

Signal bei *ca.* 4,65 (H an C(16)); *ca.* 4,4–3,4 (H an C(2'), C(3'), C(4'), C(5') und C(6')); *d* bei 2,75 (H an C(17)); *s* bei 0,93 (3 H an C(18)).

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] 56, Mitt. Helv. 56, 2083 (1973).
 [2] A. Stoll & W. Kreis, Helv. 35, 1934 (1952).
 [3] A. Stoll, W. Kreis & A. von Wartburg, Helv. 35, 2495 (1952).
 [4] H. Lichti & A. von Wartburg, Helv. 43, 1666 (1960).
 [5] H. Huber, F. Blindenbacher, K. Mohr, P. Speiser & T. Reichstein, Helv. 34, 46 (1951).

221. Der A²⁺-Mechanismus der säurekatalytischen Hydrolyse von Epoxiden und anderen cyclischen Oxa-Verbindungen

von Alfred V. Willi¹⁾

College of Pharmaceutical Sciences, Columbia University, New York, N. Y. 10023, USA.

(28. VII. 73)

Summary. It is suggested that the acid catalyzed hydrolyses of isobutene oxide and propene oxide proceed via rate-determining bimolecular reaction between a carbonium ion and solvent water (A²⁺ mechanism). The carbonium ion is formed by ring opening of the protonated epoxide, in a relatively fast preceding step. This mechanism is in agreement with all experimental facts known today. There is evidence for a similar mechanism in the acid catalyzed hydrolyses of cyclic acetals.

Für die säurekatalytischen Reaktionen, bei denen Protonierung in einem vorgelagerten Gleichgewicht stattfindet, sind bisher die Mechanismen A₁ und A₂ allgemein bekannt [1–2]. (Reaktionen mit langsamer und geschwindigkeitsbestimmender Protonenübertragung verlaufen dagegen nach dem A–S_E2-Mechanismus [2].) Im A₁-Mechanismus reagiert das protonierte Substrat in einem unimolekularen geschwindigkeitsbestimmenden Schritt, und im A₂-Mechanismus reagiert es in einem bimolekularen geschwindigkeitsbestimmenden Schritt. In gewissen Sonderfällen existiert noch ein weiterer Mechanismus, der unseres Wissens bisher nicht im vollen Umfange seiner Bedeutung beachtet worden ist, und der hier als A²⁺-Mechanismus bezeichnet werden soll²⁾.

Die Geschwindigkeitskonstante k_H der säurekatalytischen Hydrolyse eines Epoxids wächst stark mit zunehmender Methyl-Substitution eines der C-Atome in der Reihenfolge Äthenoxid \ll Propenoxid \ll Isobutenoxid (Tab. 1) [3]. Der Ersatz von CH₃ im Propenoxid durch ClCH₂ erniedrigt k_H dagegen um nahezu 2 Zehner-

¹⁾ Jetzige Adresse: D-2081 Hasloh, Am Barkenkamp 8.

²⁾ Die hier wiedergegebenen Überlegungen wurden zum ersten Mal im Rahmen eines grösseren Beitrages über «Homogeneous Catalysis of Organic Reactions» für «Comprehensive Chemical Kinetics», Vol. 8 (Elsevier, Amsterdam, in Vorbereitung) formuliert, dessen Manuskript im November 1970 bei den Herausgebern eingegangen war. Da eine beträchtliche Verzögerung im Druck des betreffenden Bandes des Sammelwerkes eingetreten ist, dürfte eine kurze Mitteilung über den A²⁺-Mechanismus jetzt angebracht sein.

potenzen. Weiterhin wird nach den Ergebnissen der Experimente mit $H_2^{18}O$ von *Long et al.* [4] das Wasser bei der säurekatalytischen Ringöffnung von Propenoxid vorwiegend an das sekundäre C-Atom und bei derjenigen von Isobutenoxid ausschliesslich an das tertiäre C-Atom gebunden. Offensichtlich spielt hier die grössere Stabilität von tertiären und sekundären Carboniumionen (im Vergleich zu primären) eine entscheidende Rolle. Aus diesen Gründen schlugen *Long et al.* ursprünglich einen A1-Mechanismus für die säurekatalytische Hydrolyse von Isobutenoxid und Propenoxid vor, in dessen langsamem Schritt ein Carboniumion aus dem O-protonierten Epoxid durch Ringöffnung entsteht.

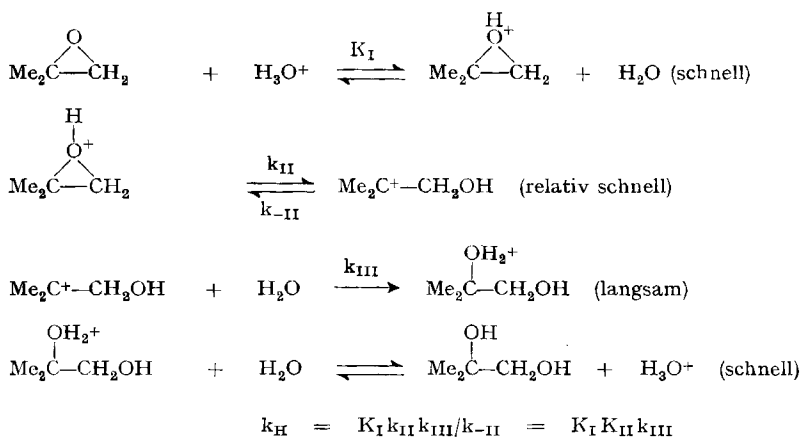
Tabelle 1. Säurekatalytische Geschwindigkeitskonstanten und Arrhenius-Parameter der Hydrolyse von Epoxiden in Wasser bei 25° [3]

	$10^3 k_H$ $s^{-1}mol^{-1}$	A	E_a kcal
Äthenoxid	9,86	$8,1 \cdot 10^{11}$	18,99
Propenoxid	44,7	$2,0 \cdot 10^{12}$	18,62
Isobutenoxid	4600	$2,9 \cdot 10^{12}$	16,1

Andererseits fanden *Koskikallio et al.* [5] negative Werte für die Aktivierungsvolumina ΔV^\ddagger dieser Reaktionen und schlossen daraus, dass in allen Fällen (d.h. für Äthenoxid, Propenoxid und Isobutenoxid) der geschwindigkeitsbestimmende Schritt bimolekular sein muss. Die Annahme eines A2-Mechanismus schien also unvermeidlich zu sein.

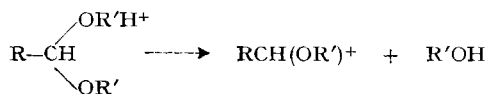
Es lässt sich jedoch nicht bezweifeln, dass bei der im Vergleich zu Äthenoxid viel schnelleren säurekatalytischen Hydrolyse von Propenoxid und Isobutenoxid die leichtere Bildung von sekundären und tertiären Carboniumionen von entscheidender Bedeutung ist. Auf andere Weise lässt sich die beträchtliche Erhöhung der k_H -Werte nicht verstehen. Ebenso gut begründet ist aber auch der bimolekulare Charakter der Reaktionen. Der scheinbare Widerspruch verschwindet bei Annahme des folgenden Mechanismus, der hier mit A2⁺ bezeichnet wird: Im ersten Reaktionsschritt tritt Gleichgewichts-Protonierung am O-Atom ein, und im zweiten Schritt bildet sich aus dem protonierten Propenoxid oder Isobutenoxid ein Carboniumion durch Ringöffnung. Die dabei vom C-Atom abgespaltene HOR-Gruppe ist jedoch nach wie vor Bestandteil der gleichen Partikel und bleibt immer in der Nähe des C-Atoms mit dem Elektronensextett. Dadurch wird (offenbar trotz der Ringspannung!) die Rückreaktion unter Ringschluss viel wahrscheinlicher als die Reaktion mit einer H_2O -Molekel; d.h. es gilt $k_{-II} \gg k_{III}^3$). Somit besteht auch ein Gleichgewicht für die Bildung des Carboniumions aus protoniertem Epoxid im zweiten Reaktionsschritt. Geschwindigkeitsbestimmend ist dann die bimolekulare Reaktion des Carboniumions mit Wasser im dritten Reaktionsschritt. Da das Carboniumion eine ebene Struktur besitzt, kann die H_2O -Molekel längs der Achse senkrecht zu dieser Ebene angreifen, so dass sterische Hinderung relativ unbedeutend wird. Im einzelnen handelt es sich bei Isobutenoxid um folgende Schritte:

³⁾ Die römischen Zahlen im Index bezeichnen den betreffenden Reaktionsschritt.



Dieser A2⁺-Mechanismus steht in Einklang mit allen bekannten experimentellen Tatsachen. Weiterhin entspricht es voll den theoretischen Erwartungen, dass das betreffende Carboniumion viel schneller intramolekular mit der OH-Gruppe als mit einer angreifenden Wassermolekel reagiert.

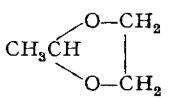
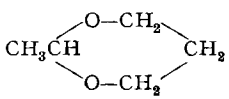
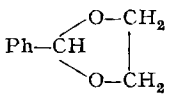
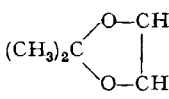
Auch der von *Watts* [6] vorgeschlagene Mechanismus der säurekatalytischen Hydrolyse cyclischer Acetale gehört zum A2⁺-Typ. Normalerweise verläuft die Spaltung von Dialkylacetalen nach einem A1-Mechanismus, in dessen langsamem zweiten Schritt ein Alkoxy-carboniumion gebildet wird:



Beim Übergang zum cyclischen Acetal, in welchem die beiden R'-Gruppen miteinander verbunden sind, sinkt die säurekatalytische Geschwindigkeitskonstante um mehrere Zehnerpotenzen, wie aus den Vergleichen von 2,2-Diäthoxypropan [7] mit 2-Methyl-1,3-dioxolan [8], von Diäthylbenzal [9] mit 2-Phenyl-1,3-dioxolan [9] und von 2,2-Diäthoxypropan [7] mit 2,2-Dimethyl-1,3-dioxolan [8] zu ersehen (Tab. 2). Für die ersten beiden Vergleiche stehen auch Werte von ΔS^\ddagger und ΔH^\ddagger zur Verfügung. In beiden Fällen bewirkt der Übergang zur Ringverbindung ein Absinken von ΔS^\ddagger um ca. 10 cal/grad. Die experimentellen Daten weisen somit auf eine Änderung des geschwindigkeitsbestimmenden Schrittes hin. Sie können zwanglos dadurch gedeutet werden, dass auch hier die Rückreaktion des Alkoxy-carboniumions unter Ringschluss ($k_{-\text{II}}$) viel wahrscheinlicher ist als die Reaktion mit Wasser (k_{III}). Das aus dem cyclischen Acetal gebildete Alkoxy-carboniumion steht dann im Gleichgewicht mit dem Substrat S und dem Ion H_3O^+ . Geschwindigkeitsbestimmend ist die Reaktion mit Wasser im dritten Reaktionsschritt.

Nimmt man an, dass sich beim Übergang zum cyclischen Acetal das Produkt $K_{\text{I}}k_{\text{II}}$ nur wenig ändert, so liefert der Vergleich der k_{H} -Werte von einander entsprechenden cyclischen und offenkettigen Acetalen einen ungefähren Wert für das Verhältnis $k_{\text{III}}/k_{-\text{II}}$ bei den Reaktionen der cyclischen Verbindungen. Die Rückreaktion unter Ringschluss (in der zweiten Stufe) findet vermutlich zum grössten

Tabelle 2. Säurekatalytische Geschwindigkeitskonstanten und Aktivierungsparameter der Hydrolyse von Acetalen in Wasser bei 20°

	k_H $s^{-1}mol^{-1}$	ΔS^\ddagger cal/grad	ΔH^\ddagger kcal	Ref.
$CH_3CH(OC_2H_5)_2$	0,74	+ 15	21,7	[7]
	0,0071	+ 5,6	21,65	[8]
	0,0081	- 23	13,7	[6]
$Ph-CH(OC_2H_5)_2$	a) 12,0	+ 1,0	16,5	[9]
	a) 0,421	- 8,9	15,5	[9]
$(CH_3)_2C(OC_2H_5)_2$	$1,99 \cdot 10^3$			[7]
	0,0755			[8]

a) In 50proz. wässrigem Dioxan bei 30°.

Teil innerhalb eines Käfigs von Lösungsmittelmolekeln statt, bevor sich beide Enden des gerade geöffneten Ringes allzu weit voneinander entfernt haben.

ΔS^\ddagger ist noch niedriger für die Hydrolyse des Sechsring-Acetals, liegt dagegen beim Siebenring-Acetal wiederum höher als beim Fünfring-Acetal. Da die Atomkette des aus dem Siebenring gebildeten Alkoxy-carboniumions eine grössere Anzahl von Freiheitsgraden besitzt als kürzere Ketten, erhalten offenbar die Konformationen ein höheres statistisches Gewicht, die für einen neuen Ringschluss ungeeignet sind. Es ist vorstellbar, dass dadurch die Lebensdauer der Käfig-Zustände mit geringer Trennung der Endgruppen und folglich auch die Häufigkeit der Ringschlussreaktion verringert wird.

Bei den experimentellen Daten für die Hydrolyse von 2,4,4,5,5-Pentamethyl-1,3-dioxolan [8] sind zusätzliche Besonderheiten zu beobachten. Ein Eingehen auf diese würde den Rahmen der vorliegenden Mitteilung überschreiten.

Der Autor dankt Prof. *Franklin A. Long*, Cornell University, Ithaca, N.Y., USA für das Lesen des Manuskriptes vor der Einsendung.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] *C. K. Ingold*, «Structure and Mechanism in Organic Chemistry», Cornell University Press, Ithaca, N.Y. (1953).
 [2] *A. A. Frost & R. G. Pearson*, «Kinetics and Mechanism», Wiley, New York (1961).

- [3] *F. A. Long, J. G. Pritchard & F. E. Stafford*, J. Amer. chem. Soc. **79**, 2362 (1957).
[4] *F. A. Long & J. G. Pritchard*, J. Amer. chem. Soc. **78**, 2663 (1956).
[5] *J. Koskikallio & E. Whalley*, Trans. Faraday Soc. **55**, 815 (1959).
[6] *P. Watts*, J. chem. Soc. B, 543 (1968).
[7] *J. N. Brønsted & W. F. K. Wynne-Jones*, Trans. Faraday Soc. **25**, 59 (1929). *R. K. Wolford*, J. phys. Chemistry **68**, 3392 (1964).
[8] *P. Salomaa & A. Kankaanperä*, Acta chem. scand. **15**, 871 (1961).
[9] *T. H. Fife & L. K. Jao*, J. org. Chemistry **30**, 1492 (1965).

222. Etude calorimétrique de complexes à transfert de charge – interhalogène-quinoléine en solution

(Communication préliminaire)

par **Charles Biselx, Jean-Jacques Schaer et Désimir Janjic**

Département de chimie physique de l'Université de Genève
22, Bd des Philosophes

(12. IV. 73)

Summary. A calorimetric study has been made for the determination of K and ΔH for quinoline-interhalogen complexes in carbon tetrachloride. The order of stabilities of the complexes with respect to halogens does not agree very well with their acid strength.

1. Introduction. – L'emploi de la calorimétrie en vue de la détermination simultanée des constantes d'équilibre et de l'enthalpie de formation de complexes en solution est relativement récent, surtout en milieu organique. En effet, dans ce genre d'investigation, on a surtout fait appel aux méthodes spectroscopiques au cours de ces vingt dernières années.

Comme l'ont montré certains auteurs [1], l'emploi de méthodes spectroscopiques est souvent limité soit par l'absorption du solvant ou de l'un des réactifs, soit par la faible solubilité des complexes formés. D'autre part, la détermination de ΔH et ΔS ne peut être envisagée à une température bien déterminée et nécessite des mesures à deux températures au minimum, alors que la calorimétrie nous permet d'effectuer des mesures directes à la température désirée.

Nous nous sommes proposés de déterminer la variation d'enthalpie et la constante d'équilibre liées à la formation des complexes suivants: ICl-Quinoléine et IBr-Quinoléine en solution dans le CCl_4 à la température de 25° .

Fialkov [2] et *Whitaker* [3] ont montré par analyse thermique différentielle que parmi les complexes cités ci-dessus seuls les complexes de composition 1:1 existent en milieu CCl_4 .

2. Partie expérimentale

2.1. *Produits.* Quinoléine: *Merck* AG; ICl: *Merck* AG resublimé; IBr: *Siegfried* resublimé; CCl_4 : *Merck* AG pro anal. séché sur tamis moléculaire.

2.2. *Appareillage.* Les mesures ont été effectuées avec un calorimètre de réaction LKB 8700 (LKB-*Bromma*-Suède). Il s'agit d'un calorimètre isoperibolique (à jaquette isothermique). Les courbes $\Delta T = f$ (temps) sont tracées directement sur un enregistreur du type *Sargent-Welch* (Model SRG).