

Die Reaktion zwischen Natriumalkoholaten und α -Halogenketonen. II

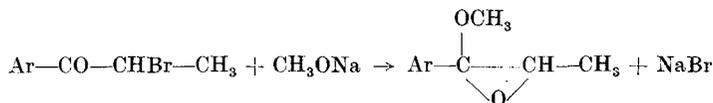
Über die Kinetik der Reaktion zwischen Natriummethylat und den an Benzolkern substituierten Derivaten des α -Br-Propiophenons

Von M. ALMÁSI, L. SZOTYORI und MARGIT DOMOKOS

Mit 5 Abbildungen

Inhaltsübersicht

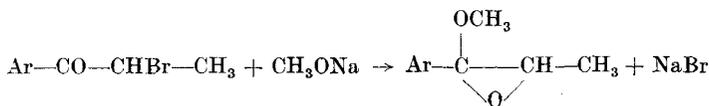
Es wird über die kinetischen Messungen der Reaktion



berichtet, und es wird festgestellt, daß die Reaktion zweiter Ordnung und ihre Geschwindigkeit von dem im Benzolring befindlichen Substituenten und dessen Lage im Benzolring abhängig ist.

Aus den erhaltenen kinetischen und energetischen Angaben wird über den Reaktionsmechanismus geschlossen.

In der vorliegenden Arbeit haben wir kinetische Messungen der Reaktion



Ar = C ₆ H ₅	I
p-Cl-C ₆ H ₄	II
m-Cl-C ₆ H ₄	III
o-Cl-C ₆ H ₅	IV

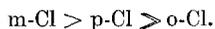
unternommen, einerseits um den Einfluß der Substituenten auf die Geschwindigkeit der Reaktion festzustellen, andererseits um Angaben, die die Erklärung des Reaktionsmechanismus ermöglichen, zu erhalten.

Aus unseren Messungen ist es gelungen, die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten, Enthalpie und Entropie der oben erwähnten Reaktionen zu bestimmen.

Wie aus den im experimentellen Teil befindlichen Angaben hervorgeht, nimmt der Wert der Reaktionsgeschwindigkeitskonstante mit dem Einführen eines elektronegativen Substituenten zu:

$$\begin{array}{ll} \text{bei } 10^\circ \text{C k von I} & 3,54 \cdot 10^{-2} \\ & \text{II } 12,5 \cdot 10^{-2} \\ & \text{III } 25,5 \cdot 10^{-2} \end{array}$$

und ist auch von der Position des Chloratoms im Benzolring in folgender Reihe abhängig:



Diese Reihenfolge der Geschwindigkeitskonstanten ist im Gegensatz zu den erwarteten.

Auf dem Grund der Wirkungen der Substituenten (– I, + T) sollte die Geschwindigkeitskonstante für p-Abkömmlinge die kleinste sein. Den kleinen Wert der k-Konstante im Falle der orto-substituierten Verbindung (k von IV bei 10° ist $0,865 \cdot 10^{-2}$) kann man auf eine kinetisch-sterische Hemmung zurückführen.

Die Reaktionsgeschwindigkeit ist von den im Benzolring befindlichen Substituenten stark beeinflusst; aus diesem geht hervor, daß das Reaktionszentrum sich an dem mit dem Benzolring verbundenen, partiell positiv geladenen Kohlenstoff befindet.

Diese Erklärung steht im Einklang mit der oben erwähnten sterischen Hemmung der Substituenten in der orto-Stellung.

Die erhaltene Aktivierungsenthalpie der Reaktion wächst in folgender Reihe:

$$\Delta H_m^{++} < \Delta H_p^{++} < \Delta H_o^{++} \quad \Delta H_p^{++} \approx \Delta H_o^{++}.$$

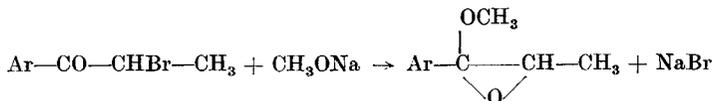
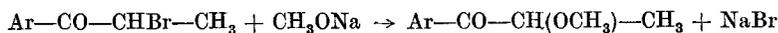
Auch diese Angaben unterstützen die Bestätigung, daß das Reaktionszentrum sich an dem mit Benzolring verknüpften Kohlenstoffatom befindet.

Auf Grund der Literaturangaben und der von uns erhaltenen energetischen Ergebnisse ist es erklärbar, warum das nukleophile CH_3O^- das Kohlenstoffatom der C=O-Gruppe, nicht aber das bromtragende Kohlenstoffatom angreift, das erwartungsgemäß zu einer normalen Substitution führen würde.

Es ist aus der Literatur¹⁾ bekannt, daß die Aktivierungswärme des unmittelbaren Halogenaustausches etwa 20–22 kcal/Mol ist. Die von uns erhaltenen Werte sind 16–17 kcal/Mol, und darin sehen wir die Ursache,

¹⁾ E. A. MOELWYN-HUGHES, The kinetics of reactions in solution, Clarendon Press Oxford 121 (1947).

warum zwischen zwei möglichen Reaktionen:



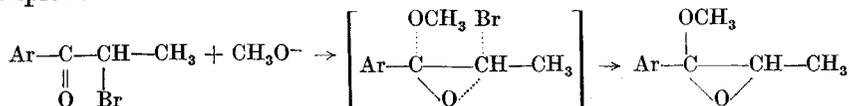
die zweite stattfindet.

Unsere Angaben ermöglichen die genaue Bestimmung des Reaktionsmechanismus.

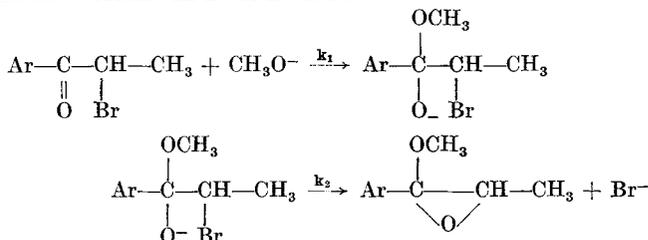
Wie aus den kinetischen Messungen hervorgeht, ist die Reaktion zweiter Ordnung.

Auf Grund aller unserer Angaben könnte man die folgenden zwei Reaktionsmechanismen vorschlagen:

1. Die Reaktion verläuft in einer Phase über den folgenden kritischen Komplex:



2. Die Reaktion verläuft in zwei Phasen:



Die erste Phase der Reaktion ist die langsamere ($k_1 \ll k_2$) und dadurch die reaktionsgeschwindigkeitsbestimmende, wobei der Austritt des Halogenatoms aus dem in erster Phase gebildeten Anion in der zweiten schnellen Phase stattfindet. (Wenn $k_1 \gg k_2$, wäre die Reaktion erster Ordnung.)

Diese Annahme entspricht der von WARD²⁾, TEMNIKOWA³⁾ und STEVENS⁴⁾ auf Grund der erhaltenen Produkte vermuteten.

Aus der Literatur⁵⁾ ist bekannt, daß im Falle der bimolekularen Substitution des Halogenatoms mit der OH- oder CH₃O-Gruppe die Reaktionsgeschwindigkeit sich auf das 2,5–3fache erhöht, falls statt Brom Jodatomb vorhanden ist.

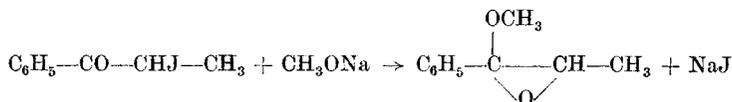
²⁾ A. M. WARD, J. chem. Soc. (London) **136**, 1541 (1929).

³⁾ T. I. TEMNIKOWA u. KROPACHEWA, J. allg. Chem. (russ.) **19**, 1917 (1949).

⁴⁾ C. L. STEVENS, W. MALIK u. R. PRATT, J. Amer. chem. Soc. **72**, 4758 (1950).

⁵⁾ C. K. INGOLD, Structure and mechanism in organic chemistry, Cornell Univ. Press Ithaca-New York 339 (1953).

Unsere kinetischen Messungen der Reaktion



zeigen, daß der Austausch des Bromatoms mit Jod keine Vergrößerung der Reaktionsgeschwindigkeit hervorruft (im Gegenteil, die Reaktionsgeschwindigkeit sich vermindert, was durch die Veränderung des Entropiefaktors erklärbar ist, da sich der Wert der ΔH^+ nicht verändert).

Diese Angaben beweisen, daß die Aufspaltung der Kohlenstoff-Halogen-Bindung nicht in der geschwindigkeitsbestimmenden Phase stattfindet, und dadurch stellen wir fest, daß die Reaktion nach dem zweiten Mechanismus verläuft.

Experimenteller Teil

Wir haben der Reaktionsgeschwindigkeit der α -Br- und α -J-Propiophenonen, bzw. o-, m- und p-Cl- α -Br-Propiophenonen und CH_3ONa mit dem der reagierenden Teilnehmer in äquivalenter Quantität entstandenen Halogen-Ions aus NaBr bzw. NaJ durch potentiometrische Titration gemessen. Da die Reaktion mit sehr großer Geschwindigkeit abläuft, konnten wir nicht die bequemste Methode der Probeentnahme anwenden, sondern wir haben die einzelnen Punkte der Reaktionsablaufkurven in der Weise bestimmt, daß wir einzelne Proben nach bestimmter Zeit mit essigsäurem Wasser zum Stillstand gebracht haben. Das essigsäure Wasser zersetzt plötzlich (im Bruchteil einer Sekunde) die eine Komponente des Reaktionsgemisches, nämlich das CH_3ONa , damit kommt die Reaktion zum Stillstand, und das entstandene NaBr bzw. NaJ kann mit AgNO_3 titriert werden.

Die einzelnen Messungen wurden in geschliffenen 100-ml-Kolben durchgeführt, welche auf $\pm 0,01^\circ$ thermostatiert waren. Der Rührer sicherte bei dem Eingießen der ebenfalls thermostatierten CH_3ONa -Lösung die sofortige Vermischung. Der bei dem Eingießen gemachte Fehler konnte vernachlässigt werden, was dadurch bewiesen ist, daß die Messungen zwischen den angegebenen Fehlergrenzen reproduziert werden konnten.

Wir haben den Mittelwert der Quantität der nach dem Eingießen der CH_3ONa -Lösung in dem Gläschen zurückgebliebenen Lösung bestimmt, und diese als Korrektur bei dem Einwiegen der Lösung in Betracht gehalten.

Die methanolische Lösung des Ketons haben wir aus einer Bürette in den geschliffenen Kolben gebracht. Die Volumenänderung, die sich durch den Temperaturunterschied zwischen der in der Bürette sich befindenden Lösung und der Messungstemperatur ergibt, haben wir als Korrektur ebenfalls berücksichtigt.

Die Versuchsbedingungen der einzelnen Bestimmungen werden aus der folgenden Tab. 1 ersichtlich.

Den Ablauf der Reaktion zeigen die folgenden Kurven in Abb. 1—4.

Wegen der Bestimmung der Gesamtordnung und auf die Komponente bezogenen Teilordnungen haben wir die Reaktion in 1 : 2- und 2 : 1-Molverhältnis vollzogen.

Über Versuchsbedingungen und Messungsergebnisse gibt folgende Tab. 2 Bescheid.

Tabelle 1

Nr.	Substanz	Keton Mol/l	CH ₃ ONa Mol/l	Gsmtw. ml	Temp. °C
1	α -Br-Propiophenon	0,04	0,04	25	10, 20, 25
2	α -J-Propiophenon	0,04	0,04	25	20, 25
3	o-Cl- α -Br-Propiophenon	0,04	0,04	25	10, 15, 20
4	m-Cl- α -Br-Propiophenon	0,04	0,04	25	0, 5, 10
5	p-Cl- α -Br-Propiophenon	0,04	0,04	25	0, 5, 10

Tabelle 2

Substanz	Keton Mol/l	CH ₃ ONa Mol/l	Gsmtw. ml	Temp. °C	t/10 s	t/2 s
p-Cl- α -Br-Propiophenon	0,04	0,04	25	10	20	210
p-Cl- α -Br-Propiophenon	0,04	0,02	25	10	21,5	
p-Cl- α -Br-Propiophenon	0,02	0,04	25	10	22,25	
p-Cl- α -Br-Propiophenon	0,02	0,02	25	10	46	410

Tabelle 3

Nr.	Substanz	Temp. °C	k	k	%	ΔH^{+}	ΔS^{+}
1	α -Br-Propiophenon	10	$3,54 \cdot 10^{-2}$	$\pm 0,0005$	1,41	16,7	- 6,1
		20	$9,78 \cdot 10^{-2}$	$\pm 0,0011$	1,12		
		25	$16,9 \cdot 10^{-2}$	$\pm 0,0043$	2,5		
2	α -J-Propiophenon	20	$3,18 \cdot 10^{-2}$	$\pm 0,0003$	0,94	16,6	- 8,9
		25	$5,22 \cdot 10^{-2}$	$\pm 0,0009$	1,72		
3	o-Cl- α -Br-Propiophenon	10	$0,865 \cdot 10^{-2}$	$\pm 0,000086$	0,98	17,2	- 6,9
		15	$1,48 \cdot 10^{-2}$	$\pm 0,00029$	1,95		
		20	$2,57 \cdot 10^{-2}$	$\pm 0,0005$	1,94		
4	m-Cl- α -Br-Propiophenon	0	$8,78 \cdot 10^{-2}$	$\pm 0,0013$	1,48	15,9	- 4,6
		5	$16,4 \cdot 10^{-2}$	$\pm 0,0017$	1,02		
		10	$25,5 \cdot 10^{-2}$	$\pm 0,0036$	1,41		
5	p-Cl- α -Br-Propiophenon	0	$3,96 \cdot 10^{-2}$	$\pm 0,00037$	0,93	16,9	- 2,9
		5	$7,14 \cdot 10^{-2}$	$\pm 0,0012$	1,68		
		10	$12,5 \cdot 10^{-2}$	$\pm 0,00052$	0,42		

Der Wert der Gesamtordnung, berechnet aus den Daten der Tabelle, ist 2,17 (aus t/10) bzw. 1,903 (aus t/2). Die auf das Brom-Keton bezogene Teilordnung ist 1,08 (aus t/10), auf CH₃ONa 1,016 (aus t/10). Die Reaktion ist also IIter Ordnung.

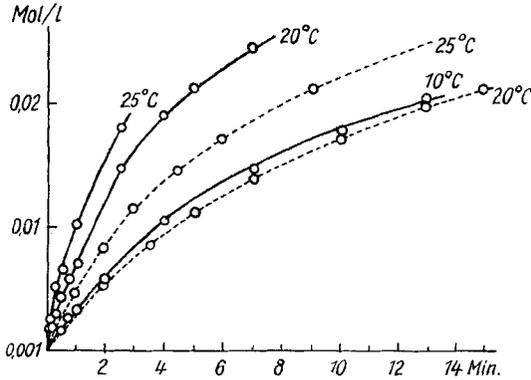


Abb. 1. — α -Br-Propiophenon, - - - α -J-Propiophenon

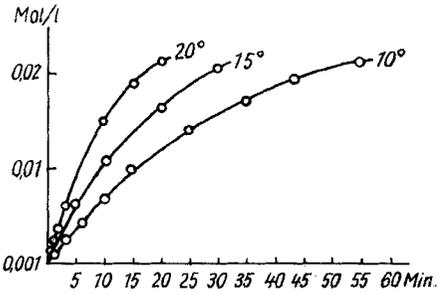


Abb. 2. o-Cl- α -Br-Propiophenon

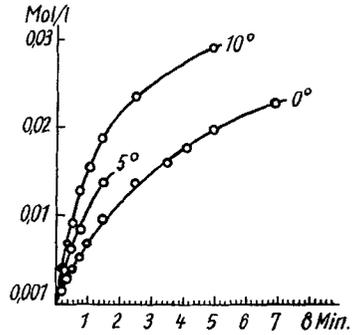


Abb. 3. m-Cl- α -Br-Propiophenon

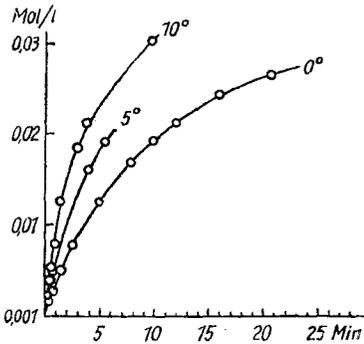


Abb. 4. p-Cl- α -Br-Propiophenon

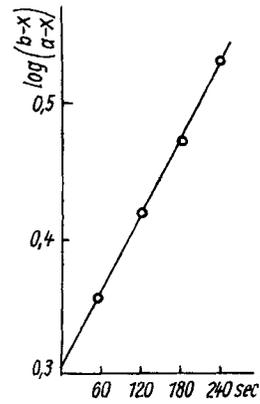


Abb. 5

Die IIte Ordnung der Reaktion wird auch dadurch bestätigt, daß $\log \frac{b-x}{a-x}$ in Funktion von t dargestellt, eine Gerade gibt.

Die Aktivierungsenthalpie der Reaktion und die Aktivierungsentropie haben wir auf Grund der folgenden Gleichung⁶⁾

$$k = \frac{kT}{h} \cdot e^{-\frac{\Delta H^\ddagger}{RT}} \cdot e^{-\frac{\Delta S^\ddagger}{R}}$$

auf grafische Weise bestimmt.

⁶⁾ S. GLASSSTONE, K. LAIDLER u. H. EYRING, The theory of rate processes, New York and London 24 (1941).

Cluj (Rumänien), Laboratorium für organische Chemie der Universität „Babeş-Bolyai“ Cluj.

Bei der Redaktion eingegangen am 28. März 1963.