

Die Kinetik der alkalischen Hydrolyse von m- und p-substituierten 2,4-Dinitronaphthylthiobenzoaten

Von

Lilia S. Prangova und Stefan I. Stojanov

Aus der Chemischen Fakultät der Universität Sofia,
Lehrstuhl für Organische Technologie, Sofia, Bulgarien

Mit 1 Abbildung

(Eingegangen am 13. März 1975)

The Kinetics of Alkaline Hydrolysis of m- and p-Substituted 2,4-Dinitronaphthylthiobenzoates

The kinetics of alkaline hydrolysis of m- and p-substituted 2,4-dinitronaphthylthiobenzoates were studied. The influence of substituents on the rate of hydrolysis depends mainly on the inductive effect. Isokinetic correlation shows that all members of the series react by the same mechanism. Two typical features are firstly that the reaction constant ρ increases with temperature, and secondly that the isokinetic temperature is below that of the experiment. The kinetic treatment shows that the first step, addition of OH^- to the starting compound, is the slowest and therefore rate-determining.

In einer früheren Arbeit¹ wurde über die Untersuchung der Kinetik der alkalischen Hydrolyse m- und p-substituierter 2,4-Dinitrophenylthiobenzoate berichtet und folgende charakteristische Eigenschaften gezeigt: Die Werte der Reaktionskonstanten (ρ) steigen mit der Temperatur und die Temperatur des Experiments liegt höher als die isokinetiche Temperatur.

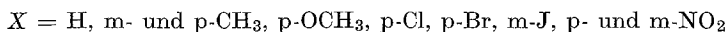
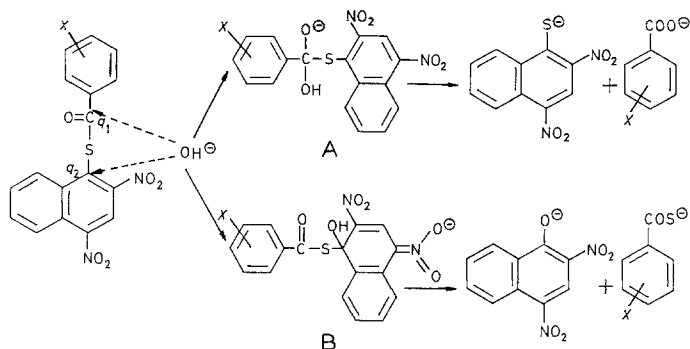
In diesem Zusammenhang war es von Interesse, die Kinetik der alkalischen Hydrolyse entsprechender Ester aus der Naphthalinreihe zu untersuchen und die kinetischen Daten der beiden ähnlichen Reaktionsserien zu vergleichen.

Die Thioester der Naphthalinreihe enthalten im Prinzip zwei Reaktionszentren für den Angriff des Hydroxylions: einerseits das Carbonylkohlenstoffatom und andererseits das aktivierte Kohlenstoffatom im nitrosubstituierten Naphthalinkern.

Wenn das Hydroxylion das Carbonylkohlenstoffatom angreift, sollte die Reaktion nach einem nucleophilen Additionsmechanismus

verlaufen, wobei das Zwischenprodukt (A) auftritt; dieses zerfällt in die Endprodukte, 2,4-Dinitrothionaphthol und Benzoesäure.

Durch die nucleophile Umsetzung am Kohlenstoffatom des Naphthalinkerns wäre ein Zwischenprodukt (B) mit chinoider Struktur zu er-



warten, dessen Zerfall zur Bildung von 2,4-Dinitronaphthol und Thiobenzoesäure führen würde.

2,4-Dinitrothionaphthol und 2,4-Dinitronaphthol sind ganz einfach durch ihre Schmelzpunkte^{2, 3} und UV-Absorptionsspektren zu unterscheiden.

Als Ergebnis der alkalischen Hydrolyse der Ester wurde festgestellt, daß 2,4-Dinitrothionaphthol in quantitativer Ausbeute entsteht. Das beweist, daß die alkalische Hydrolyse des 2,4-Dinitrothioesters über den Angriff des Hydroxylions am Carbonylkohlenstoffatom verläuft.

Die quantenchemischen Berechnungen für die typischen Vertreter der Reaktionsserie wurden mit dem *Hückel*-Verfahren durchgeführt^{4, 5}. In Tab. 1 sind die Elektronendichten des Carbonylkohlenstoffatoms und des aktivierten Kohlenstoffatoms im nitrosubstituierten Benzol- und Naphthalinkern angegeben.

Tabelle 1

Substituent	2,4-Dinitrophenylthiobenzoate		2,4-Dinitronaphthylthiobenzoate	
	$q_1 (> \text{C}=\text{O})$	q_2	$q_1 (> \text{C}=\text{O})$	q_2
H	0,683	0,888	0,722	0,842
p-OCH ₃	0,688	0,888	0,736	0,843
p-NO ₂	0,678	0,888	0,680	0,840
p-Cl	0,682	0,888	0,718	0,842

Die Elektronendichte des Carbonylkohlenstoffatoms ist höher; die quantenchemischen Berechnungen bestätigen die experimentellen Ergebnisse.

Versuche über die Kinetik der alkalischen Hydrolyse m- und p-substituierter 2,4-Dinitronaphthylthiobenzoate wurden in 50proz. Dioxan mit alkalischem Puffer (pH = 9,2) durchgeführt. Dabei wurde die Bildung des 2,4-Dinitrothionaphtholanions durch Messung der UV-Absorption bei $\lambda = 480$ nm verfolgt.

Tabelle 2

Substituent	2,4-Dinitronaphthylthiobenzoate		2,4-Dinitrophenylthiobenzoate	
	$K \pm \Delta K, 20^\circ\text{C}$ l/Mol sec ⁻¹	$K \pm \Delta K, 40^\circ\text{C}$ l/Mol sec ⁻¹	$K \pm \Delta K, 20^\circ\text{C}$ l/Mol sec ⁻¹	$\lambda^{6,7}$
H	25,9 ± 1,3	61,6 ± 1,1	105,5 ± 1	0
p-CH ₃	15,8 ± 0,4	30,0 ± 0,4	51,5 ± 0,8	— 0,138
p-OCH ₃	8,8 ± 0,4	23,0 ± 0,5	31,4 ± 0,5	— 0,141
m-CH ₃	21,6 ± 0,6	44,5 ± 0,3	—	— 0,07
p-Cl	74,2 ± 1,6	214,1 ± 2,2	290 ± 4	0,267
p-Br	80,6 ± 2,4	218,2 ± 2,0	315 ± 5,5	0,26
m-I	107,35 ± 7,7	251,8 ± 3,5	411 ± 3,5	0,35
p-NO ₂	461,2 ± 1,6	1271 ± 39	3240 ± 40	0,82
m-NO ₂	340,6 ± 2,3	898,5 ± 17	—	0,70

Die Tab. 2 enthält die Geschwindigkeitskonstanten zweiter Ordnung, zusammen mit Vergleichsdaten aus der Benzolreihe. Daraus ist ersichtlich, daß die Geschwindigkeitskonstanten in der Naphthalinreihe 3—4mal niedriger als jene der Benzolreihe sind.

Die Angaben in Tab. 1 zeigen, daß die Elektronendichte am Reaktionszentrum der Thioester der Naphthalinreihe höher und die Geschwindigkeit der Hydrolyse kleiner ist. Der zweite Benzolkern im Naphthalinkern spielt eine Elektronendonatorrolle.

2,4-substituiertes Naphthalin ruft möglicherweise höhere sterische Hinderung am Reaktionszentrum hervor.

In Abb. 1 sind die Werte von $\lg K$ bei 20 und 40 °C als Funktion der Substituentkonstanten (σ°) aufgetragen.

In Tab. 3 wurden Korrelationsparameter zusammengestellt.

Die Abb. 1 zeigt, daß die Punkte, die den Verbindungen mit Elektronendonatorsubstituenten in p-Stellung zum Reaktionszentrum entsprechen, von der Korrelationsabhängigkeit $\lg K$ vs. σ° abweichen. Die Werte der Geschwindigkeitskonstanten mit diesen Substituenten liegen niedriger als es der *Hammett*-Gleichung entspricht. Möglicher-

weise tritt direkte Konjugation zwischen Elektronendonatorsubstituenten in p-Stellung und Reaktionszentrum ein.

Um den mesomeren Effekt quantitativ zu beurteilen, wurde die Zweiparameterkorrelation nach der Methode⁸ durchgeführt und weiter

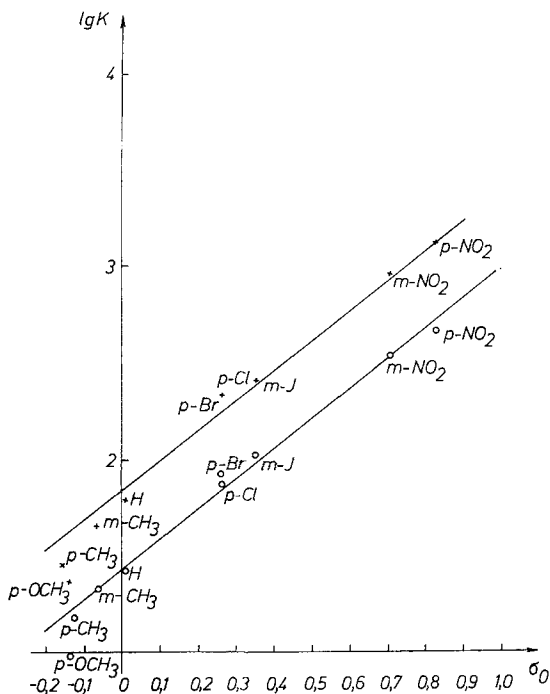


Abb. 1

Tabelle 3

t, °C	ρ^0	$\lg K_0$	R	S	n
20	1,52	1,46	0,998	0,015	7
40	1,65	1,82	0,995	0,06	7

die Yukawa—*Tsuno*-Gleichung⁹ angewandt. Alle Glieder der untersuchten Reaktionsserie sind in einer einheitlichen Korrelationsabhängigkeit vereinigt:

$$\lg K = \lg K_0 + \rho^0 (\sigma^0 + r_{Y-Ts} \sigma_{R^+})$$

Der Yukawa—*Tsuno*-Koeffizient (r_{Y-Ts}) stellt ein Maß für die

Änderung der direkten Konjugation zwischen Substituenten und Reaktionszentrum beim Übergang in den aktivierten Komplex dar.

Die *Yukawa—Tsunno*-Gleichung sieht für die untersuchte Reaktionsserie wie folgt aus:

$$\begin{aligned} \text{bei } 20^\circ\text{C: } \lg K &= 1,46 + 1,53 (\sigma^\circ + 0,28 \sigma_{R^+}) \\ R &= 0,999 \quad S = 0,031 \quad n = 9 \\ \text{bei } 40^\circ\text{C: } \lg K &= 1,80 + 1,67 (\sigma^\circ + 0,18 \sigma_{R^+}) \\ R &= 0,996 \quad S = 0,062 \quad n = 9 \end{aligned}$$

Die guten Korrelationskoeffizienten und die niedrigen Werte der *Yukawa—Tsunno*-Koeffizienten beweisen, daß der Einfluß der Sub-

Tabelle 4

Substituent	E_a , kcal/Mol	$\lg A$	ΔG^\ddagger , kcal/Mol	ΔH^\ddagger , kcal/Mol	ΔS^\ddagger , cal/ Mol · Grad
H	7,8	7,30	15,24	7,29	— 27,08
p-CH ₃	5,8	5,56	15,72	5,29	— 35,72
p-OCH ₃	8,7	7,45	15,87	8,12	— 26,43
m-CH ₃	6,5	6,23	15,34	5,97	— 31,97
p-Cl	9,6	9,07	14,63	9,05	— 18,98
p-Br	9,1	8,67	14,58	8,48	— 20,81
m-J	7,7	7,82	14,41	7,17	— 24,70
p-NO ₂	10,0	10,18	13,56	8,24	— 13,90
m-NO ₂	8,8	9,12	13,74	8,24	— 18,75

stituenten auf die Geschwindigkeit der alkalischen Hydrolyse hauptsächlich vom induktiven Effekt bestimmt wird. Alle Glieder der betrachteten Reaktionsserie werden dem Prinzip des linearen Verhältnisses freier Energie untergeordnet.

In Tab. 4 sind die Aktivierungsparameter zusammengestellt.

Die Daten in Tab. 4 zeigen, daß sich die Werte von ΔG^\ddagger bei Übergang von Elektronendonator- zu Elektronenacceptorsubstituenten vermindern. Die Werte von ΔG^\ddagger verändern sich in einem engeren Intervall als die Aktivierungsenergie und die Aktivierungsentropie. Die Aktivierungsentropie hat hohe negative Werte. Das Lösungsmittel stabilisiert den hochpolaren Übergangszustand.

Die isokinetische Beziehung wird durch das ΔH^\ddagger vs. ΔS^\ddagger -Diagramm untersucht¹⁰. Die isokinetische Temperatur ist $\beta = 195$ K. Nach der Methode von *Exner*¹¹ ist $\beta = 256$ K. Die Erfüllung der isokinetischen Beziehung für die studierte Reaktionsserie beweist, daß alle Reaktionen nach einem einheitlichen Mechanismus verlaufen.

Die berechneten Werte von β zeigen, daß die Versuchstemperatur höher als die isokinetische Temperatur liegt. Die Daten in Tab. 3 zeigen, daß ρ mit der Temperatur steigt.

Die kinetische Untersuchung der betrachteten Reaktionsserie weist darauf hin, daß der erste Schritt, die Addition von OH an das Ausgangsprodukt, der langsamste und daher geschwindigkeitsbestimmend ist.

Experimenteller Teil

1 g-Mol m- oder p-substituierte Benzoesäure wird 4 Stdn. mit 5 g-Mol SOCl_2 erhitzt. Der Überschuß von SOCl_2 wird abdestilliert. Die erhaltenen Chloride der Benzoesäuren werden durch Vakuumdestillation isoliert.

Die Kaliumsalze der m- und p-substituierten Thiobenzoesäuren werden durch Behandlung der entsprechenden Chloride der Benzoesäuren mit KSH in 99proz. Äthanol erhalten.

2,4-Dinitrochlornaphthalin wird bei der Reaktion von 2,4-Dinitronaphthol mit p-Toluolsulfochlorid in frisch destill. Diäthylanilin¹² erhalten.

m- und p-substituierte 2,4-Dinitronaphthylthiobenzoate werden mit guten Ausbeuten durch nukleophile Substitution des Cl-Atoms in 2,4-Dinitrochlornaphthalin mit Anionen m- und p-substituierter Thiobenzoesäuren hergestellt.

5 mMol 2,4-Dinitrochlornaphthalin und 5,2 mMol des Kaliumsalzes der entsprechenden m- oder p-substituierten Thiobenzoesäure werden in 40 cm³ 90proz. Dioxan gelöst und bei 20 °C etwa 2 Stdn. stehengelassen; dann werden 200 cm³ Wasser zugefügt. Nach 24 Stdn. wird der Niederschlag filtriert, getrocknet und umkristallisiert. Ausbeuten 80 bis über 95% (Tab. 5).

Die 2,4-Dinitronaphthylthiobenzoate mit den Substituenten p-Cl, m-J, p-NO₂ und m-CH₃ wurden zum ersten Mal synthetisiert.

2,4-Dinitronaphthol wurde durch Nitrierung von α -Naphthol hergestellt², 2,4-Dinitrothionaphthol durch Behandlung von 2,4-Dinitro-1-chlornaphthalin mit Na₂S in Äthanol³.

Methodik der kinetischen Untersuchungen

Die analytisch reinen Thioester der Naphthalinreihe wurden zur kinetischen Untersuchung in Dioxan ($\approx 1 \cdot 10^{-3}$ Mol/l) gelöst. Das Dioxan („für spektrale Zwecke“) wurde 24 Stdn. über NaOH stehengelassen und unmittelbar vor Gebrauch destilliert.

Es wurde Standardpuffer, pH 9,2, gebraucht.

Mit Wasser 1:1 verdünntes Dioxan wurde 40—60 Min. in Küvetten des Spektrophotometers Unicam-SP-800 bei der gewählten Temperatur thermostatiert. Die genau gemessene Menge der Thioesterlösung wurde schnell in die Küvette zugetropft, wobei eine Konzentration $\approx 1 \cdot 10^{-5}$ Mol/l erzielt wurde. Die Küvette wurde geschüttelt und in bestimmten Intervallen bei $\lambda = 480$ nm photometriert.

Tabelle 5. 2,4-Dinitronaphthylthiobenzoate

Substituent	Schmp., °C	IR-Spektren in CHCl ₃ (C=O, cm ⁻¹)	Summenformel	C	H	N
H ¹³	146—147*	1692	C ₁₇ H ₁₀ N ₂ O ₅ S	57,72 (57,65)	3,10 (2,85)	8,08 (7,90)
p-OCH ₃ ¹³	155—156*	1708	C ₁₈ H ₁₂ N ₂ O ₆ S	56,04 (56,21)	3,30 (3,12)	7,47 (7,29)
p-CH ₃ ¹³	168—169*	1680	C ₁₈ H ₁₂ N ₂ O ₅ S	58,95 (58,70)	3,21 (3,26)	7,51 (7,60)
p-Br ¹³	172—174*	1695	C ₁₇ H ₉ BrN ₂ O ₅ S	47,42 (47,11)	2,26 (2,10)	6,57 (6,50)
p-Cl	161—162*	1698	C ₁₇ H ₉ ClN ₂ O ₅ S	52,63 (52,51)	2,44 (2,31)	7,48 (7,27)
m-J	146—148**	1700	C ₁₇ H ₉ JN ₂ O ₅ S	42,27 (42,50)	1,65 (1,87)	5,58 (5,83)
p-NO ₂	175—177**	1700	C ₁₇ H ₉ N ₃ O ₇ S	51,25 (51,15)	2,46 (2,25)	10,64 (10,55)
m-NO ₂	180—182**	1705	C ₁₇ H ₉ N ₃ O ₇ S	51,27 (51,15)	2,39 (2,25)	10,71 (10,53)
m-CH ₃	129—131*	1695	C ₁₈ H ₁₂ N ₂ O ₅ S	58,72 (58,70)	3,36 (3,26)	7,41 (7,60)

* Umkristallisiert aus Äthanol.

** Umkristallisiert aus 1-Butanol.

Literatur

- ¹ L. S. Prangova, J. Y. Kvitka und L. S. Efros, Reaktionsfähigkeit der org. Verbindungen [russ.] **8**, 371 (1971); Chem. Abstr. **76**, 45363 f.
- ² G. Morgan und E. Evens, J. Chem. Soc. **115**, 1128 (1919).
- ³ H. W. Talen, Rec. trav. Chim. Pays-Bas **47**, 784 (1928).
- ⁴ A. Streitwieser, Jr., Molecular Orbital Theory for Organic Chemistry. New York: Wiley. 1961.
- ⁵ P. H. Rieger und G. K. Frankel, J. Chem. Phys. **39**, 609 (1963).
- ⁶ R. W. Taft, J. physic. Chem. **64**, 1805 (1960).
- ⁷ V. A. Pal'm, Usp. Khim. [russ.] **30**, 1069 (1961).
- ⁸ V. A. Pal'm, Die Grundlagen der quantitativen Theorie org. Reaktionen, S. 192. Leningrad: Chemieverlag. 1967.
- ⁹ Y. Yukawa und J. Tsuno, Bull. chem. Soc. Japan **32**, 965 (1959).
- ¹⁰ J. E. Leffler, J. Chem. Phys. **25**, 2199 (1955).
- ¹¹ O. Exner, Nature **201**, 488 (1964).
- ¹² F. Ullmann und W. Bruck, Ber. dtsh. chem. Ges. **41**, 3932 (1870).
- ¹³ L. S. Prangova, J. J. Kvitko und L. S. Efros, Dokl. Bulg. Akad. Nauk **24**, 1349 (1971); Chem. Abstr. **76**, 112332 k.

Korrespondenz und Sonderdrucke:

*Dr. L. S. Prangova
Faculty of Chemistry
1, A. Ivanov Blvd.
Sofia 26
Bulgarien*