

1. Katalytische Effekte bei den Reaktionen von 2,4-Dinitrofluorbenzol mit Benzylamin und N-Methylbenzylamin in Benzol

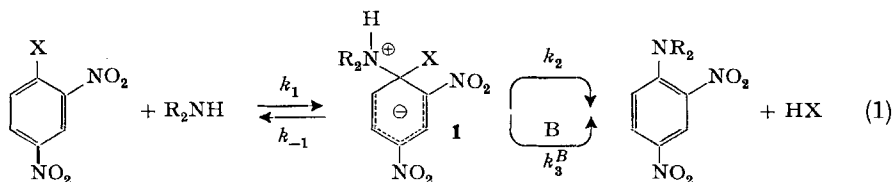
6. Mitteilung über nucleophile aromatische Substitutionsreaktionen [1]

von C. F. Bernasconi und Hch. Zollinger

(20. X. 66)

1. Einleitung. – Es ist bekannt, dass Reaktionen des 2,4-Dinitrofluorbenzols (DNFB) mit einer Reihe primärer und sekundärer Amine in unpolaren Lösungsmitteln basenkatalysiert sind [1–5]. Es liegen jedoch noch zu wenige systematische Studien vor, die eine quantitative Korrelation zwischen den Eigenschaften des Amins als Reaktionspartner und dem Ausmass der Basenkatalyse erlauben würden. Wir stellten uns die Aufgabe, eine solche Beziehung aufzufinden, um eine tiefere Einsicht in das Wesen dieser Basenkatalyse zu gewinnen. Wir haben zwei tertiäre Amine, nämlich Pyridin und 1,4-Diaza-bicyclo[2.2.2]octan (DABCO) als Standardkatalysatoren gewählt, um die verschiedenen Reaktionen untereinander vergleichen zu können.

Als Mass für die Stärke der Katalyse verwenden wir den experimentell leicht zugänglichen Quotienten k_3^B/k_2 , wobei k_3^B den basenkatalysierten, k_2 den nicht katalysierten Zerfall des Zwischenproduktes **1** oder einer tautomeren Form von **1** darstellt¹⁾.



2. Die Reaktion von Benzylamin mit 2,4-Dinitrofluorbenzol. – 2.1. *Reaktionsordnung in bezug auf Benzylamin.* Die Geschwindigkeitskonstanten 2. Ordnung der unter Bedingungen pseudo-erster Ordnung geführten Reaktionen sind in Tabelle 1a zusammengestellt und in Fig. 1 als Funktion der Benzylaminkonzentration [BA] graphisch dargestellt. k ist in nicht linearer Weise von der Benzylaminkonzentration abhängig, was stark an die Hydroxylionenkatalyse der Reaktion von Piperidin mit verschiedenen 2,4-Dinitrophenyläthern in wässrigem Dioxan [7] [8] und der Reaktion von Dimethylamin mit *p*-Nitrophenylphosphat erinnert [9]. Diese nicht lineare Abhängigkeit ist charakteristisch für einen Zweischritt-Mechanismus, wie er in Gleichung (1) dargestellt ist, und deutet darauf hin, dass k_{-1} und der Ausdruck k_3^{BA} [BA] – hier wirkt Benzylamin als Katalysatorbase – von derselben Grössenordnung sind. Dies geht unmittelbar aus dem zum Mechanismus (1) gehörigen kinetischen Ausdruck (2) hervor:

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

¹⁾ Eine ausführliche Diskussion des in Gleichung (1) dargestellten und in seiner ursprünglichen Form auf BUNNETT [6] zurückgehenden Mechanismus findet sich an anderer Stelle [4].

Wenn $k_{-1} \gg k_2 + k_3^B[B]$, so nimmt k linear mit der Konzentration irgendeiner Base B, für die $k_3^B \neq 0$, zu (Gleichung (3)). Für $k_2 \gg k_{-1}$ gilt $k = k_1$, d.h. k wird unabhängig von der Konzentration jeglicher anwesenden Base. Dazwischen liegt der Fall,

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

wo $k_{-1} \approx k_3^B[B]$ und zu einer sich asymptotisch dem Grenzwert k_1 nähernden Funktion von der Basenkonzentration führt, wie dies in Fig. 1 für Benzylamin als Katalysator zum Ausdruck kommt. Die Grössen k_1 , k_2/k_{-1} und k_3^{BA}/k_{-1} lassen sich durch Einsetzen der experimentellen Datenpaare k und $[BA]$ in Gleichung (4) errechnen²⁾

$$k = \frac{k_1 k_2 + k_1 k_3^{BA} [BA]}{k_{-1} + k_2 + k_3^{BA} [BA]} \quad (4)$$

und sind in Tabelle 3a aufgeführt.

Tabelle 1. *Geschwindigkeitskonstanten 2. Ordnung der Reaktion von Benzylamin (BA) mit 2,4-Dinitrofluorbenzol (DNFB) bei 25° in Benzol*

a) DNFB ($5,20 \cdot 10^{-5}$ M) + BA in Funktion von [BA]								
[BA]	Mol	0,001	0,002	0,003	0,005	0,010	0,015	0,020
$10^2 \cdot k$	(l Mol ⁻¹ s ⁻¹)	0,83	1,10	1,29	1,70	2,43	3,19	3,64
b) DNFB ($5,20 \cdot 10^{-5}$ M) + BA (0,003 M) in Funktion von [Py]								
[Py]	Mol	0,000	0,005	0,010	0,015	0,020	0,025	
$10^2 \cdot k$	(l Mol ⁻¹ s ⁻¹)	1,29	2,00	2,68	3,31	3,86	4,40	
c) DNFB ($5,20 \cdot 10^{-5}$ M) + BA (0,003 M) in Funktion von [DABCO]								
[DABCO]	Mol	0,000	0,001	0,002	0,003	0,005	0,010	0,015
$10^2 \cdot k$	(l Mol ⁻¹ s ⁻¹)	1,29	1,60	1,86	2,03	2,39	3,19	3,85

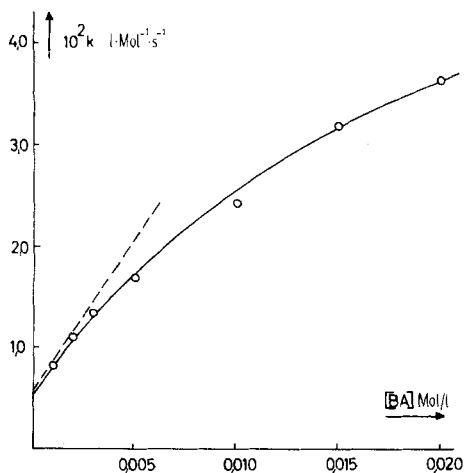


Fig. 1. *Geschwindigkeitskonstanten 2. Ordnung der Reaktion von Benzylamin mit DNFB in Funktion der Benzylaminkonzentration*

²⁾ Zur Berechnung verwendeten wir ein auf dieses Problem abgeändertes, nicht lineares Regressions-Computerprogramm von KAISER [10]. Die Rechnungen wurden im Rechenzentrum der ETH ausgeführt.

2.2. *Pyridin- und DABCO-Katalyse.* In Tabelle 1b und 1c sind die Geschwindigkeitskonstanten der Reaktion von Benzylamin mit Dinitrofluorbenzol in Abhängigkeit der Katalysatorzusätze Pyridin und DABCO aufgeführt und in Fig. 2 und 3 graphisch dargestellt. Es handelt sich wieder um Konstanten, die nicht linear von der Katalysatorkonzentration abhängig sind; die daraus mittels Gleichung (2) – für $k_1 \sum k_3^B [B]$ steht $k_1 k_3^{BA} [BA] + k_1 k_3^{Py} [Py]$ bzw. $k_1 k_3^{BA} [BA] + k_1 k_3^{DA} [DABCO]$ – berechneten Grössen k_1 , k_3^{Py}/k_{-1} und k_3^{DA}/k_{-1} sind in Tabelle 3a zu finden.

Da es sich um ein und dieselbe Reaktion handelt, sollte sich bei den drei Katalysatoren Benzylamin, Pyridin und DABCO derselbe Wert für k_1 ergeben. Die Konstante k_1 (0,188), welche aus der Pyridinabhängigkeit berechnet wurde, ist jedoch wesentlich grösser als die beiden k_1 -Werte (0,0866 bzw. 0,077) aus der Benzylamin- bzw. DABCO-Abhängigkeit. Derartige Unterschiede in den k_1 -Werten sind ein starker Hinweis darauf, dass Mediumseffekte, welche die Teilkonstanten k_1 , k_{-1} , k_2 und k_3^B verändern, eine gewisse Rolle spielen. Ein vergleichbarer Effekt des Pyridins konnte indirekt bereits bei den Reaktionen von Piperidin mit 2,4-Dinitrofluorbenzol [4] und von *p*-Anisidin mit demselben Substrat und mit 2,4-Dinitrochlorbenzol [1] nachgewiesen werden. Dadurch werden natürlich auch die berechneten Quotienten k_2/k_{-1} , k_3^B/k_{-1} und damit k_2/k_3^B verfälscht, was die Interpretation erschwert.

Die DABCO-Katalyse dürfte hingegen vornehmlich als reine Basenwirkung zu verstehen sein, wie dies schon bei den oben erwähnten Reaktionen des Piperidins und *p*-Anisidins gezeigt wurde.

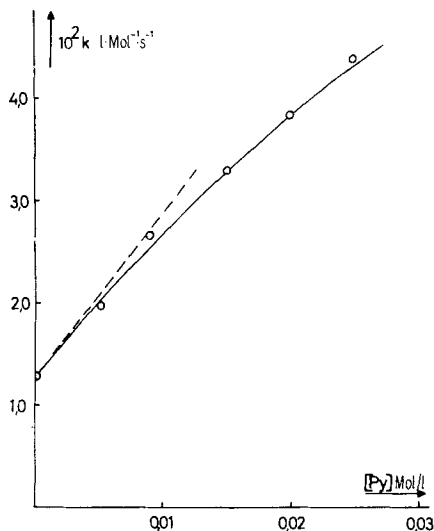


Fig. 2. Geschwindigkeitskonstanten 2. Ordnung der Reaktion von Benzylamin mit DNFB in Funktion der Pyridinkonzentration

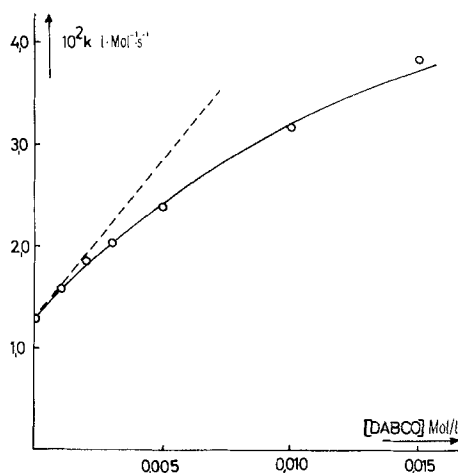


Fig. 3. Geschwindigkeitskonstanten 2. Ordnung der Reaktion von Benzylamin mit DNFB in Funktion der DABCO-Konzentration

3. Die Reaktion von N-Methylbenzylamin mit 2,4-Dinitrofluorbenzol. –

3.1. *Reaktionsordnung in bezug auf N-Methylbenzylamin.* Die Geschwindigkeitskonstante 2. Ordnung k (experimentelle Resultate s. Tabelle 2a und Fig. 4) lässt sich, im

Gegensatz zur Benzylamin-Reaktion, als lineare Funktion der N-Methylbenzylamin-Konzentration $[MBA]$ darstellen (5); k_0 steht für den unkatalysierten, k_{MBA} für den N-Methylbenzylamin-katalysierten Anteil an der Gesamtreaktion.

$$k = k_0 + k_{MBA} [MBA]. \quad (5)$$

In der Sprache des Additions-Eliminations-Mechanismus (1) haben wir es mit dem Grenzfall $k_{-1} \gg k_2 + k_3^{MBA} [MBA]$ zu tun, bei dem sich Gleichung (2) zu Gleichung (3) bzw. (6) vereinfacht.

$$k = k_1 \frac{k_2}{k_{-1}} + k_1 \frac{k_3^{MBA}}{k_{-1}} [MBA]. \quad (6)$$

Es können hier nur die Ausdrücke $k_1 k_2 / k_{-1} = k_0$, $k_1 k_3^{MBA} / k_{-1}$ und $k_3^{MBA} / k_2 = k_{MBA} / k_0$ berechnet werden³⁾ (Tabelle 3c).

Tabelle 2. Geschwindigkeitskonstanten 2. Ordnung der Reaktion von N-Methylbenzylamin (MBA) mit 2,4-Dinitrofluorbenzol (DNFB) bei 25° in Benzol

a) DNFB ($5,15 \cdot 10^{-5}$ M) + MBA in Funktion von $[MBA]$										
$[MBA]$	Mol	0,001	0,002	0,003	0,004	0,005	0,008	0,010	0,015	0,020
$10^2 \cdot k$	(l Mol ⁻¹ s ⁻¹)	0,72	0,99	1,23	1,53	1,79	2,67	3,22	4,73	6,14
b) DNFB ($5,15 \cdot 10^{-5}$ M) + MBA (0,003 M) in Funktion von $[Py]$										
$[Py]$	Mol	0,00	0,05	0,10	0,15	0,20				
$10^2 \cdot k$	(l Mol ⁻¹ s ⁻¹)	1,23	1,51	1,87	2,20	2,63				
c) DNFB ($5,15 \cdot 10^{-5}$ M) + MBA (0,003 M) in Funktion von $[DABCO]$										
$[DABCO]$	Mol	0,000	0,002	0,005	0,010	0,015	0,020			
$10^2 \cdot k$	(l Mol ⁻¹ s ⁻¹)	1,23	2,38	4,20	6,80	9,82	12,60			

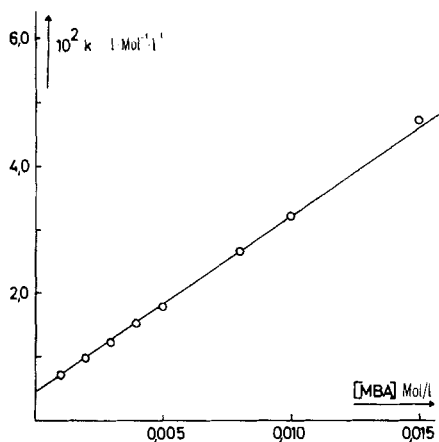


Fig. 4. Geschwindigkeitskonstanten 2. Ordnung der Reaktion von N-Methylbenzylamin mit DNFB in Funktion der N-Methylbenzylamin-konzentration

3.2. Pyridin- und DABCO-Katalyse. Aus den Resultaten in Tabelle 2b und 2c lässt sich leicht zeigen, dass k in linearer Weise von der Katalysatorkonzentration ab-

³⁾ Bei der Identifizierung von k_0 mit $k_1 k_2 / k_{-1}$ und von k_B mit $k_1 k_3^B / k_{-1}$ muss stets bedacht werden, dass Mediumseffekte auf k_1 , k_{-1} , k_2 und k_3^B gewisse Verfälschungen mit sich bringen können, wie dies bei der Reaktion des Benzylamins direkt gezeigt wurde. Deshalb dürfen diese Gleichsetzungen nur als Approximationen aufgefasst werden.

hängt (Fig. 5 und 6) und den Gleichungen (7) und (8) gehorcht. k_{Py} und k_{DA} (vgl. k_B in Tabelle 3c) sind die Konstanten für den durch Pyridin bzw. DABCO katalysierten

$$k = k_u + k_{Py}[Py] \quad (7)^4); \quad k = k_u + k_{DA}[DABCO] \quad (8)^4).$$

Reaktionsweg und bedeuten nach Gleichung (3) $k_1 k_3^{Py}/k_{-1}$ bzw. $k_1 k_3^{DA}/k_{-1}$ ³⁾.

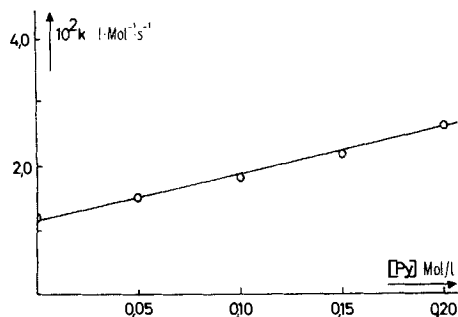


Fig. 5. Geschwindigkeitskonstanten 2. Ordnung der Reaktion von N-Methylbenzylamin mit DNFB in Funktion der Pyridinkonzentration

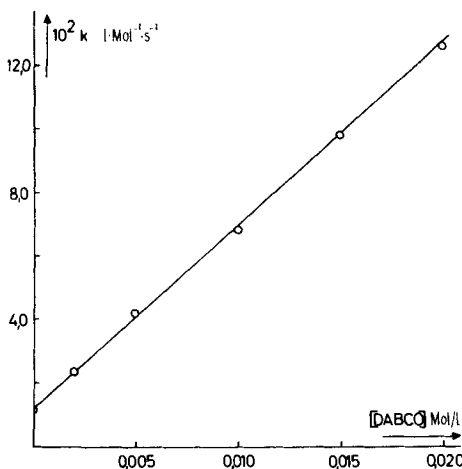


Fig. 6. Geschwindigkeitskonstanten 2. Ordnung der Reaktion von N-Methylbenzylamin mit DNFB in Funktion der DABCO-Konzentration

4. Diskussion. – 4.1. Vergleich von Benzylamin mit N-Methylbenzylamin. Der Übergang von $k_{-1} \approx k_3^B[B]$ zu $k_{-1} \gg k_3^B[B]$ beim Wechsel vom primären Amin Benzylamin zum sekundären Amin N-Methylbenzylamin ist bemerkenswert, da beide etwa dieselbe Basizität haben. Er dürfte in erster Linie auf den sterisch grösseren Raumbedarf des N-Methylbenzylamins zurückzuführen sein, welcher die Abspaltung des Amins aus dem Zwischenprodukt **1** begünstigt und damit k_{-1} erhöht. Auf dieselbe Erscheinung stösst man beim Vergleich der Reaktionen von Dinitrofluorbenzol mit Anilin und N-Methylanilin in 60% Dioxan-40% Wasser: Die erste Reaktion ist von der Hydroxylionenkonzentration unabhängig [11], d. h. $k_2 \gg k_{-1}$, die zweite ist jedoch stark basenkatalysiert [12], also $k_{-1} > k_2$.

4.2. Die katalytische Wirksamkeit der verschiedenen Basen. Für die Reaktion des N-Methylbenzylamins sind DABCO und N-Methylbenzylamin etwa gleich gute Katalysatoren, während Pyridin, seiner geringen Basizität ⁵⁾ zufolge, eine bescheidene Wirkung aufweist.

Bei der Reaktion des Benzylamins liegt der Wert für den Quotienten k_3^{Py}/k_2 im Vergleich zu k_3^{DA}/k_2 ungewöhnlich hoch. Wir haben zwar bereits erwähnt, dass ein Teil der Pyridinkatalyse auf Grund der Nichtkonstanz von k_1 auf einen Mediumseffekt zurückgeführt werden muss, was eine Verfälschung der Quotienten k_3^B/k_2 zur Folge hat.

⁴⁾ $k_u = k_0 + k_{MBA}[MBA] = \text{konst. bei } [MBA] = \text{konst.}$

⁵⁾ Die relativen Basizitäten von Aminen bleiben, von kleineren Unregelmässigkeiten abgesehen, im wesentlichen dieselben beim Übergang von Wasser zu Benzol; vgl. MEAD [13].

Die Anfangssteigung der Kurve in Fig. 2, wo ein Mediumseffekt wegen der geringen Pyridinkonzentration noch klein sein dürfte, sollte dagegen ein zuverlässigeres Mass der (basen)-katalytischen Wirkung abgeben als der Quotient k_3^{Py}/k_{-1} , zu dessen Berechnung der ganze Kurvenverlauf diene. In Tabelle 3 b sind die aus den Anfangssteigungen bzw. Achsenabschnitten gewonnenen phänomenologischen Teilkonstanten k_0 und k_B für alle drei Katalysatoren zusammengestellt. Die Änderung in $k_3^B/k_2 = k_B/k_0$ gegenüber den aus k_3^B/k_{-1} und k_2/k_{-1} gewonnenen Quotienten sind gering und ändern das oben gewonnene Bild nicht grundsätzlich. Pyridin ist offensichtlich ein im Vergleich zu DABCO verhältnismässig guter Katalysator. Es ist denkbar, dass die sterischen Verhältnisse für den Angriff des Pyridins bei der Reaktion mit einem primären

Tabelle 3. Teilkonstanten der Reaktionen von DNFB mit Benzylamin und N-Methylbenzylamin in Benzol

a) Benzylamin + DNFB ^{a)}				
Katalysator	k_1	$\frac{k_2}{k_{-1}}$	$\frac{k_3^B}{k_{-1}}$	$\frac{k_3^B}{k_2}$
	l Mol ⁻¹ s ⁻¹		l Mol ⁻¹	l Mol ⁻¹
BA	0,0866	0,0766	32,7	427
Pyridin	0,188	0,0734 ^{b)}	9,28	121 ^{c)}
DABCO	0,0771	0,208 ^{b)}	24,4 ^{d)}	318 ^{d)}

a) Alle Daten der Tabelle 1 berücksichtigt.

b) $k_2/k_{-1} + k_3^{BA}/k_{-1}$.

c) 9,28/0,0766.

d) Statistisch korrigiert.

b) Benzylamin + DNFB ^{a)}			
Katalysator	$k_0 = k_1 \frac{k_2}{k_{-1}}$	$k_B = k_1 \frac{k_3^B}{k_{-1}}$	$\frac{k_B}{k_0} = \frac{k_3^B}{k_2}$
	l Mol ⁻¹ s ⁻¹	l ² Mol ⁻² s ⁻¹	l Mol ⁻¹
BA	0,0052	3,00	577
Pyridin	0,0052	1,60	307
DABCO	0,0052	1,55 ^{b)}	298 ^{b)}

a) Aus den Anfangssteigungen der Figuren 1–3.

b) Statistisch korrigiert.

c) N-Methylbenzylamin + DNFB			
Katalysator	$k_0 = k_1 \frac{k_2}{k_{-1}}$	$k_B = k_1 \frac{k_3^B}{k_{-1}}$	$\frac{k_B}{k_0} = \frac{k_3^B}{k_2}$
	l Mol ⁻¹ s ⁻¹	l ² Mol ⁻² s ⁻¹	l Mol ⁻¹
MBA	0,0045	2,68	595
Pyridin	0,0045	0,072	16
DABCO	0,0045	2,83 ^{a)}	630 ^{a)}

a) Statistisch korrigiert.

Amin günstiger sind als mit einem sekundären. Damit liesse sich auch verstehen, warum bei der Reaktion von Dinitrofluorbenzol mit *p*-Anisidin DABCO einen nur etwa siebenmal stärkeren Katalysator als Pyridin darstellt [1], während bei den sekundären Aminen Piperidin [4] und N-Methylbenzylamin DABCO etwa 15mal wirksamer ist als Pyridin⁶⁾. Wie sterische Faktoren bei der Basenkatalyse von Reaktionen dieses Typs eine entscheidende Rolle spielen können, geht auch aus der Tatsache hervor, dass die Reaktion von Dinitrofluorbenzol mit Piperidin in Benzol durch Triäthylamin-Zusätze unbeeinflusst bleibt [2], durch das zwar schwächer basische⁷⁾, am Stickstoff sterisch jedoch wohl weniger gehinderte DABCO mässig stark katalysiert ist [4].

Interessant ist eine Gegenüberstellung der relativen Katalysierbarkeiten (k_3^B/k_2) der vorliegenden Reaktionen mit den Reaktionen von 2,4-Dinitrofluorbenzol mit Piperidin als stärker basischem, und von Dinitrofluorbenzol mit *p*-Anisidin als schwächer basischem Amin. Im ersten Fall betragen $k_3^{DA}/k_2 = 64,5$ und $k_3^P/k_2 = 4,3$ [4], im zweiten Beispiel $k_3^{DA}/k_2 \geq 5500$ und $k_3^P/k_2 \geq 750$ [1]. Eine starke Tendenz zu höheren k_3^B/k_2 -Werten mit abnehmender Basizität des angreifenden Amins ist, trotz gewissen Unstimmigkeiten im Detail, unverkennbar. Wir werden in einer späteren Mitteilung auf die mechanistische Bedeutung dieser Erscheinung näher eingehen.

5. Experimentelles. – *5.1. Verbindungen.* Benzol wurde über einer Natrium-Kalium-Legierung unter Rückfluss gekocht und destilliert. Benzylamin *purissimum* FLUKA und N-Methylbenzylamin *pract.* FLUKA wurden über Natrium gekocht und im Vakuum destilliert, wobei jeweils eine mittlere Fraktion aufbewahrt wurde. N-Methylbenzylamin enthielt nach diesen Operationen noch ca. 1% Benzylamin, welches durch präparative Gas-Chromatographie⁸⁾ auf einer Emulphoro-stationären Phase praktisch quantitativ entfernt werden konnte. N-(2,4-Dinitrophenyl)-benzylamin (Smp. 146°) und N-(2,4-Dinitrophenyl)-N-methylbenzylamin (Smp. 126°) wurden durch Umsatz von 0,02 Mol Amin mit 0,01 Mol 2,4-Dinitrochlorbenzol bei 90° und dreimaligem Umkristallisieren in Äthanol erhalten. Pyridin, DABCO und 2,4-Dinitrofluorbenzol wurden nach beschriebenen Methoden [1] gereinigt.

5.2. Kinetische Versuche. Die Reaktionsgeschwindigkeiten wurden nach [4] spektrophotometrisch gemessen, und zwar für die Reaktion des Benzylamins bei 350 nm und für diejenige des N-Methylbenzylamins bei 368 nm.

SUMMARY

(1) The rates of reaction of 2,4-dinitrofluorobenzene with benzylamine and with N-methylbenzylamine have been measured in benzene solution, with and without the addition of pyridine or 1,4-diaza-bicyclo[2.2.2]octane (DABCO) as catalyst.

(2) Both reactions are catalyzed by the reacting amine, by pyridine and by 1,4-diaza-bicyclo[2.2.2]octane.

(3) Whereas the dependence on base concentration is linear in the case of N-methylbenzylamine, the rate constants are curvilinearly related to base concentration in the reaction with benzylamine. Steric effects are shown to be responsible for this different behaviour, which is easily understood in terms of the two-step intermediate mechanism (eq. 1) for nucleophilic aromatic substitutions.

(4) Part of the pyridine catalysis has to be attributed to a medium effect, as can be shown directly in the reaction involving benzylamine.

⁶⁾ Bei derartigen quantitativen Vergleichen darf einmal mehr nicht übersehen werden, dass stets ein Teil der Pyridinwirkung auf einem Mediumseffekt beruht und diese Gegenüberstellungen deshalb nur über Grössenordnungen orientierenden Charakter haben.

⁷⁾ DABCO: $pK_a = 8,19$ [14]; Triäthylamin: $pK_a = 10,65$ [15].

⁸⁾ Herr Dr. E. Kováts stellte uns dafür in verdankenswerter Weise einen geeigneten Gas-Chromatographen zur Verfügung.

(5) The sensitivity of both reactions to base catalysis is much greater than that of the reaction of piperidine with 2,4-dinitrofluorobenzene, but is found to be considerably smaller than in the reaction of *p*-anisidine with the same substrate, thus suggesting a correlation between the basicity of the reacting amine and the sensitivity of the reaction to base catalysis.

Technisch-chemisches Laboratorium,
Eidgenössische Technische Hochschule, Zürich

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] 5. Mitteilung: C. F. BERNASCONI & H. ZOLLINGER, *Helv.* **49**, 2570 (1966).
 [2] F. PIETRA & A. FAVA, *Tetrahedron Letters* **223**, 1535 (1963).
 [3] F. PIETRA, *Tetrahedron Letters* **28**, 2405 (1965).
 [4] C. F. BERNASCONI & H. ZOLLINGER *Helv.* **49**, 103 (1966).
 [5] R. F. PARKER, *Advances Fluorine Chemistry* **3**, 63 (1963).
 [6] J. F. BUNNETT & R. E. ZAHLER, *Chem. Reviews* **49**, 273 (1951).
 [7] J. F. BUNNETT & R. H. GARST, *J. Amer. chem. Soc.* **87**, 3879 (1965).
 [8] J. F. BUNNETT & C. F. BERNASCONI, *J. Amer. chem. Soc.* **87**, 5209 (1965).
 [9] A. J. KIRBY & W. P. JENCKS, *J. Amer. chem. Soc.* **87**, 3217 (1965).
 [10] A. KAISER, Dissertation ETH, Zürich 1966.
 [11] J. F. BUNNETT & R. H. GARST, *J. Amer. chem. Soc.* **87**, 3875 (1965).
 [12] J. F. BUNNETT & J. J. RANDALL, *J. Amer. chem. Soc.* **80**, 6020 (1958).
 [13] T. E. MEAD, *J. physic. Chemistry* **66**, 2149 (1962).
 [14] G. SCHWARZENBACH, B. MAISSEN & H. ACKERMANN, *Helv.* **35**, 2333 (1952).
 [15] H. K. HALL, *J. Amer. chem. Soc.* **79**, 5441 (1957).

2. Katalytische Effekte bei der Reaktion von 2,4-Dinitrofluorbenzol mit Morphin in Benzol

7. Mitteilung über nucleophile aromatische Substitutionsreaktionen [1]

von G. Becker, C. F. Bernasconi und Hch. Zollinger

(20. X. 66)

1. Einleitung. – Wir sind daran interessiert, eine Beziehung zwischen dem Ausmass der Basenkatalyse von Reaktionen des 2,4-Dinitrofluorbenzols (DNFB) mit primären und sekundären Aminen und der Basizität des betreffendenamins zu finden. In früheren Mitteilungen haben wir über die Reaktion von Dinitrofluorbenzol mit Piperidin [2], mit *p*-Anisidin [3] und mit Benzylamin und N-Methylbenzylamin [1] berichtet. Wir wählten Pyridin und 1,4-Diaza-bicyclo[2.2.2]octan (DABCO) als Standard-Katalysatoren, um die Stärke der Basenkatalyse der verschiedenen Reaktionen untereinander vergleichen zu können. Als Mass der Empfindlichkeit auf Basenkatalyse verwendeten wir den Quotienten k_3^B/k_2 , wobei k_3^B den basenkatalysierten, k_2 den nicht katalysierten

