxid [12].

Eine andere Deutung, wonach Dimethylsulfoxid mit dem Amin einen Wasserstoffbrückenkomplex (**5**) bildet und das Amin dadurch eine erhöhte nucleophile Reaktivität erlangt [14],



würde zwar der Tatsache gerecht, dass sowohl die Reaktion des Dinitrofluor- wie die des Dinitrochlorbenzols katalysiert wird. Jedoch würde man dann erwarten, dass Piperidin als viel stärkere Base ein entsprechend besserer Wasserstoffbrücken-Acceptor⁷⁾ wäre und dadurch eine noch nucleophilere Partikel erzeugen müsste (**6**); Piperidin sollte demzufolge nicht nur die Reaktion des Dinitrofluorbenzols, sondern auch die des Dinitrochlorbenzols beträchtlich katalysieren. Dies ist nicht der Fall, so dass eine solche Deutung auszuschliessen ist.

⁶⁾ Auch eine Polarisierung des Substrates durch Dimethylsulfoxid, wie dies von KINGSBURY [13] vorgeschlagen worden ist, mag eine gewisse Rolle spielen.

⁷⁾ Für eine Korrelation zwischen der Basizität und der Stärke als Wasserstoffbrücken-Acceptor siehe z. B. ARNETT [12].

4. Experimentelles. – 4.1. *Verbindungen.* Benzol wurde über einer Natrium-Kalium-Legierung unter Rückfluss gekocht, destilliert und über Molekularsieben aufbewahrt. Piperidin, Pyridin, Dinitrofluor- und Dinitrochlor-benzol wurden nach beschriebenen Methoden [1] gereinigt. Dimethylsulfoxid wurde über Calciumhydrid getrocknet und bei 8 Torr destilliert, Sdp. 72°. *p*-Dioxan wurde nach FIESER [15] gereinigt. Pikrinsäure wurde zweimal aus Benzol umkristallisiert, Smp. 122°.

4.2. *Kinetische Versuche.* Alle Reaktionsgeschwindigkeiten wurden nach der früher beschriebenen spektrophotometrischen Methode [1] gemessen.

4.3. *Messung der Ionisationsgleichgewichte.* Eine 10^{-4} M benzolische Lösung von Pikrinsäure weist bei 340 nm bei einer Schichtdicke von 1 cm eine Absorption von $E_{HA} = 0,34$ auf. Gibt man Piperidin in höherer als 10^{-4} M- oder Pyridin in höherer als 10^{-2} M- Konzentration hinzu, so ionisiert sich Pikrinsäure vollständig zum Ionenpaar Pikratanion-Ammoniumion, was man daraus ersieht, dass die Absorption bei höheren Aminkonzentrationen gleichbleibt. Das Ionenpaar (IP) absorbiert bei 340 nm und bei gleicher Schichtdicke ziemlich stark: $E_{IP} = 1,475$. Gibt man zur Pikrinsäurelösung $5 \cdot 10^{-1}$ M Dimethylsulfoxid bzw. $5 \cdot 10^{-4}$ M Pyridin hinzu, so wird die Pikrinsäure

$$IP = (HA) \frac{E - E_{HA}}{E_I - E_{HA}} \quad (4)$$

nur unvollständig ionisiert: $E = 0,705$ bzw. $E = 0,965$. Aus Gleichung (4) lässt sich die Konzentration des Ionenpaares leicht berechnen; dabei bedeutet (HA) die stöchiometrische Pikrinsäurekonzentration. Durch die beiden Bedingungen (5) und (6), wobei [HA] die effektive Pikrinsäure-

$$[IP] + [HA] = (HA) \quad (5); \quad [IP] + (B) = (B) \quad (6)$$

konzentration, (B) die stöchiometrische und [B] die effektive Konzentration der freien Base bedeuten, kann man schliesslich die Gleichgewichtskonstante (7) ermitteln.

$$K = [IP]/[HA][B]. \quad (7)$$

SUMMARY

(1) The rates of the reactions of 2,4-dinitrofluoro- and 2,4-dinitrochlorobenzene with piperidine as influenced by the addition of dimethylsulfoxide and *p*-dioxane have been measured in benzene solution.

(2) The reaction of 2,4-dinitrofluorobenzene with piperidine is about as strongly catalyzed by dimethylsulfoxide as by 1,4-diaza-[2.2.2]-bicyclooctane and much more strongly than by pyridine.

(3) The equilibrium constants of the equilibria between dimethylsulfoxide and picric acid and between pyridine and picric acid were evaluated to be 1 and 3000 respectively. This shows that dimethylsulfoxide is still much less basic than pyridine in benzene solution; therefore it can not act as a basic catalyst as proposed by SUHR for an analogous reaction.

(4) A change in the dependence on piperidine concentration upon the addition of dimethylsulfoxide is another indication for a medium effect to be operating.

(5) The reaction of 2,4-dinitrochlorobenzene with piperidine, which is known to be insensitive to base catalysis, is nevertheless accelerated by dimethylsulfoxide; this constitutes a further proof that dimethylsulfoxide does not simply accelerate the rate by base catalysis.

(6) The reaction of the fluoro compound is not influenced by the addition of *p*-dioxane. This result allows some mechanistic conclusions as to the way dimethylsulfoxide catalyzes the reaction, and confirms conclusions previously drawn about the mechanism of methanol-catalysis.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] 3. Mitteilung C. F. BERNASCONI & HCH. ZOLLINGER, *Helv.* **49**, 103 (1966).
 [2] M. BODENSTEIN, *Z. physik. Chem.* **85**, 329 (1913).
 [3] H. SUHR, *Ber. Bunsenges.* **67**, 893 (1963).
 [4] S. D. ROSS, J. E. BARRY & R. C. PETERSEN, *J. Amer. chem. Soc.* **83**, 2133 (1961).
 [5] P. NYLEN, *J. anorg. allgem. Chem.* **246**, 227 (1941).
 [6] G. SCHWARZENBACH, B. MAISSER & H. ACKERMANN, *Helv.* **35**, 2333 (1952).
 [7] A. GERO & J. J. MARKHAM, *J. org. Chemistry* **16**, 1835 (1962).
 [8] A. J. PARKER, *Quart. Rev.* **16**, 163 (1962).
 [9] F. PIETRA & A. FAVA, *Tetrahedron Letters* **223**, 1535 (1963).
 [10] J. F. BUNNETT & R. H. GARST, *J. Amer. chem. Soc.* **87**, 3875 (1965).
 [11] LANDOLT-BÖRNSTEIN, «Zahlenwerte und Funktionen», 6. Aufl., Springer, Berlin-Göttingen-Heidelberg 1959, Bd. II/6, S. 613.
 [12] E. M. ARNETT, *Progr. phys. org. Chemistry* **1**, 223 (1963).
 [13] C. A. KINGSBURY, *J. org. Chemistry* **29**, 3262 (1964).
 [14] S. D. ROSS, *Progr. phys. org. Chemistry* **1**, 31 (1963).
 [15] L. F. FIESER, «Experiments in Organic Chemistry», 2nd Ed., D. C. Heath & Co., Boston 1941, S. 360.

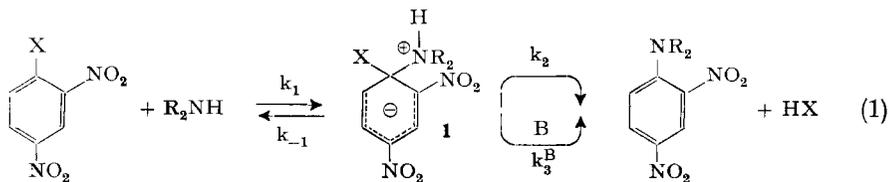
298. Katalytische Effekte bei den Reaktionen von 2,4-Dinitrofluorbenzol und 2,4-Dinitrochlorbenzol mit *p*-Anisidin in Benzol

5. Mitteilung über nucleophile aromatische Substitutionsreaktionen [1]

von C. F. Bernasconi und Hch. Zollinger

(14. X. 66)

1. Einleitung. – In zwei früheren Mitteilungen [1] [2] diskutierten wir katalytische Effekte auf die Reaktionen von Piperidin mit 2,4-Dinitrofluor- und 2,4-Dinitrochlorbenzol (DNFB und DNCB). In dieser Arbeit berichten wir über die Reaktionen von *p*-Anisidin mit denselben Substraten. Wir wollen die Effekte wieder auf der Grundlage des Additions-Eliminationsmechanismus (1) diskutieren. k_3^B steht für den durch



irgendeine anwesende Base katalysierten, k_2 für den nicht katalysierten Zerfall des Zwischenprodukts **1** oder einer tautomeren (am Nitrosauerstoff protonierten) Form von **1**. Die Geschwindigkeitskonstante 2. Ordnung für die Gesamtreaktion lässt sich nach dem BODENSTEIN'schen Stationaritätsprinzip [3] ableiten und ist in Gleichung (2) als Funktion der Teilschrittkonstanten dargestellt¹⁾. Der Summenterm $\sum k_3^B [B]$

¹⁾ Für eine ausführliche Auseinandersetzung mit diesem Mechanismus und dessen Konsequenzen vgl. [2].