

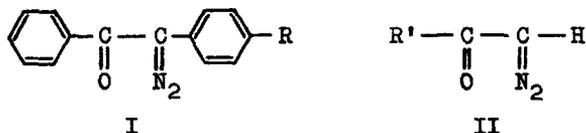
KINETIK UND MECHANISMUS DER SÄUREKATALYSIERTEN HYDROLYSE  
 VON 2-DIAZO-ACENAPHTHENON-(1)

W. Jugelt und D. Schmidt

II. Chemisches Institut der Humboldt-Universität zu Berlin

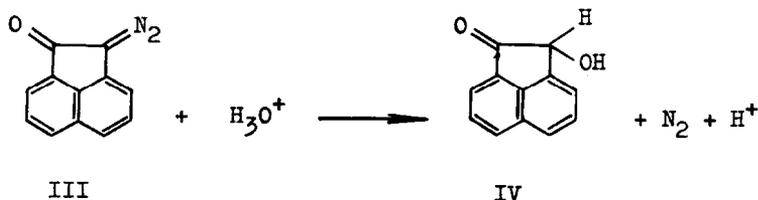
(Received 21 November 1966)

Für die säurekatalysierte Hydrolyse der Phenyl-benzoyl-diazomethane I (1) wurde von uns der durch eine geschwindigkeitsbestimmende Protonenübertragung charakterisierte A-S<sub>E</sub>2-Mechanismus nachgewiesen (2). Nach Untersuchungen von DAHN und GOLD (3) wird die säurekatalysierte Hydrolyse von Diazoketonen der Struktur II durch den geschwindigkeitsbestimmenden monomolekularen Zerfall des in einem vorgelagerten Protonierungsgleichgewicht gebildeten Diazonium-Ions (A-1-Mechanismus) bestimmt.



Wir führen diesen Unterschied im Mechanismus auf die in Diazoketonen der Struktur I unter dem Einfluß der Arylsubstitution herabgesetzte Elektronendichte am Diazo-Kohlenstoffatom zurück. Unter diesem Gesichtspunkt scheint uns die Schlußfolgerung der genannten Autoren, daß die säurekatalysierte Zersetzung von 2-Diazo-acenaphthenon-(1) III ebenfalls durch den A-1-Mechanismus beschrieben wird, einer experimentellen Prüfung zu bedürfen. Diese Aussage wurde lediglich mit der für III nachgewiesenen Proportionalität zwischen  $-\lg k_1$  und  $H_0$  begründet. Der Wert dieses Kriteriums ist jedoch fraglich (4).

Wir untersuchten die Kinetik der Hydrolyse von 2-Diazo-acenaphthenon-(1) III (5) in Dioxan-Wasser unter der katalytischen Wirkung von Perchlorsäure durch volumetrische Stickstoffbestimmung mittels einer modifizierten Apparatur nach ELLIOTT und HAMMICK (6).



Als Hydrolyseprodukt konnte das 2-Hydroxy-acenaphthenon-(1) IV (Smp. 113°C;  $\nu_{\text{CO}}$  1710  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\nu_{\text{OH}}$  3412  $\text{cm}^{-1}$ ) isoliert werden. Bei Verwendung eines 10- bis 20-fachen Säureüberschusses verläuft die Hydrolyse als Reaktion 1. Ordnung bezogen auf die Konzentration des Diazoketons.

Bestimmung der Aktivierungsgrößen: Die Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstante  $k_1$  pseudo-erster Ordnung zeigt Tab. 1.

TABELLE 1

Temperaturabhängigkeit der Hydrolysegeschwindigkeit von  
III in Dioxan-Wasser (66.6 : 33.3 v/v);  $[\text{HClO}_4] = 0.184 \text{ Mol/l}$

$t$ ( $\pm 0.02^\circ$ ) in $^\circ\text{C}$	15.4	20.0	25.0	30.0	35.0	40.0
$10^5 \cdot k_1$ in $\text{s}^{-1}$	10.1	17.4	30.2	51.9	84.1	146.7

Die  $k_1$ -Werte sind innerhalb einer Fehlergrenze von maximal  $\pm 2\%$  reproduzierbar. Die Aktivierungsgrößen ergeben sich zu:  $\Delta H^\ddagger = 18.8 \text{ kcal/Mol}$  und  $\Delta S^\ddagger = -11.5 \text{ cal/Mol} \cdot \text{grad}$ . Der Wert der Aktivierungsentropie weist auf einen bimolekularen geschwindigkeitsbestimmenden Schritt hin.

Kinetischer  $\text{D}_2\text{O}$ -Lösungsmittel-Isotopeneffekt: In Dioxan- $\text{D}_2\text{O}$  (66.6 : 33.3 v/v) beträgt die Hydrolysegeschwindigkeit von III  $k_1 = 9.24 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$  ( $20.0^\circ \pm 0.02^\circ\text{C}$ ,  $[\text{DClO}_4] = 0.184 \text{ Mol/l}$ , D-Gehalt der Lösung 96.6 %). Der kinetische Isotopeneffekt ergibt sich daraus zu  $k_{\text{D}}/k_{\text{H}} = 0.53$ . Nach WILLI (7) ist für eine geschwindigkeitsbestimmende Protonenübertragung vom  $\text{H}_3\text{O}^+$ -Ion auf das Substrat bei  $25^\circ\text{C}$  ein Wert  $k_{\text{D}}/k_{\text{H}} \leq 0.6$  zu erwarten. Dieses Ergebnis steht in bester Übereinstimmung mit der Erwartung, daß die säurekatalysierte Hydrolyse von 2-Diazo-acenaphthenon-(1) wie die der Phenylbenzoyl-diazomethane, des 9-Diazofluorens (8) und des Diphenyldiazomethans

(9) unter geschwindigkeitsbestimmender Protonierung und anschließender rascher Folgereaktionen des Diazonium-Ions (A-S<sub>E</sub>2-Mechanismus) abläuft.

Bestimmung der Protonierungsgeschwindigkeit: Die Protonierungsgeschwindigkeitskonstanten 2. Ordnung  $k_2 = k_1/[H_3O^+]$  sind geeignet, die Säurestabilitäten (Basizitäten) der nach einem A-S<sub>E</sub>2-Mechanismus reagierenden Verbindungen miteinander zu vergleichen. Zur Bestimmung von  $k_2$  des Diazoketons III wurden die  $k_1$ -Werte in Abhängigkeit von der Konzentration an Perchlorsäure gemessen. Die graphische Auswertung der Tab. 2 zeigt im Bereich zwischen 0.14 und 0.23 Mol/l HClO<sub>4</sub> eine lineare Abhängigkeit der  $k_1$ -Werte von der Säurekonzentration. Aus der Steigung der Geraden ergibt sich  $k_2 = 9.5 \cdot 10^{-4}$  l/Mol · s. Außerhalb dieses Konzentrationsgebietes treten stärkere Abweichungen von der Linearität auf, die auch für 9-Diazofluoren (8) und Diphenyldiazomethan (9) beobachtet wurden.

TABELLE 2

Protonierungsgeschwindigkeitskonstante  $k_2$  von III in  
Dioxan-Wasser (66.6 : 33.3 v/v) bei 20.0° ± 0.02°C

[HClO <sub>4</sub> ] in Mol/l	0.093	0.138	0.184	0.230	0.276	0.368
10 <sup>5</sup> · $k_1$ in s <sup>-1</sup>	6.92	12.7	17.4	22.2	29.6	51.1
10 <sup>4</sup> · $k_2$ in l/Mol · s	7.44	9.20	9.46	9.65	10.7	13.9

Die Säurestabilitäten der Phenyl-benzoyl-diazomethane I liegen in der gleichen Größenordnung. Für diese Diazoketone ergeben sich unter gleichen Reaktionsbedingungen  $k_2$ -Werte zwischen  $0.47 \cdot 10^{-4}$  und  $85.9 \cdot 10^{-4}$  l/Mol · s (2).

Allgemeine Säurekatalyse: Als Beweis für die geschwindigkeitsbestimmende Protonenübertragung des A-S<sub>E</sub>2-Mechanismus gilt neben der Größe  $k_D/k_H$  das Vorliegen der allgemeinen Säurekatalyse. Ihr experimenteller Nachweis ist bei relativ säurestabilen Diazoketonen mit Schwierigkeiten verbunden. Zur Unterscheidung zwischen allgemeiner Säurekatalyse und spezifischer Katalyse durch H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>-Ionen wurde in dem von uns benutzten Dichloressigsäure-Dichloracetat-Puffer die Gesamtkonzentration an schwacher Säure gegenüber der

$\text{H}_3\text{O}^+$ -Konzentration möglichst groß gehalten. In den Pufferlösungen der Tab. 3 liegt das Verhältnis  $[\text{Cl}_2\text{CHCOOH}]/[\text{H}_3\text{O}^+]$  etwa zwischen 110 und 270. Die ermittelten Geschwindigkeitskonstanten  $k_1$  zeigen, daß auch die undissoziierte Säure katalysierend wirkt und bei konstantem pH und konstanter Ionenstärke die Hydrolysegeschwindigkeit von III mit steigender Pufferkonzentration wächst (Tab. 3).

TABELLE 3

Hydrolyse von III mit Dichloressigsäure-Dichloracetat-Puffer  
in Dioxan-Wasser (33.3 : 66.6 v/v) bei  $25.0^\circ \pm 0.02^\circ\text{C}$ ;  $\mu = 2.38$

$[\text{Cl}_2\text{CHCOOH}]$ in Mol/l	$[\text{Cl}_2\text{CHCOONa}]$ in Mol/l	$[\text{NaClO}_4]$ in Mol/l	pH ( $\pm 0.05$ ) <sup>x</sup>	$10^5 \cdot k_1$ in $\text{s}^{-1}$
1.00	1.00	1.374	2.00	66.1
1.50	1.50	0.873	2.05	71.0
1.90	1.90	0.473	2.08	74.7
2.37	2.37	0	2.05	79.6

<sup>x</sup>) pH gemessen mittels Glaselektrode

Zum Nachweis, daß unter diesen Verhältnissen keine Änderung des Mechanismus der Hydrolyse eintritt, wurde in einer aus Dichloressigsäure durch Halbneutralisation mit NaOD in  $\text{D}_2\text{O}$  bereiteten Lösung, die in ihrer Zusammensetzung dem Puffer der Konzentration 1.50 Mol/l entspricht,  $k_1$  zu  $30.2 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$  bestimmt (95.9 % der O-H- durch O-D-Bindungen ersetzt). Der sich daraus ergebende Wert  $k_D/k_H = 0.42$  beweist auch in diesem Falle die geschwindigkeitsbestimmende Protonierung.

Durch diese Untersuchungen ist die allgemeine Säurekatalyse sehr wahrscheinlich gemacht, wenn auch die Aussagekraft der Werte der Tab. 3 dadurch eingeschränkt wird, daß unter diesen Versuchsbedingungen Salzeffekte nur schwer zu eliminieren sind. Diese Frage wird weiter untersucht, da die Reaktion einen positiven Salzeffekt zeigt.

Zusammenfassend ergibt sich, daß die durch Perchlorsäure katalysierte Hydro-

lyse von 2-Diazo-acenaphthenon-(1) genauso wie die anderer Diazoverbindungen mit einem Arylrest als Substituent am Diazo-Kohlenstoffatom nach einem A-S<sub>E</sub>2-Mechanismus abläuft. Der lineare Zusammenhang zwischen lg k<sub>1</sub> und der HAMMETTschen Aciditätsfunktion H<sub>0</sub> für die Hydrolyse von 2-Diazo-acenaphthenon-(1) (Steigung der Geraden -lg k<sub>1</sub> gegen H<sub>0</sub> 0.78; Dioxan-Wasser 60 : 40 v/v, 25°C) (3) ist nicht nur für einen A-1-, sondern auch für den A-S<sub>E</sub>2-Mechanismus zu erwarten (4) und kann nicht als kinetisches Kriterium gewertet werden. So wurde auch für die säurekatalysierte Hydrolyse von p-Nitrophenyl-benzoyl-diazomethan (I, R = NO<sub>2</sub>) diese Proportionalität gefunden (Steigung 0.86; Dioxan-Wasser 60 : 40 v/v, 20°C) (2).

## LITERATUR

- (1) W. Jugelt, Z. Chem. 5, 455(1965).
- (2) W. Jugelt und L. Berseck, Z. Chem. 6, 420(1966).
- (3) H. Dahn und H. Gold, Helv. Chim. Acta 46, 983(1963).
- (4) A.V. Willi, Säurekatalytische Reaktionen der organischen Chemie, S. 46, Verlag Friedr. Vieweg & Sohn, Braunschweig 1965.
- (5) M.P. Cava, R.L. Litle und D.R. Napier, J. Amer. Chem. Soc. 80, 2257 (1958).
- (6) W.W. Elliott und D.L. Hammick, J. Chem. Soc. 1951, 3402.
- (7) A.V. Willi, Z. Naturforsch. 16a, 162(1961); ebenda 19b, 461(1964).
- (8) K.D. Warren, J. Chem. Soc. 1961, 2561.
- (9) J.D. Roberts und W. Watanabe, J. Amer. Chem. Soc. 72, 4869(1950).