

STRUKTUR UND REAKTIVITÄT ALIPHATISCHER DIAZOVERBINDUNGEN—VI¹

SUBSTITUENTENEFFEKTE IN DER SÄUREKATALYSIERTEN HYDROLYSE VON ARYL-AROYL- UND ARYL-ACETYL-DIAZOMETHANEN

W. JUGELT und L. BERSECK
Sektion Chemie der Humboldt-Universität zu Berlin

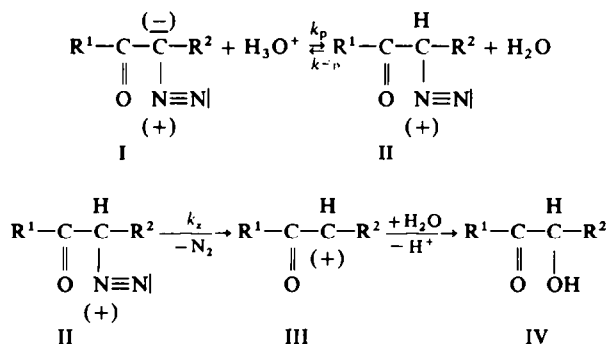
(Received in Germany 26 June 1970; Received in the UK for publication 9 July 1970)

Zusammenfassung—Die Geschwindigkeitskonstanten pseudo-erster Ordnung der Hydrolyse *p*-substituierter Phenyl-benzoyl-diazomethane Ia-n und Phenyl-acetyl-diazomethane XVIIa-c in Dioxan—Wasser/HClO₄, die D₂O-Lösungsmittel-Isotopieeffekte sowie die allgemeine Säurekatalyse von Ia, Ig und XVIIb wurden mittels manometrischer Messtechnik bestimmt. Aus dem Substituenteneinfluss auf den Solvens-Isotopieeffekt und auf die katalytische Wirksamkeit der undissoziierten Säure in Puffergemischen sowie aus dem Ergebnis der Produktanalyse der Hydrolyse von Ia und Ic kann geschlossen werden, dass die Gesamtreaktion der Zersetzung dieser sekundären α -Diazoketone eine Überlagerung der Hydrolyse-mechanismen A-1 und A-S_E2 darstellt. Für diese ambidenten Diazoverbindungen ist die rasche reversible O-Protonierung am Carbonyl-Sauerstoff gegenüber einer geschwindigkeitsbestimmenden irreversiblen Protonierung des Diazo-Kohlenstoffatoms stets bevorzugt. Der Anteil der konkurrierenden Mechanismen wird durch die von den Substituenten ausgehenden Stabilisierungseffekte auf die entsprechenden Diazonium-Ionen VIII bzw. II und auf die daraus durch Stickstoff-Freisetzung entstehenden Arylvinyl-Kationen XII und α -Ketocarbonium-Ionen III bestimmt. Die k_{H_2O}/k_{D_2O} -Werte liegen zwischen 1.83 für vorwiegend geschwindigkeitsbestimmende C-Protonierung und einem inversen Isotopieeffekt von 0.58 für ein der geschwindigkeitsbestimmenden Stickstoff-Abspaltung aus VIII vorgelagertes O-Protonierungs-gleichgewicht. Die Gültigkeit von $\rho\sigma$ -Beziehungen nach Hammett und Yukawa-Tsuno sowie die Korrelation der Lösungsmittel-Isotopieeffekte mit den Substituentenkonstanten σ_p^+ bzw. mit der Reaktivität $\lg k_1$ zeigen, dass innerhalb der betrachteten Reaktionsserien eine kontinuierliche Änderung im Anteil des A-1- und A-S_E2-Mechanismus der Hydrolyse auftritt.

Abstract—The rates of the acid-catalysed hydrolysis and the solvent deuterium isotope effects of *p*-substituted phenylbenzoyldiazomethanes (Ia-n) and phenylacetyldiazomethanes (XVIIa-c) have been studied in dioxan water/HClO₄. The general acid catalysis of Ia, Ig and XVIIb has been stated in buffer solutions. The pseudo first-order rate constants were measured by a manometric technique. From the variation of the solvent isotope effect and of the catalytic effect of the weak acid in buffer solutions as a function of electronic properties of substituents and from the results of product analysis of hydrolysis of Ia and Ic a superposition of two different pathways (A-1 and A-S_E2 mechanisms) is proposed. Two nucleophilic centres are present in the ambident α -diazoketones Ia-n and XVIIa-c: the O atom of the CO group and the diazo C atom. There are several arguments that favour the fast and reversible O protonation over the rate-controlling and irreversible C protonation. Two different factors determine the relative importance of the two competitive mechanisms: the first is the stability of the diazonium ions VIII and II, respectively, and the second is the stability of the corresponding aryl vinyl cations (XII) and the α -keto-carbonium ions (III) formed by the loss of nitrogen. These relative stabilities of the intermediate species and consequently the predominant mechanism depend on the nature of the ring substituent. The values of the solvent isotope effect k_{H_2O}/k_{D_2O} which have been observed fall in the range from 1.83 in the case of predominant rate-controlling C protonation to 0.58 for preequilibrium O protonation, followed by rate-determining liberation of nitrogen from VIII. The validity of $\rho\sigma$ relationships of Hammett and Yukawa-Tsuno type equations and the correlation of the solvent isotope effect with σ_p^+ constants and with the reactivity $\lg k_1$, respectively, reveal that no abrupt change in the mechanism of hydrolysis has occurred in the reaction series.

IN EINER früheren Publikation² berichteten wir über den Mechanismus der säurekatalysierten Hydrolyse der Aryl-aryl-diazomethane Ia, c-f. Ausgehend von den kinetischen Kriterien der allgemeinen Säurekatalyse der Hydrolyse von Phenylbenzoyl-diazomethan Ic und des D₂O-Lösungsmittel-Isotopieeffektes der α -Diazoketone Ic-f konnte der durch geschwindigkeitsbestimmende Protonenübertragung vom Hydronium-Ion auf das Substrat und nachfolgende rasche Zersetzung des Diazonium-Ions II charakterisierte A-S_E2-Mechanismus wahrscheinlich gemacht werden. Gleichzeitig und unabhängig von unseren Untersuchungen gelangten Engberts *et al.*³ durch kinetische Messungen am Phenylbenzoyl-diazomethan Ic zum gleichen Ergebnis.

Reaktionsschema A ($R^1 = R^2 = \text{Aryl}$)



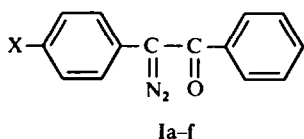
Der Hydrolysemechanismus der Aryl-aryl-diazomethane ist somit vergleichbar mit dem Mechanismus der Säurezersetzung von Diphenyl-diazomethanen, 9-Diazofluorenen,⁴ 2-Diazo-acenaphthenon-(1),⁵ Diazo-cyclopentadienen,⁶ Aryl-diazoalkanen⁷ und einigen anderen sekundären Diazoverbindungen ($I, R^2 \neq H$).^{8, 9} Für die Existenz des α -Ketocarbonium-Ions III als monomolekulares Zerfallsprodukt des protonierten α -Diazoketons II konnten Dahn *et al.*^{8, 9} überzeugende Argumente liefern. Die Bildungstendenz dieser Zwischenstufe ist als wesentlicher Grund für den Wechsel des Hydrolysemechanismus bei Übergang von primären (A-2) zu sekundären (A-S_E2) α -Diazocarbonyl-Verbindungen anzusehen. Die Substituenten $R^2 = \text{Alkyl}$ oder Aryl erhöhen die Stabilität des α -Ketocarbonium-Ions III, d.h. senken die Energie des Übergangszustandes der N₂-Freisetzung derart, dass der Zerfall von II mit der Deprotonierung des Diazonium-Ions erfolgreich konkurrieren kann ($k_z \gg k_{-p}$).

Der geschwindigkeitsbestimmende Protonentransfer vom Katalysator auf das Substrat ist verglichen mit Säurekatalysen, in denen ein sich rasch einstellendes Protonierungsgleichgewicht der geschwindigkeitskontrollierenden Folgereaktion vorgelagert ist (A-1- bzw. A-2-Mechanismus), relativ selten. Beispiele neuerer Untersuchungen betreffen die geschwindigkeitsbestimmende C-Protonierung ungesättigter Systeme unter Bildung von Carbonium-Ionen als reaktive Zwischenstufen. Hierfür können die Hydrolyse von Vinyläthern, Ketenacetalen und Enolestern, die Hydratation von Acetylenäthern und -thioäthern, substituierten Alkinen und Alkenen oder die säurekatalysierte Isomerisierung von cis-Stilbenen genannt werden.¹⁰⁻¹⁵

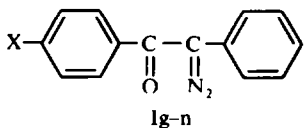
Die Bedeutung der mechanistischen Untersuchung solcher Reaktionen besteht darin, dass die Protonenübertragung als langsamster Teilschritt von den raschen Folgereaktionen kinetisch isoliert ist und somit Informationen über die Struktur des

Übergangszustandes der Protonierung erhalten werden können. Für das Studium des Protonentransfers in Lösung erschien uns die säurekatalysierte Hydrolyse aliphatischer Diazoverbindungen als geeignete Modellreaktion. Im Rahmen unserer früheren Untersuchungen² wurden Hinweise dafür erhalten, dass die Grösse des D₂O-Lösungsmittel-Isotopieeffektes eine deutliche Abhängigkeit von der Natur des *p*-ständigen Substituenten der Aryl-aryl-diazomethane zeigt. Eine systematische Untersuchung des Substituenteneinflusses auf die Hydrolysegeschwindigkeit dieser Substrate und das Studium des Zusammenhanges zwischen dem Solvens-Isotopieeffekt und Struktur Faktoren dieser α -Diazoketone fehlte bisher.

Als Substrate standen uns die Aryl-aryl-diazomethane Ia-f und Ig-n zur Verfügung, die anknüpfend an frühere Syntheserversuche¹⁶ sämtlich durch Diazogruppen-Übertragung mittels *p*-Tosylazid auf die entsprechenden Desoxybenzoine (Phenylbenzylketone) in Analogie zu Angaben von Regitz¹⁷ erhalten wurden. Einige dieser α -Diazoketone (Ig, h, m, n) wurden inzwischen von Hauptmann und Wilde¹⁸ auch durch Hydrazon-Dehydrierung dargestellt.



i	a	b	c	d	e	f
X	CH ₃	F	H	Cl	Br	NO ₂



l	g	h	i	k	l	m	n
X	CH ₃ O	CH ₃	C ₂ H ₅	C(CH ₃) ₃	F	Cl	Br

Die Kinetik der durch Perchlorsäure katalysierten Zersetzung dieser α -Diazoketone im Lösungsmittel Dioxan-H₂O bzw. Dioxan-D₂O (66:67:33:33 v/v) wurde mittels manometrischer Messtechnik verfolgt. Unter diesen Reaktionsbedingungen verlaufen die Hydrolysen als Reaktionen pseudo-erster Ordnung:

$$-\frac{d c_D}{d t} = k_p \cdot c_{H_3O^+} \cdot c_D(1a); \quad k = k_p \cdot c_{H_3O^+} (1b)$$

(c_D = Konzentration an Diazoverbindung).

Die für die Aryl-aryl-diazomethane Ia-f und Ig-n bei 20° gemessenen, von der Säurekonzentration abhängigen Geschwindigkeitskonstanten k_{H_2O} und k_{D_2O} sowie die daraus berechneten D₂O-Lösungsmittel-Isotopieeffekte k_{H_2O}/k_{D_2O} sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

Diese Geschwindigkeitskonstanten sind bei konstanter Perchlorsäurekonzentration stark von der Zusammensetzung der Dioxan-H₂O- bzw. Dioxan-D₂O-Gemische abhängig. Wie am Beispiel des *p*-Methylphenyl-benzoyl-diazomethans Ia gezeigt wurde (Tabelle 2), sinkt die Reaktionsgeschwindigkeit mit steigendem Dioxan-Gehalt zunächst, um nach Durchlaufen eines Minimums bei etwa 85 Vol-% Dioxan stark anzusteigen (Abb. 1). Für diese Beeinflussung der Hydrolysegeschwindigkeit durch die Lösungsmittelzusammensetzung ist bis zu etwa 75 Vol-% Dioxan die Proportionalität zwischen dem Logarithmus der Geschwindigkeitskonstante k_{H_2O} und dem Reziprokwert der Dielektrizitätskonstante¹⁹ annähernd gegeben, während bei höherem

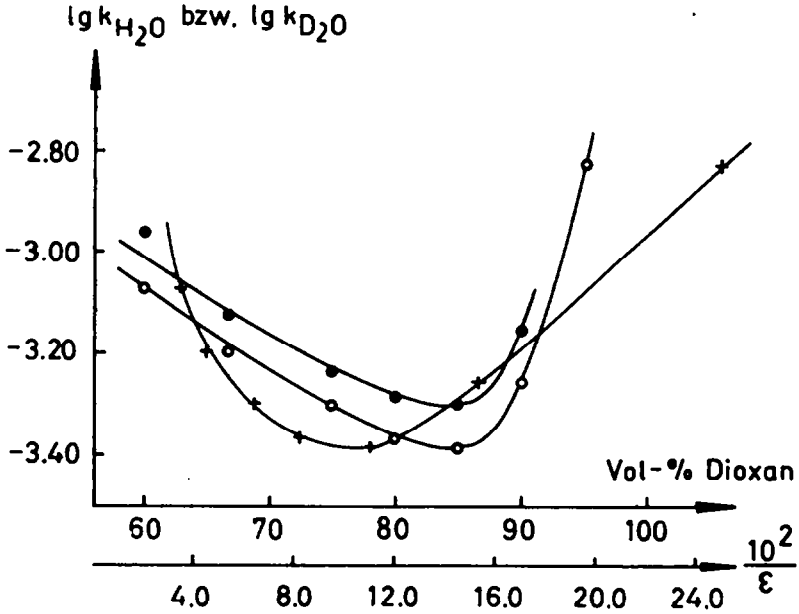


Abb 1. Logarithmus der Geschwindigkeitskonstante der Hydrolyse von p-Methylphenylbenzoyl-diazomethan Ia in Abhängigkeit von der Lösungsmittelzusammensetzung in Dioxan-H₂O- bzw. Dioxan-D₂O-Gemischen bei 20°; c_{HClO₄} = 0.0764 mol/l (○ lg k_{H₂O}, ● lg k_{D₂O}). Zusammenhang zwischen lg k_{H₂O} und dem Reziprokwert der Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittelgemisches Dioxan-H₂O (+ lg k_{H₂O}).

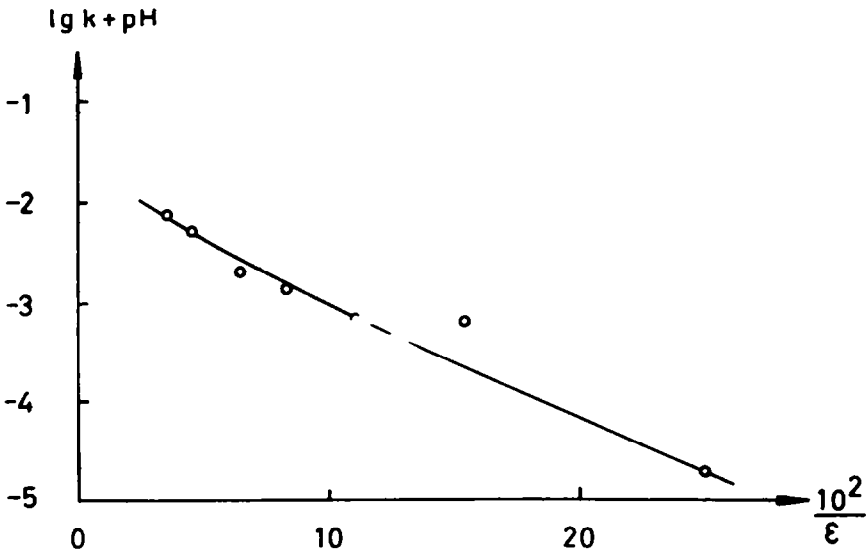


Abb 2. Abhängigkeit der Summe aus dem Logarithmus der Geschwindigkeitskonstante der säurekatalysierten Hydrolyse von Ia und dem pH-Wert der Lösung vom reziproken Wert der Dielektrizitätskonstante der Dioxan-Wasser-Gemische (20°, c_{HClO₄} = 0.0764 mol/l)

TABELLE 1. GESCHWINDIGKEITSKONSTANTEN UND D₂O-LÖSUNGSMITTEL-ISOTOPIEFFEKTE DER SÄUREKATALYSIERTEN HYDROLYSE DER ARYL-AROYL-DIAZOMETHANE X¹—C₆H₄—CN₂—CO—C₆H₄—X² Ia-f UND Ig-n IN DIOXAN-H₂O BZW. DIOXAN-D₂O (66.67:33.33 v/v) BEI 20° ± 0.02°

	X ¹	X ²	c _{HClO₄} [mol/l]	10 ⁵ · k _{H₂O} [s ⁻¹]	10 ⁵ · k _{D₂O} [s ⁻¹]	$\frac{k_{H_2O}}{k_{D_2O}}$	σ _p ²⁴	σ _p ⁺²³	Δσ _p ⁺ = σ _p ⁺ - σ _p
Ia	CH ₃	H	0.100	76.4	97.1	0.79		-0.311	
Ib	F	H	0.100	23.8	23.6	1.01		-0.073	
Ic	H	H	0.100	22.3	15.8	1.41		0	
			0.184	44.7	31.0	1.44			
			0.200	57.4	40.6	1.41			
			0.544	316					
Id	Cl	H	0.100	8.30	6.05	1.37		+0.114	
			0.184	13.1	9.45	1.39			
			0.200	21.4	15.6	1.37			
			0.800	297					
Ie	Br	H	0.100	7.60	5.40	1.41		+0.150	
			0.184	12.6					
			0.200	19.6	13.9	1.41			
If	NO ₂	H	0.100	0.434	0.237	1.83		+0.790	
			0.544	6.15	3.36	1.83			
			0.800	17.1					
Ig	H	OCH ₃	0.100	61.5	34.2	1.80	-0.268	-0.778	-0.510
Ih	H	CH ₃	0.100	34.8	24.5	1.42	-0.170	-0.311	-0.141
Ii	H	C ₂ H ₅	0.100	30.8	22.0	1.40	-0.151	-0.295	-0.144
Ik	H	C(CH ₃) ₃	0.100	29.4	20.3	1.45	-0.197	-0.256	-0.059
Il	H	F	0.100	19.7	12.7	1.55	+0.062	-0.073	-0.135
Im	H	Cl	0.100	15.4	12.0	1.28	+0.227	+0.114	-0.113
In	H	Br	0.100	14.3	11.8	1.21	+0.232	+0.150	-0.082

Dioxan-Gehalt der Lösung kein eindeutiger Zusammenhang zwischen beiden Größen besteht (Abb. 1). Offenbar wirken zwei entgegengesetzte Effekte auf die Hydrolysegeschwindigkeit, nämlich die mit abnehmender Dielektrizitätskonstante (steigendem Dioxan-Gehalt) sinkende Reaktionsgeschwindigkeit durch verringerte Solvation des polaren Übergangszustandes der Protonierung und die mit fallendem Wassergehalt stark ansteigende Acidität des Mediums (Tabelle 2). Das gleiche Phänomen wurde von Franke²⁰ am Beispiel der säurekatalysierten Diazoessigester-Zersetzung (A-2-Mechanismus) in verschiedenen Lösungsmittelgemischen ausführlich untersucht. Er konnte zeigen, dass sich der Einfluss beider Faktoren auf die Reaktionsgeschwindigkeit in einer linearen Abhängigkeit der Summe aus dem Logarithmus der Geschwindigkeitskonstante und dem pH-Wert vom Reziprokwert der Dielektrizitätskonstante (2) widerspiegelt.

$$\lg k + \text{pH} = f(1/\epsilon) \quad (2)$$

Dieser Zusammenhang (2) wird auch für die Hydrolyse des *p*-Methyl-phenyl-benzoyl-diazomethans Ia in Dioxan-Wasser-Gemischen gefunden (Abb. 2). Die Unabhängig-

keit des Solvens-Isotopieeffektes von der Lösungsmittelzusammensetzung (Tabelle 2) zeigt, dass keine Veränderung des Hydrolysemechanismus eintritt.

TABELLE 2. ABHÄNGIGKEIT DER REAKTIONSGESCHWINDIGKEIT UND DES D₂O-LÖSUNGSMITTEL-ISOTOPIE-EFFEKTES DER SÄUREKATALYSIERTEN HYDROLYSE VON *p*-METHYLPHENYL-BENZOYL-DIAZOMETHAN Ia VOM MISCUNGSVERHÄLTNIS DIOXAN-H₂O BZW. DIOXAN-D₂O BEI 20° ± 0.02°; c_{HClO₄} = 0.0764 mol/l.

Dioxan – H ₂ O bzw. Dioxan – D ₂ O v/v	ϵ^a	pH ^b	10 ⁵ · k _{H₂O} [s ⁻¹]	10 ⁵ · k _{D₂O} [s ⁻¹]	$\frac{k_{H_2O}^c}{k_{D_2O}^c}$
60:40	28.0	0.94	85.6	110	0.78
66.67:33.33	22.0	0.91	63.4	75.7	0.84
75:25	15.5	0.60	50.0	58.0	0.86
80:20	12.0	0.52	42.8	52.0	0.82
85:15	9.0	0.22	41.3	50.6	0.82
90:10	6.5	0.07	55.6	70.5	0.79
95:5	4.0	-1.90	150		

^a Dielektrizitätskonstanten der Dioxan-H₂O-Gemische.¹⁹

^b Gemessen mittels einer Einstab-Glaselektrode EGB 30 (Forschungsinstitut Meinsberg der TU Dresden) unter Verwendung eines Labor-pH-Messgerätes MV 84 (Claman und Grahnert, Dresden).

^c Ersatz des O-gebundenen Wasserstoffs durch Deuterium > 99%.

Produktanalyse. Die am Phenyl-benzoyl-diazomethan Ic und *p*-Methylphenyl-benzoyl-diazomethan Ia mittels Dünnschichtchromatographie und durch präparative Isolierung der Zersetzungsprodukte durchgeführten Analysen der Reaktionsgemische zeigten, dass als Hauptprodukt der säurekatalysierten Hydrolyse die Benzoine (IVc, R¹ = R² = C₆H₅, Ausbeute 95%; IVa, R¹ = C₆H₅, R² = CH₃C₆H₄, Ausbeute 84%) und daneben Spuren der entsprechenden Benzile gebildet werden. Weiterhin entstehen in wenig begünstigter Konkurrenzreaktion über die Zwischenstufe des α -Ketocarbens²¹ als Umlagerungsprodukte Diphenylelessigsäure (Ausbeute 3–4%) bzw. *p*-Methyl-diphenylelessigsäure (Ausbeute 15%).

Allgemeine Säurekatalyse. Zum Nachweis der allgemeinen Säurekatalyse als kinetisches Kriterium einer geschwindigkeitsbestimmenden Protonenübertragung auf das Substrat wurden die Zersetzungsgeschwindigkeiten von *p*-Methylphenyl-benzoyl-diazomethan Ia und *p*-Methoxybenzoyl-phenyl-diazomethan Ig in Pufferlösungen untersucht. Entsprechend ihrer relativ grossen Säurestabilität und aus Gründen der Löslichkeit mussten die Messungen im Chloressigsäure-Natriumchloracetat-Puffer in Dioxan-Wasser-Lösungen durchgeführt werden. Die katalytische Wirkung der undissoziierten Säure (Tabelle 3) wächst unter Konstanthaltung von pH-Wert und Ionenstärke bei konstantem Konzentrationsverhältnis der Pufferbestandteile mit steigender Pufferkonzentration linear an. Die katalytische Konstante k_{HA} der Chloressigsäure und der Wert k' der für allgemeine Säure-Base-Katalyse²² gültigen Gleichung (3) wurden auf graphischem Wege ermittelt (Tabelle 3).

$$k = k' + k_{HA} \cdot c_{HA} \quad (3)$$

Vergleichsmessungen zeigten, dass für den vorliegenden Fall die Katalyse durch Chloracetat-Ionen und die Geschwindigkeit der spontanen Zersetzung unterhalb der

Nachweisgrenze unserer Messmethode liegen. Für das *p*-Methylphenyl-benzoyl-diazomethan Ia ist im Vergleich zu Ig die Beeinflussung der Zersetzungsgeschwindigkeit durch die undissoziierte Säure des Puffersystems relativ gering, wie die katalytischen Konstanten k_{HA} für beide α -Diazoketone zeigen (Tabelle 3). Die aus diesem Ergebnis ableitbaren Schlussfolgerungen bezüglich des Hydrolysemechanismus werden unten diskutiert.

TABELLE 3. GESCHWINDIGKEITSKONSTANTEN k DER ZERSETZUNG VON *p*-METHYLPHENYL-BENZOYL-DIAZOMETHAN Ia UND *p*-METHOXYBENZOYL-PHENYL-DIAZOMETHAN Ig IN CHLORPHTHÄLSÄURE-NATRIUMCHLORACETAT-PUFFERN IN DIOXAN-H₂O (66:67:33:33 v/v) BEI 25° ± 0.02° ($\mu = 0.5$).

c_{ClCH_2COOH} [mol/l]	c_{ClCH_2COONa} [mol/l]	c_{NaClO_4} [mol/l]	pH ^a (± 0.05)	$10^5 \cdot k$ [s ⁻¹]	
				Ia ^b	Ig ^c
0.1	0.1	0.4	4.22	29.2	11.4
0.3	0.3	0.2	4.20	32.8	22.2
0.5	0.5	0	4.20	36.4	31.8

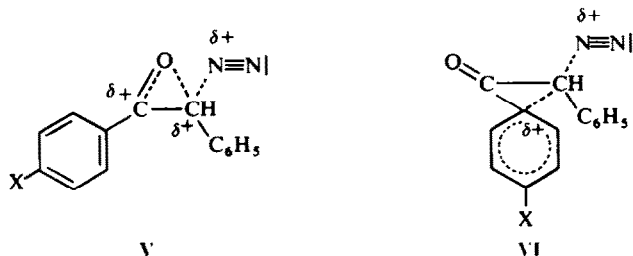
^a Gemessen mittels einer Einstab-Glaselektrode EGB 30 (Forschungsinstitut Meinsberg der TU Dresden) unter Verwendung eines Labor-pH-Messgerätes MV 84 (Clamann und Grahnert, Dresden).

^b Ia, $k_{HA} = 1.8 \cdot 10^{-4} l \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$; $k' = 27.4 \cdot 10^{-5} s^{-1}$.

^c Ig, $k_{HA} = 5.2 \cdot 10^{-4} l \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$; $k' = 6.4 \cdot 10^{-5} s^{-1}$.

Lineare Freie-Energie-Beziehungen. Der deutlich ausgeprägte Substituenteneinfluss auf die Geschwindigkeit der säurekatalysierten Hydrolyse der Aryl-aryol-diazomethane in beiden Reaktionsserien Ia-f und Ig-n, der den reaktionsbeschleunigenden Effekt von Elektronendonatoren und die Stabilisierung der Substrate gegenüber dem elektrophilen Angriff eines Protons durch Elektronenacceptoren erkennen lässt (Tabelle 1), kann durch Hammett-Beziehungen (4) beschrieben werden. Bei Verwendung der σ_p^+ -Substituentenkonstanten nach Brown und Okamoto²³ lassen sich für die Zersetzung durch Perchlorsäure ($c_{HClO_4} = 0.100$ mol/l) sowohl in Dioxan-H₂O-, als auch in Dioxan-D₂O- Lösung nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate Regressionsgeraden berechnen, deren Parameter ρ , $\lg k_H$, Korrelationskoeffizient r und Standardabweichung s in Tabelle 4 angegeben sind. Die Messwerte erfüllen diese Geradengleichungen (4) mit "ausgezeichneter" ($r > 0.99$) oder aber zumindest "befriedigender" ($r > 0.95$) Genauigkeit.²⁴ Auch die Standardabweichungen s liegen innerhalb der für eine erwiesene Korrelation geforderten Grenzen.

Die Beschreibung des Substituenteneffektes durch σ_p^+ -Konstanten setzt einen Übergangszustand voraus, dessen positive Ladung durch den Mesomerieeffekt *p*-ständiger Substituenten delocalisiert wird. In der Verbindungsreihe Ia-f wirkt sich der Substituenteneinfluss durch mesomere Wechselwirkung über das π -Elektronensystem des Aromaten sowohl auf den Protonentransfer (Veränderung der Elektronendichte und Basizität des Carbonyl-Sauerstoffs bzw. Diazo-Kohlenstoffatoms) als auch auf die Stickstoff-Abspaltung (Beeinflussung der Stabilität des α -Ketocarbonium-Ions) aus. In der Reaktionsserie Ig-n kann die Resonanzstabilisierung ihre Ursache hingegen nur in der Nachbargruppen-Beteiligung der Carbonyl-Gruppe gemäss V haben, wie sie z.B. auch für die Solvolyse von Chlorketonen in Gegenwart von Ag⁺-Ionen anzunehmen ist.²⁵ Andererseits ist auch eine Arylgruppen-Beteiligung (VI) denkbar.



Beide Resonanzmöglichkeiten V und VI, die die Energie des Übergangszustandes der N_2 -Abspaltung senken bzw. das α -Ketocarbonium-Ion stabilisieren, sollten in der Verbindungsreihe Ig-n besonders für elektronenrückende Substituenten von Bedeutung sein. Die Substituentenkonstanten σ_p^+ können die Besonderheiten der mesomeren Wechselwirkung in diesen Substraten jedoch nicht vollständig berücksichtigen. Deshalb ist die Korrelation der k -Werte von Ig-n mit den σ_p^+ -Konstanten gemäss Gleichung (4) (Tabelle 4) nur mit befriedigender Genauigkeit erfüllt. Berücksichtigt man hingegen die Auswirkung des durch die Substituentenkonstante $\Delta\sigma_p^+$ beschriebenen Resonanzvermögens p -ständiger Substituenten durch die Reaktionskonstante R der Yukawa-Tsuno-Gleichung (5),²⁶ wird die Korrelation der Hydrolysegeschwindigkeiten von Ig-n verbessert (Tabelle 4).

$$\lg k_x = \rho(\sigma_p + R \cdot \Delta\sigma_p^+) + \lg k_H \quad (5)$$

Das positive Glied $\rho \cdot R \cdot \Delta\sigma_p^+$ der Gleichung (5) drückt den Anteil des reaktionsbeschleunigenden mesomeren Effektes aus, der durch die Hammett-Konstanten σ_p nicht beschrieben wird. Das Ergebnis der Regressionsrechnung $R < 1$ zeigt, dass die zwischen Diazo-Kohlenstoffatom und Arylrest eingeschobene Carbonyl-Gruppe eine gegenüber dem in den σ_p^+ -Werten enthaltenen Resonanzeffekt beträchtliche Abschwächung hervorruft (für $R = 1$ geht die Yukawa-Tsuno-Beziehung 5 in 4 über). Diese Wirkung der CO-Gruppe deutet darauf hin, dass der Beitrag des Übergangszustandes VI gering ist. Die Berechnung der Geradengleichung (5) $\lg k_x = a\sigma_p + b\Delta\sigma_p^+ + c$ erfolgte nach der Methode der linearen Regression mit zwei unabhängigen Variablen.²⁷

Die abgeschwächte Weiterleitung des Resonanzeffektes in der Reaktionsserie Ig-n wurde in vergleichbarer Grösse ($R = 0.56$ bis 0.60) auch in der Acetolyse der ω -Diazoacetophenone gefunden.²⁶

Die durch die linearen Freie-Energie-Beziehungen (4) und (5) beschriebene Verminderung der Reaktivität der Diazoverbindungen Ia-n bei sinkender Elektromendonator-Wirkung des p -ständigen Substituenten befindet sich in Übereinstimmung mit einem A_S2 -Mechanismus der Hydrolyse dieser sekundären α -Diazoketone. Sie kann auf die Herabsetzung der Protonierungsgeschwindigkeit und Erhöhung der Aktivierungsenergie der N_2 -Abspaltung durch Basizitätsverminderung der Diazoverbindung bzw. verringerte Stabilisierung des α -Ketocarbonium-Ions zurückgeführt werden.

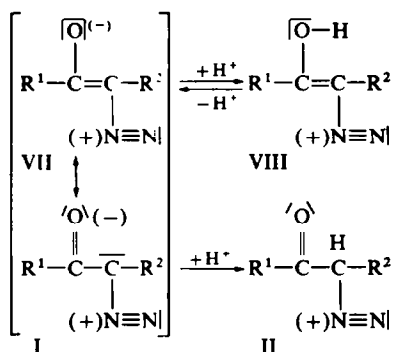
Genauso wie sich der Substituenteneinfluss auf die Protonierungsgeschwindigkeit der Aryl-aryol-diazomethane durch die Hammett-Beziehung (4) wiedergeben lässt, gilt dies für die Geschwindigkeit der Spaltung der C-N₂-Bindung in der Thermolyse dieser α -Diazoketone.²¹ Sowohl für Ia-f als auch in der Reaktionsserie Ig-n lässt sich deshalb eine lineare Freie-Energie-Beziehung zwischen den Geschwindigkeits-

konstanten der Säurezersetzung k_s und der Thermolyse k_T gemäss Gleichung (6) (Tabelle 4) ableiten, die Berechnungen von Reaktionsgeschwindigkeiten mit hinreichender Genauigkeit ermöglicht.

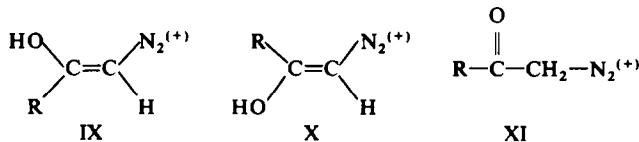
C- und O-Protonierung der Aryl-aryl-diazomethane. Der signifikante Unterschied in der Grösse der ρ -Konstanten der Reaktionsserien Ia-f und Ig-n sowie die abschirmende Wirkung der Carbonyl-Gruppe gegenüber Substituenteneffekten sind aussagekräftige Argumente dafür, dass genauso wie für nach einem A-S_E2-Mechanismus hydrolysierende Diaryldiazoalkane auch für die hier untersuchten α -Diazoketone die C-Protonierung und nicht die Protonenübertragung auf den Carbonyl-Sauerstoff den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt darstellt. Bei geschwindigkeitskontrollierender O-Protonierung der Aryl-aryl-diazomethane sollte eine den experimentellen Befunden entgegengesetzte Abstufung der Empfindlichkeit dieses Reaktionsschrittes beider Reaktionsserien Ia-f und Ig-n gegenüber Substituenteneinflüssen zu beobachten sein.

Das Reaktionsverhalten eines α -Diazoketons gegenüber Säuren wird durch die Anteiligkeit der Grenzstruktur VII am Grundzustand bestimmt.²⁸ In dieser Betain-Struktur ist der negativierte Carbonyl-Sauerstoff befähigt, ein Proton unter reversibler Bildung des Diazonium-Ions VIII abzufangen.

Reaktionschema B



Die NMR-Spektren einiger α -Diazoketone in der "Supersäure" FSO₃H – SbF₅ – SO₂ bestätigen die Existenz der cisoiden und transoiden O-protonierten Formen IX und X, während das Kation XI in keinem der untersuchten Fälle nachweisbar ist.²⁹



Die Bildung des Benzoin IV als Endprodukt der säurekatalysierten Hydrolyse der Aryl-aryl-diazomethane wird allgemein aus dem α -Carbonyl-diazonium-Ion II, der C-protonierten Form des α -Diazoketons, formuliert. Denkbar ist jedoch auch eine von VIII ausgehende Reaktionsfolge (s.u.).

Eine α -Diazocarbonyl-Verbindung ist gemäss Reaktionsschema B als ambidenten Molekül mit zwei nucleophilen Reaktionszentren, dem negativierten Carbonyl-Sauerstoff und dem Diazo-Kohlenstoffatom, aufzufassen. Für die Geschwindigkeit

protolytischer Reaktionen ist die Ausbildung von Wasserstoffbrücken zwischen Protonendonator und -acceptor von entscheidender Bedeutung. Kohlenstoffatome sind jedoch nur schlechte Wasserstoffbrückenbildner, so dass ein um Größenordnungen schnellerer Protonentransfer im System $O \cdots H \cdots O$ verglichen mit dem Reaktionstyp $O \cdots H \cdots C$ resultiert.³⁰ In einer Konkurrenz von reversibler O-Protonierung und der irreversiblen Übertragung eines Protons auf das Diazo-Kohlenstoffatom der Aryl-aryl-diazomethane wird letztere deshalb nur eine untergeordnete Rolle spielen. Infolge der geringen Anteiligkeit der Grenzstruktur I am Grundzustand²⁸ muss bei der C-Protonierung Energie zur Elektronenumgruppierung aufgebracht werden. Diese Änderung der Ladungsverteilung führt zu einer weiteren Herabsetzung der Reaktionsgeschwindigkeit, so dass die Bildung des Diazonium-Ions II zum geschwindigkeitsbestimmenden Schritt der A-S_E2-Hydrolyse der Aryl-aryl-diazomethane wird.

Die C-Protonierungsgeschwindigkeit k_p des Zeitgesetzes (1a) lässt sich aus den gemessenen Geschwindigkeitskonstanten pseudo-erster Ordnung der Tabelle 1 abschätzen, wenn der im System Dioxan-H₂O (66:67:33:33 v/v; 0.100 M HClO₄) mittels einer Glaselektrode gemessene pH = 1.69 zugrunde gelegt wird. Aus (1b) werden dann k_p -Werte in der Größenordnung von 10^{-2} bis 10^{-4} l · mol⁻¹ · s⁻¹ für die Reaktionsserie Ia-f bzw. von 10^{-2} bis 10^{-3} l · mol⁻¹ · s⁻¹ in der Reihe Ig-n erhalten. In früheren Untersuchungen wurde für Ic die Protonierungsgeschwindigkeitskonstante $k_{p_0} = 1.91 \cdot 10^{-3}$ l · mol⁻¹ · s⁻¹ (20°, HClO₄ in Dioxan-H₂O, 66:67:33:33 v/v, $\mu = 0$) bestimmt.^{5b} Im Vergleich dazu besitzt die Protonierungsgeschwindigkeitskonstante 2. Ordnung des vorgelagerten C-Protonierungsgleichgewichtes der A-2-Hydrolyse von 3-Diazo-1-methoxycarbonyloxy-1-phenyl-aceton einer abgeschätzten Wert $k_p = 4 \cdot 10^{-1}$ l · mol⁻¹ · s⁻¹ (20°, HClO₄ in Dioxan-H₂O, 60:40 v/v).³¹

D₂O-Lösungsmittel-Isotopieeffekte. Die Solvens-Isotopieeffekte der säurekatalysierten Hydrolyse der Aryl-aryl-diazomethane Ia-f und Ig-n unterliegen einem deutlichen Substituenteneinfluss (Tabelle 1), für den sich aus den Hammett-Beziehungen (4) der Hydrolyse in Dioxan-H₂O und Dioxan-D₂O der lineare Zusammenhang (7) zwischen den k_{H_2O}/k_{D_2O} -Werten und den σ_p^+ -Konstanten ableiten lässt (Tabelle 4). Die Regressionsgeraden (Tabelle 4, Abb. 3) sind mit hinreichender Genauigkeit der quantitative Ausdruck für die in der Reaktionsserie Ia-f zu beobachtende Zunahme des Lösungsmittel-Isotopieeffektes mit steigender Elektronenacceptorwirkung des *p*-ständigen Substituenten und für den entgegengesetzt gerichteten Zusammenhang in der Verbindungsreihe Ig-n.

Für die Interpretation dieses Substituenteneffektes können Betrachtungen zur Symmetrie des Übergangszustandes der Protonenübertragung³² herangezogen oder aber eine Änderung des Hydrolysemechanismus diskutiert werden. Dabei ist zu berücksichtigen, dass die k_{H_2O}/k_{D_2O} -Werte (Tabelle 1) im allgemeinen unterhalb des von Willi¹⁰ für einen nicht zu stark unsymmetrischen Übergangszustand einer geschwindigkeitsbestimmenden Protonenübertragung berechneten Minimums ($k_{H_2O}/k_{D_2O, \min} = 1.67$ (25°) liegen. Für *p*-Methylphenyl-benzoyl-diazomethan Ia sinkt der Isotopieeffekt sogar unter 1. Unter dem Einfluss elektronenziehender Substituenten, die über das π -Elektronensystem des Aromaten in mesomerer Wechselwirkung mit dem Reaktionszentrum stehen, steigt der Solvens-Isotopieeffekt bis auf einen Wert von 1.83 (If) an. Der Einbau der Carbonyl-Gruppe zwischen Diazo-Kohlenstoffatom und mesomeriefähigem System führt hingegen beim Übergang von Elektronen-

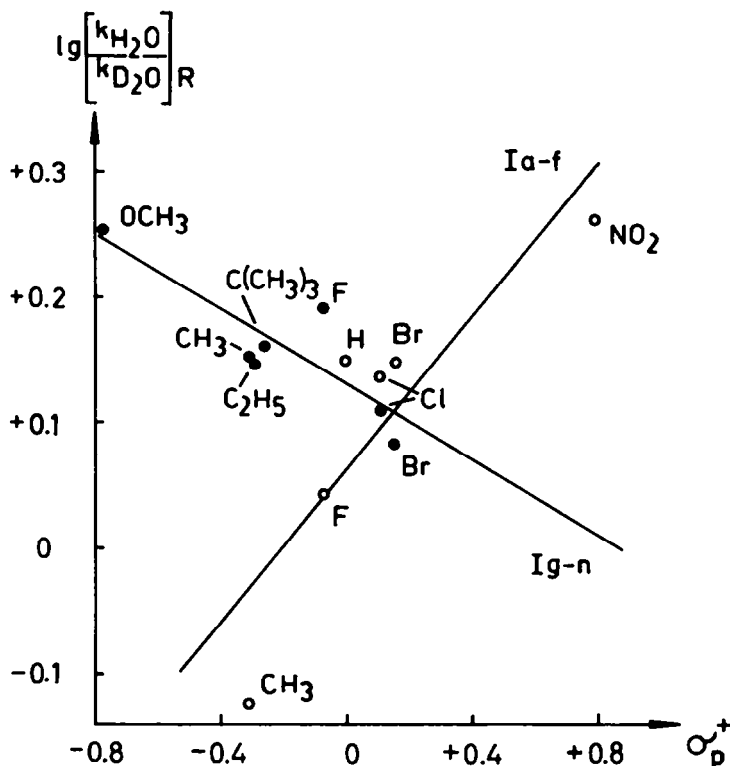


ABB 3. Korrelation der D₂O-Lösungsmittel-Isotopieeffekte der Hydrolyse der Aryl-aryl-diazomethane Ia-f und Ig-n mit den Substituentenkonstanten σ_p^+ (Dioxan-H₂O bzw. Dioxan-D₂O, 66:67:33:33 v/v; 20°, $c_{\text{HClO}_4} = 0.100 \text{ mol/l}$).

donatoren zu Elektronenacceptoren als Substituenten zur Abnahme des Isotopieeffektes von 1.80 (Ig) auf 1.21 (In).

Im folgenden soll gezeigt werden, dass für die Substrate Ia-f eine kontinuierliche Änderung der Symmetrie des Übergangszustandes des Protonentransfers bis zu einer stark unsymmetrischen Konfiguration, für die Isotopieeffekte auch unterhalb 1.67 (Werte um 1 und kleiner) möglich sind,¹⁰ angenommen werden kann. Die Überführung eines mesomeriestabilisierten α -Diazoketons in das entsprechende Diazonium-Ion II ist mit einer erheblichen Energiezunahme des Systems verbunden. Nach dem Hammond-Postulat³³ sollte deshalb der Übergangszustand der Protonierung von α -Diazocarbonyl-Verbindungen dem instabilen Diazonium-Ion ähneln, d.h. das Proton ist im Übergangszustand weitgehend übertragen. Mit zunehmender Stabilisierung dieser protonierten Form II durch elektronenziehende Substituenten, die der C-N₂⁺-Bindungsspaltung entgegenwirken, und durch die aus der parallellaufenden Herabsetzung der Basizität des Substrates resultierende Erhöhung der Energiebarriere der Protonenübertragung wird die Ähnlichkeit zwischen dem Diazonium-Ion II und dem Übergangszustand geringer. Infolge der Verringerung der Kraftkonstante der Streckschwingung der S-H⁺-Bindung zugunsten einer Verstärkung der H₂O-H⁺-Bindung sollte die Symmetrie des linearen Übergangszustandes H₂O...H⁺...S zunehmen. Für die Aryl-benzoyl-diazomethane Ia-f resultiert daraus mit steigender Elektronenacceptorwirkung des

Substituenten eine Zunahme des Solvens-Isotopieeffektes. In ähnlicher Weise wird der Gang der Isotopieeffekte unter dem Einfluss von Substituenten in der säurekatalysierten Isomerisierung von *cis*-Stilbenen¹⁵ mittels des Hammond-Postulates gedeutet.

Aus dem vorstehenden ergibt sich zwangsläufig, dass ein Zusammenhang zwischen der Grösse des Isotopieeffektes und der Reaktivität der Aryl-benzoyl-diazomethane Ia-f bestehen muss. Eine Korrelation der Form

$$\left[\frac{k_{\text{H}_2\text{O}}}{k_{\text{D}_2\text{O}}} \right]_x = f[\lg(k_{\text{H}_2\text{O}})_x] \quad (8)$$

konnte nachgewiesen werden (Tabelle 4, Abb. 4). Dies ist ein weiteres Beispiel für den von Kresge *et al.*³⁴ anhand des umfangreichen experimentellen Materials über die unter geschwindigkeitsbestimmender C-Protonierung ablaufende Hydrolyse von Vinyläthern postulierten linearen Zusammenhang zwischen Isotopieeffekt und relativer Reaktivität der Substrate. Die relativen Reaktivitäten innerhalb einer Reaktionsserie können somit als geeignete Grössen zur Beschreibung der Symmetrie von Übergangszuständen betrachtet werden.

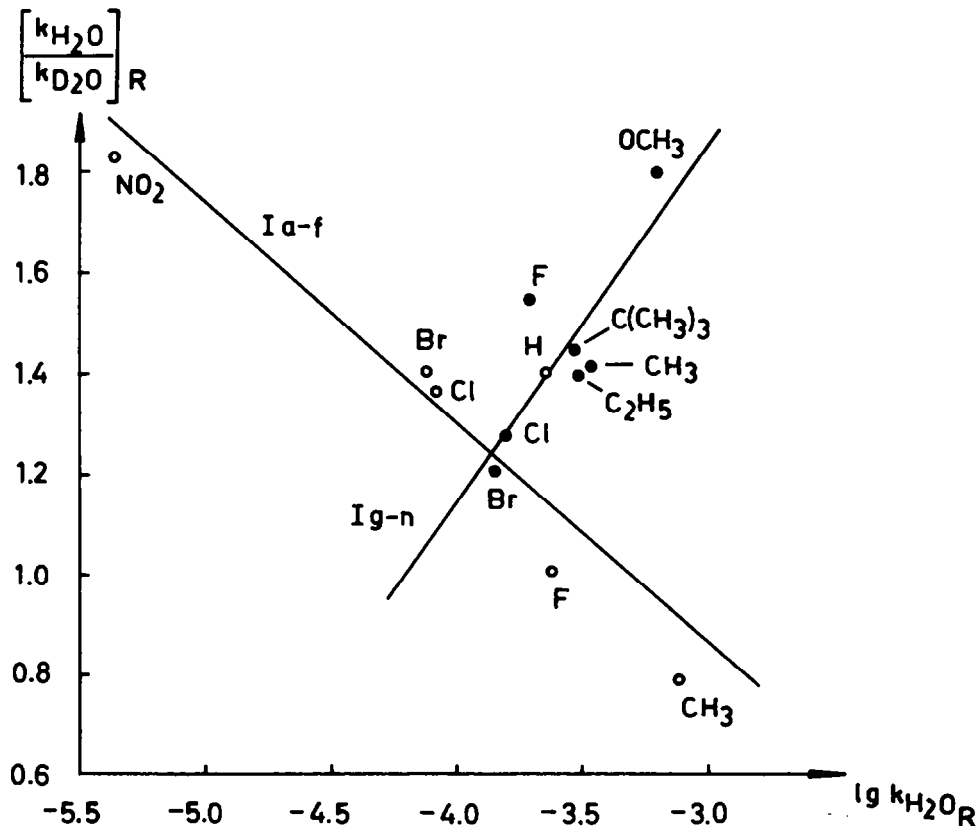


Abb. 4. Zusammenhang zwischen den Lösungsmittel-Isotopieeffekten $k_{\text{H}_2\text{O}}/k_{\text{D}_2\text{O}}$ der Hydrolyse der Aryl-aryl-diazomethane Ia-f und Ig-n und ihrer Reaktivität ($\lg k_{\text{H}_2\text{O}}$) (Dioxan- H_2O bzw. Dioxan- D_2O , 66:67:33:33 v/v; 20°, $c_{\text{HClO}_4} = 0.100$ mol/l).

Der Wert dieser Symmetriebetrachtungen und Aussagen des Hammond-Postulates wird für die vorliegende Problemstellung dadurch herabgesetzt, dass sie keine Erklärung für den Gang der Isotopieeffekte in der Reihe der Aryl-phenyl-diazomethane Ig-n geben. Da auch hier nur Elektronenacceptoren zur Stabilisierung von II und damit zur Erhöhung der Symmetrie des Übergangszustandes befähigt sind, ist die gleiche Strukturabhängigkeit der Isotopieeffekte wie in der Reaktionsserie Ia-f zu erwarten. Die experimentellen Ergebnisse stehen diesen Überlegungen jedoch entgegen, wie in den Abb. 3 und 4 deutlich zum Ausdruck kommt.

Konkurrenz von A-1- und A-S_E2-Mechanismus. Eine allgemeinere Behandlung der vorliegenden Fragestellung ist unter der Annahme möglich, dass die Konkurrenz zweier Mechanismen die Hydrolyse der Aryl-aryol-diazomethane bestimmt. Entsprechend dem oben erörterten ambidenten Reaktionsverhalten dieser α -Diazoketone (Reaktionsschema B) kann das im vorgelagerten O-Protonierungsgleichgewicht gebildete Diazonium-Ion VIII im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt zu einem Arylvinyl-Kation XII zerfallen (A-1-Mechanismus). Die Formulierung einer solchen Zwischenstufe ist gerechtfertigt, da es für die Existenz von Vinyl-Kationen neuerdings experimentelle Beweise gibt.^{35, 36} Andererseits kann die Hydrolyse nach einem A-S_E2-Mechanismus, der durch geschwindigkeitsbestimmende C-Protonierung und raschen Zerfall des Diazonium-Ions II charakterisiert ist, verlaufen (Reaktionsschema C). Der

Reaktionsschema C ($R^1 = R^2 = \text{Aryl}$)

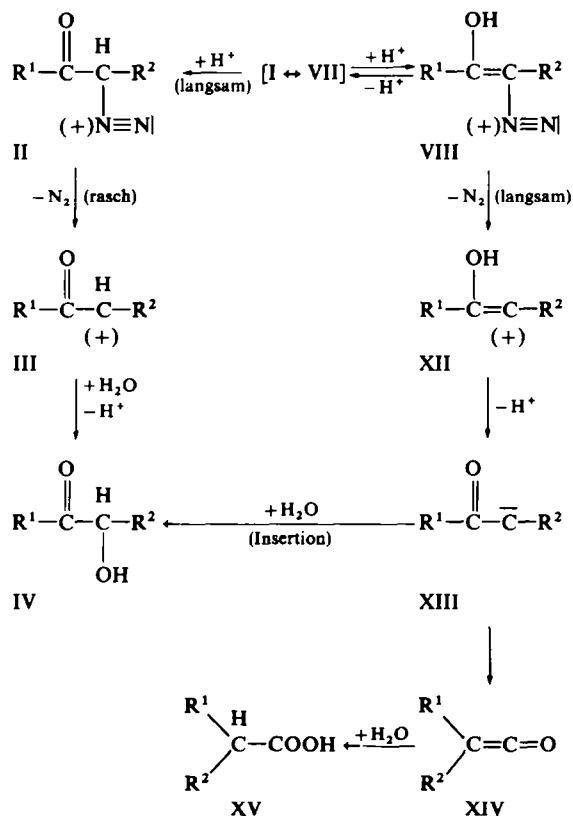
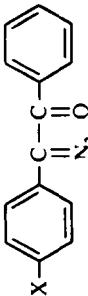
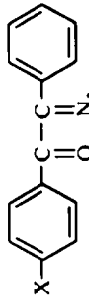
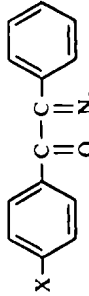
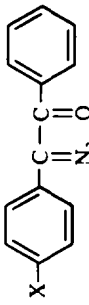
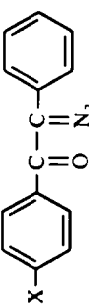
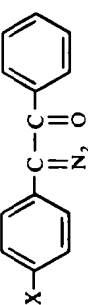
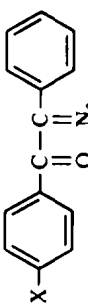


TABELLE 4. LINEARE FREI-ENERGIE-BEZIEHUNGEN IN DER SÄUREKATALYSIERTEN HYDROLYSE DER ARYL-ARYL-DIAZOMETHANE Ia-f UND Ig-h; (a-b) SUBSTITUENTENEINFLUSS AUF DIE HYDROLYSEGESCHWINDIGKEITEN k_x IN DIOXAN-H₂O UND DIOXAN-D₂O; (c) KORRELATION DER GESCHWINDIGKEITSKONSTANTEN DER SÄUREKATALYSIERTEN HYDROLYSE ($k_{x,s}$) UND DER THERMOLYSE (k_{xT}); (d) ABHÄNGIGKEIT DES LÖSUNGSMITTELSISOTOPIEFFEKTES k_{H_2O}/k_{D_2O} VON DEN SUBSTITUENTENKONSTANTEN σ_p^+ ; (e) KORRELATION DES LÖSUNGSMITTELSISOTOPIEFFEKTES MIT DER REAKTIVITÄT DER SUBSTRATE (k_{H_2O}).

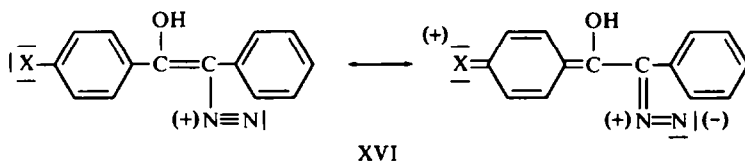
Substrat	Kinetische Messungen	(a) $\lg k_x = \rho \cdot \sigma_p^+ + \lg k_H$			Standardabweichung s
		ρ	$\lg k_H$	Korrelationskoeffizient r	
 $X = CH_3, F, H, Cl, Br, NO_2$	Dioxan—H ₂ O (66:67:33:33 v/v), 20° $c_{H_2O} = 0.100 \text{ mol/l}$	-2.054	-3.763	0.996	0.078
	Dioxan—D ₂ O (66:67:33:33 v/v), 20° $c_{D_2O} = 0.100 \text{ mol/l}$	-2.361	-3.828	0.996	0.093
	Dioxan—H ₂ O (66:67:33:33 v/v), 20° $c_{H_2O} = 0.100 \text{ mol/l}$	-0.680	-3.714	0.984	0.043
 $X = CH_3, O, CH_3, C_2H_5, C(CH_3)_3, F, H, Cl, Br$	Dioxan—D ₂ O (66:67:33:33 v/v), 20° $c_{D_2O} = 0.100 \text{ mol/l}$	-0.532	-3.843	0.955	0.057
	Dioxan—H ₂ O (66:67:33:33 v/v), 20° $c_{H_2O} = 0.100 \text{ mol/l}$				
Substrat	Kinetische Messungen	(b) $\lg k_x = \rho(\sigma_p + R\Delta\sigma_p^*) + \lg k_H$			Standardabweichung s
		ρ	R	$\lg k_H$	
 $X = CH_3, O, CH_3, C_2H_5, C(CH_3)_3, F, H, Cl, Br$	Dioxan—H ₂ O (66:67:33:33 v/v), 20° $c_{H_2O} = 0.100 \text{ mol/l}$	-0.812	+0.616	-3.692	0.030
	Dioxan—D ₂ O (66:67:33:33 v/v), 20° $c_{D_2O} = 0.100 \text{ mol/l}$	-0.687	+0.468	-3.817	0.045

$$(c) \lg k_{XS} = \frac{\rho_S}{\rho_T} \cdot \lg k_{XT} + a \quad (6) \quad a = \lg k_{HS} - \frac{\rho_S}{\rho_T} \cdot \lg k_{HT}$$

Substrat	Kinetische Messungen	$\frac{\rho_S}{\rho_T}$	a	Korrelationskoeffizient r	Standardabweichung s
 X = CH ₃ , F, H, Cl, Br, NO ₂	Säurekatalyse: Dioxan-H ₂ O (66-67:33-33 v/v), 20°, c _{HClO₄} = 0-100 mol/l	+1.332	+0.049	0.985	0.146
	Thermolyse: Di-n-butyläther, 70° c _{Auflös} = 0.285 mol/l ²¹				
 X = CH ₃ O, CH ₃ , C ₂ H ₅ , F, H, Cl, Br	Säurekatalyse: Dioxan-H ₂ O (66-67:33-33 v/v), 20°, c _{HClO₄} = 0-100 mol/l	-1.351	-7.523	0.914	0.101
	Thermolyse: Di-n-butyläther, 70° c _{Auflös} = 0.285 mol/l ²¹				
Substrat  X = CH ₃ , F, H, Cl, Br, NO ₂	Dioxan-H ₂ O bzw. D ₂ O (66-67:33-33 v/v), 20°	$\lg \left[\frac{k_{H_2O}}{k_{D_2O}} \right]_X$	$(\rho_{H_2O} - \rho_{D_2O})$	$\lg \left[\frac{k_{H_2O}}{k_{D_2O}} \right]_H$	Korrelationskoeffizient r
	c _{HClO₄} = 0-100 mol/l	$\lg \left[\frac{k_{H_2O}}{k_{D_2O}} \right]_X = (\rho_{H_2O} - \rho_{D_2O})\sigma_p^+ + \lg \left[\frac{k_{H_2O}}{k_{D_2O}} \right]_H$ (7); (c) $\left[\frac{k_{H_2O}}{k_{D_2O}} \right]_X = b \cdot \lg(k_{H_2O})_X + a$ (8)	+0.306	-0.432	(7) 0.881 (8) 0.913
 X = CH ₃ O, CH ₃ , C ₂ H ₅ , C(CH ₃) ₃ , F, H, Cl, Br	Dioxan-H ₂ O bzw. -D ₂ O (66-67:33-33 v/v), 20°		+0.709	(7) 0.860 (8) 0.825	(7) 0.029 (8) 0.109
	c _{HClO₄} = 0-100 mol/l				

Anteil beider Mechanismen an der Gesamtreaktion ist von der durch die Substituenten beeinflussten Tendenz der Diazonium-Ionen II und VIII zur Stickstoff-Abspaltung und von der Stabilität des α -Ketocarbenium-Ions III bzw. des Arylvinyl-Kations XII abhängig. Die experimentell bestimmten kinetischen Parameter der Hydrolyse der Aryl-aryl-diazomethane sind dann das Ergebnis der Überlagerung eines A-1-Mechanismus ($k_{\text{H}_2\text{O}}/k_{\text{D}_2\text{O}} < 1$; spezifische Säurekatalyse) und eines A-S_E2-Mechanismus ($k_{\text{H}_2\text{O}}/k_{\text{D}_2\text{O}} > 1$; allgemeine Säurekatalyse).

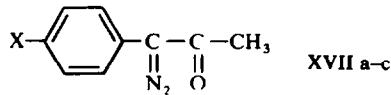
In der Verbindungsreihe Ig-n stabilisieren Elektronendonatoren die O-protonierte Form der Diazoverbindung durch Erhöhung des Doppelbindungscharakters der C—N-Bindung (XVI). Dieser die Freisetzung des Stickstoffs erschwerende Bindungsenergieeffekt erklärt nicht nur die Stabilität von XVI, sondern auch die relativ hohe thermische Beständigkeit des α -Diazoketons Ig.²¹



Die Folge ist eine Erhöhung des Anteils der A-S_E2-Hydrolyse am Reaktionsablauf, da sich der Substituenteneinfluss auf das Diazonium-Ion II nicht stabilisierend auswirken kann. Im Gegenteil begünstigt der Nachbargruppeneffekt der CO-Gruppe die Stickstoff-Abspaltung (V) und stabilisiert das α -Ketocarbenium-Ion. Mit abnehmender Elektronendonatorwirkung des Substituenten X wird in der Reaktionsserie Ig-n der Anteil des A-S_E2-Mechanismus zugunsten der A-1-Hydrolyse sinken. Die kontinuierliche Abnahme des Solvens-Isotopieeffektes beim Übergang von Ig zu In wird damit verständlich.

Auch in der Reaktionsserie Ia-f lässt sich der Gang der Isotopieeffekte auf der Grundlage der Konkurrenz der Hydrolysemechanismen erklären. Der Wert $k_{\text{H}_2\text{O}}/k_{\text{D}_2\text{O}} = 0.79$ und der relativ geringe katalytische Effekt der Säure im Chloressigsäure-Natriumchloracetat-Puffer (Tabelle 3) zeigen die vorherrschende A-1-Hydrolyse für Ia. Der Elektronendruck des Substituenten begünstigt die Stickstoff-Abspaltung aus der O-protonierten Form VIII, da das entstehende Vinyl-Kation XII ($\text{R}^1 = \text{C}_6\text{H}_5$, $\text{R}^2 = \text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$) aufgrund des ausgedehnten π -Elektronensystems günstige Stabilisierungsmöglichkeiten besitzt. Zwangsläufig wird die A-S_E2-Hydrolyse von Ia nur eine untergeordnete Rolle spielen. Die weitgehend A-1-ähnliche Zersetzung dieses sekundären α -Diazoketons wird ausser durch kinetische Argumente auch durch die Produktanalyse bestätigt. Wie aus Reaktionsschema C hervorgeht, wandelt sich das Vinyl-Kation XII in schneller Folgereaktion in das α -Ketocarbon XIII um, das durch Insertion in die O—H-Bindung eines Wassermoleküls das Benzoin IV gibt. Dieser Mechanismus erklärt auch das Auftreten von Diarylessigsäuren XV als Wolff-Umlagerungsprodukt von XIII. Der A-1-Charakter der Hydrolyse von Ia lässt deshalb eine relativ hohe Ausbeute an p-Methyl-diphenylessigsäure erwarten, wie experimentell bestätigt wurde (Ausbeute 15% gegenüber 3–4% Diphenylessigsäure aus Ic). Mit abnehmender Elektronendonatorwirkung des Substituenten wächst in der Reihe Ia-f die Beteiligung des A-S_E2-Mechanismus und somit auch der Solvens-Isotopieeffekt. Eine gleichartige Beeinflussung des Isotopieeffektes wurde in der säurekatalysierten Hydrolyse der Aryl-acetyl-diazomethane XVIIa-c nachgewiesen,

TABELLE 5. GESCHWINDIGKEITSKONSTANTEN UND SOLVENS-ISOTOPIEEFFEKTE DER SÄUREKATALYSIERTEN HYDROLYSE DER ARYL-ACETYL-DIAZOMETHANE XVIIIa-c IN DIOXAN-H₂O BZW. DIOXAN-D₂O (66:67 : 33:33 v/v) BEI 20° ± 0.02° SOWIE ALLGEMEINE SÄUREKATALYSE VON XVIIb IN CHLORESSIGSÄURE-NATRIUMCHLORACETAT-PUFFER (DIOXAN-H₂O 50 : 50 v/v) BEI 30° ± 0.02°: $\mu = 0.3$ (NaClO₄)^a



X	c _{HClO₄} [mol/l]	c _{CICH₂COOH} [mol/l]	c _{CICH₂COONa} [mol/l]	c _{NaClO₄} [mol/l]	pH ^b (± 0.05)	10 ⁵ · k _{H₂O} [s ⁻¹]	10 ⁵ · k _{D₂O} [s ⁻¹]	k _{H₂O} ^c k _{D₂O}
XVIIa NO ₂ ³⁹	0.100					0.675	0.466	1.45
	0.800					24.3	16.8	1.45
XVIIb H ^{17a}	0.100	0.10	0.02	0.28	3.16	58.4	23.3	0.996
		0.20	0.04	0.26	3.14	60.6	39.9	1.52
		0.35	0.07	0.23	3.12	70.1		
		0.50	0.10	0.20	3.12	83.1		
XVIIc CH ₃	0.100					95.0	165	0.576

^a $k = 50.5 \cdot 10^{-5} + 6.2 \cdot 10^{-4} \cdot c_{\text{CICH}_2\text{COOH}}$

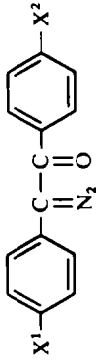
^b Gemessen mittels Glaselektrode.

^c Ersatz des O-gebundenen Wasserstoffs durch Deuterium >99%.

kann in gleicher Weise interpretiert werden und stützt die vorstehenden mechanistischen Diskussionen. Die Ergebnisse der kinetischen Messungen an XVIIa-c sind in Tabelle 5 zusammengestellt.

Aus den vorliegenden Ergebnissen kann geschlossen werden, dass der Ablauf der Hydrolyse der Aryl-aryl- und Aryl-acetyl-diazomethane durch die Konkurrenz zweier Mechanismen bestimmt wird. Die $k_{\text{H}_2\text{O}}/k_{\text{D}_2\text{O}}$ -Werte liegen zwischen 1.83 für vorwiegend geschwindigkeitsbestimmenden Protonentransfer und einem inversen Isotopieeffekt von 0.58 für ein dem geschwindigkeitsbestimmenden Schritt vorgelegertes O-Protonierungsgleichgewicht. Die Aryl-Substitution am Diazo-Kohlenstoffatom begünstigt die Bildung von Arylvinyl-Kationen XII derart, dass die Stickstoff-Freisetzung aus dem O-protonierten α -Diazoketon grundsätzlich möglich ist. Für alkylsubstituierte sekundäre α -Diazoketone wird dieser Reaktionsweg hingegen bedeutungslos sein.⁷ Aus der Gültigkeit von $\rho\sigma$ -Beziehungen folgt, dass kein plötzlicher Wechsel des Mechanismus innerhalb der Reaktionsserien Ia-f und Ig-n eintritt, sondern die Änderung im Anteil von A-1- und A-S_E2-Mechanismus kontinuierlich ist. Am Beispiel der säurekatalysierten Hydrolyse von Vinylestern wurde ebenfalls gezeigt, dass die Gesamtreaktion als eine durch Substituenteneffekte bestimmte Überlagerung der durch reversible Protonierung des Ester-Carbonylsauerstoffs eingeleiteten normalen Esterspaltung und der geschwindigkeitsbestimmenden Olefin-Protonierung (A-S_E2-Mechanismus) zu deuten ist.¹² Starke Änderungen des Lösungsmittel-Isotopieeffektes und der Wechsel des Mechanismus säurekatalysierter Reaktionen durch Basizitätsveränderungen der Substrate unter dem Einfluss von Substituenten wurden in neuerer Zeit am Beispiel der Acetal-Hydrolyse^{37, 38} beobachtet.

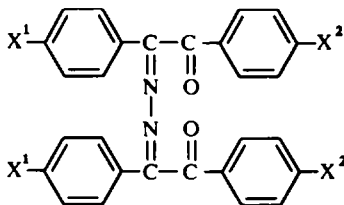
TABELLE 6. ARYL-AROYL-DIAZOMETHANE Ia-d DURCH DIAZOGRUPPEN-ÜBERTRAGUNG MIT P-TOSYLAZID



X ¹	X ²	Zers.-Punkt umkrist. aus	Ausbeute %	IR-Banden (Nujol) ν_{NN} ν_{CO} [cm ⁻¹]	Summenformel Mol.-Gew.	Analyse %C %H %N
Ia	CH ₃	85–86° ¹⁶ Äther, orangero- tadeln	64	2069 1619	C ₁₅ H ₁₂ N ₂ O 236.26	Ber: 76.25 5.12 11.86 Gef: 76.17 5.28 11.79
Ib	F	82–83° Äther-Petroläther, orange- gelbe Blättchen	58	2078 1606	C ₁₄ H ₉ FN ₂ O 240.24	Ber: 69.99 3.76 11.66 Gef: 69.82 3.66 11.79
Ic	H	79–80° ^{17a, 18} Äther, orangero- tadeln	65	2080 1620	C ₁₄ H ₁₀ N ₂ O 222.24	Ber: 75.65 4.54 12.61 Gef: 75.56 4.40 12.68
Id	Cl	114–115° ¹⁶ Äther, gelbe Blättchen	89	2083 1610	C ₁₄ H ₉ ClN ₂ O 256.70	Ber: 65.50 3.53 10.91 Gef: 65.32 3.58 11.06
Ie	Br	107–108° ¹⁶ Äther, gelbe Blättchen	54	2083 1611	C ₁₄ H ₉ BrN ₂ O 301.16	Ber: 55.83 3.01 9.31 Gef: 55.96 3.10 9.36
If	NO ₂	116–117° ¹⁶ Methanol, orange- gelbe Nadeln	80	2086 1632	C ₁₄ H ₉ N ₃ O ₃ 267.24	Ber: 62.92 3.39 15.73 Gef: 63.08 3.39 15.89

Ig	H	OCH ₃	105–106° ^{16, 18} Äther, orangefarbene Kristalle	58	2083	1598	C ₁₅ H ₁₂ N ₂ O ₂ 252-26	Ber: 71-41 Gef: 71-36	4-80 4-94	11-11 11-19
Ih	H	CH ₃	93–94° ^{16, 18} Äther, orangefarbene Nadeln	50	2088	1609	C ₁₅ H ₁₂ N ₂ O 236-26	Ber: 76-25 Gef: 76-18	5-12 5-21	11-86 11-73
Ii	H	C ₂ H ₅	46–47° Äther-Petroläther, orangefarbene Nadeln	60	2076	1635	C ₁₆ H ₁₄ N ₂ O 250-29	Ber: 76-78 Gef: 76-81	5-64 5-71	11-19 11-23
Ik	H	C(CH ₃) ₃	gelbes Öl	80	2075	1615	C ₁₈ H ₁₈ N ₂ O 278-34	Ber: 77-67 Gef: 77-40	6-52 6-38	10-07 10-26
Il	H	F	72–73° Äther-Petroläther, gelbe Kristalle	63	2076	1606	C ₁₄ H ₉ FN ₂ O 240-24	Ber: 69-99 Gef: 69-97	3-76 3-83	11-66 11-80
Im	H	Cl	89–90° ^{16, 18} Äther, gelbe Kristalle	45	2088	1608	C ₁₄ H ₉ ClN ₂ O 256-70	Ber: 65-50 Gef: 65-41	3-53 3-43	10-91 10-92
In	H	Br	96–97° ^{16, 18} Äther, orangefarbene Kristalle	50	2082	1612	C ₁₄ H ₉ BrN ₂ O 301-16	Ber: 55-83 Gef: 55-98	3-01 3-12	9-31 9-33

TABELLE 7. ARYL-AROYL-KETAZINE XVIIIa-m



	X ¹	X ²	Schmp.	Summenformel Mol.-Gew.	Analyse		
					%C	%H	%N
XVIIIa	CH ₃	H	211–212°	C ₃₀ H ₂₄ N ₂ O ₂ 444.51	Ber: 81.06 Gef: 81.25	5.44 5.28	6.30 6.50
XVIIIb	F	H	194–195°	C ₂₈ H ₁₈ F ₂ N ₂ O ₂ 452.47	Ber: 74.32 Gef: 74.46	4.01 4.01	6.19 6.27
XVIIIc	H	H	208–208.5° ^{17a}	C ₂₈ H ₂₀ N ₂ O ₂ 416.46	Ber: 80.74 Gef: 80.66	4.84 4.90	6.73 6.56
XVIId	Cl	H	192–193° ²¹	C ₂₈ H ₁₈ Cl ₂ N ₂ O ₂ 485.38	Ber: 69.28 Gef: 69.39	3.74 3.65	5.77 5.96
XVIIe	Br	H	208–209°	C ₂₈ H ₁₈ Br ₂ N ₂ O ₂ 574.30	Ber: 58.55 Gef: 58.39	3.16 3.29	4.88 4.80
XVIIIf	H	OCH ₃	185–185.5°	C ₃₀ H ₂₄ N ₂ O ₄ 476.51	Ber: 75.61 Gef: 75.47	5.08 5.11	5.88 5.96
XVIIIg	H	CH ₃	234–235°	C ₃₀ H ₂₄ N ₂ O ₂ 444.51	Ber: 81.06 Gef: 81.01	5.44 5.56	6.30 6.43
XVIIIh	H	C ₂ H ₅	181–182°	C ₃₂ H ₂₈ N ₂ O ₂ 472.56	Ber: 81.33 Gef: 81.31	5.97 5.88	5.93 5.94
XVIIIi	H	C(CH ₃) ₃	174–175°	C ₃₆ H ₃₆ N ₂ O ₂ 528.66	Ber: 81.78 Gef: 81.89	6.86 6.95	5.30 5.31
XVIIIk	H	F	199–200°	C ₂₈ H ₁₈ F ₂ N ₂ O ₂ 452.47	Ber: 74.32 Gef: 74.42	4.01 4.19	6.19 5.99
XVIIIl	H	Cl	238–239°	C ₂₈ H ₁₈ Cl ₂ N ₂ O ₂ 485.38	Ber: 69.28 Gef: 69.40	3.74 3.87	5.77 5.84
XVIIIm	H	Br	241–242°	C ₂₈ H ₁₈ Br ₂ N ₂ O ₂ 574.30	Ber: 58.55 Gef: 58.47	3.16 3.22	4.88 5.02

EXPERIMENTELLER TEIL

Sämtliche angegebenen Schmelzpunkte wurden auf dem Mikro-Heiztisch nach Boetius bestimmt und sind korrigiert. Die IR-Spektren wurden mit einem Spektrometer UR 10 (Carl Zeiss, Jena) aufgenommen.

Desoxybenzoine. Die zur Darstellung der Aryl-aryl-diazomethane erforderlichen Phenyl-benzoyl-ketone wurden allgemein durch Friedel-Crafts-Acylierung der entsprechenden Aromaten mit Aryl-essigsäurechloriden in der üblichen Weise erhalten. Bisher nicht beschrieben sind das *p*-Fluorbenzyl-phenylketon, Schmp. 111°, Äthanol [C₁₄H₁₁OF (214.24). Ber: C, 78.50; H, 5.18. Gef: C, 78.64; H, 5.15%, Ausbeute 72%] und das isomere *p*-Fluorphenyl-benzylketon, Schmp. 83°, Methanol. [Gef: C, 78.44; H, 5.13%. Ausbeute 65%], sowie das *p*-Brombenzyl-phenylketon, Schmp. 150°, Äthanol [C₁₄H₁₁OBr (275.15). Ber: C, 61.11; H, 4.03; Br, 29.04. Gef: C, 61.08; H, 4.05; Br, 29.16%. Ausbeute 58%].

Aryl-aryl-diazomethane Ia–e, Ig–n und p-Methylphenyl-acetyl-diazomethan XVIIc. Nach Auflösung des entsprechenden Benzyl-phenyl-ketons (0.04 mol) in äthanolischer Kaliumäthylat-Lösung [1.6 g Kalium

(0.04 g-Atom) in 50 ml absolut. Äthanol] wird das Reaktionsgemisch mit 100 ml absolut. Äther verdünnt und unter magnetischem Rühren bei -5° bis 0° innerhalb von 5 bis 10 Minuten mit der Lösung von 7.9 g *p*-Tosylazid (0.04 mol) in 80 ml absolut. Äther tropfenweise versetzt. Die zunächst blau-violette Reaktionslösung zeigt nach vollständiger Umsetzung eine gelbe bis orange Färbung. Es wird noch 10 Minuten bei 0° gerührt und schliesslich die Lösung mehrmals mit eiskaltem Wasser ausgeschüttelt. Die über Natriumsulfat getrocknete ätherische Diazoketon-Lösung wird im Vakuumrotationsverdampfer bei 20° vom Lösungsmittel befreit, das Rohprodukt auf Ton abgepresst und zur Reinigung einer mehrmaligen Tieftemperaturkristallisation (-70°) aus Äther bzw. Äther-Petroläther unterworfen. Die Daten der auf diesem Wege erhaltenen Aryl-aryl-diazomethane sind in Tabelle 6 zusammengestellt.

Bei der Umkristallisation wurden die in Äther schwerlöslichen, als Nebenprodukte der Diazogruppen-Übertragung in wechselnder Menge (maximal 10% Ausbeute) entstandenen Aryl-aryl-ketazine XVIIIa-m isoliert, die durch Umkristallisation aus *n*-Butanol in gelben Kristallen erhalten werden (Tabelle 7).

Das *p*-Methylphenyl-acetyl-diazomethan XVIIc entsteht durch vorstehend beschriebene Diazogruppen-Übertragung auf *p*-Methylphenyl-aceton als bei $25-30^{\circ}$ schmelzende orangefarbene Substanz (Ausbeute 50%); $\nu_{\text{NN}} 2075 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_{\text{CO}} 1632 \text{ cm}^{-1}$ (Nujol). $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{ON}_2$ (174.20). Ber.: C, 68.95; H, 5.79; N, 16.08. Gef.: C, 68.80; H, 5.66; N, 16.15%.

p-Nitrophenyl-benzoyl-diazomethan If. Die Lösung von 9.7 g *p*-Nitrobenzyl-phenyl-ke-ton (0.04 mol) in 40 ml über Kaliumhydroxid getrocknetem Pyridin wird mit 3.4 g Piperidin (0.04 mol) versetzt. Unter magnetischem Rühren werden zu der Lösung bei 0° bis 5° 7.9 g *p*-Tosylazid (0.04 mol) gegeben, wobei das Reaktionsgemisch eine rote Farbe annimmt. Es wird 10 Minuten bei 0° und 20 Minuten bei Raumtemperatur gerührt, dann werden 140 ml Wasser zugegeben. Das abgesaugte und mit Wasser gründlich gewaschene Rohprodukt gibt bei Umkristallisation aus Methanol If (Tabelle 6). Eine Ketazin-Bildung wurde unter diesen Reaktionsbedingungen nicht beobachtet.

Produktanalyse der säurekatalysierten Hydrolyse von Ia und Ic. Die Lösung von 0.01 mol Ia bzw. Ic im Gemisch aus 80 ml Dioxan und 40 ml Wasser wurde nach Zugabe von 9.2 M HClO_4 ($c_{\text{HClO}_4} = 0.100 \text{ mol/l}$) bis zur Beendigung der Stickstoffentwicklung bei Raumtemperatur gerührt. Die Perchlorsäure wurde mit Natriumhydrogencarbonat neutralisiert, das Reaktionsgemisch im Vakuumrotationsverdampfer eingeengt und der Rückstand mit Äther behandelt. Die dünnschichtchromatographische Untersuchung des ätherischen Extraktes unter Verwendung entsprechender Vergleichssubstanzen (Kieselgel G (Merck), Fließmittel Benzol; Sprühreagenzien: J_2/CCl_4 und $\text{KMnO}_4/\text{H}_2\text{SO}_4$) zeigte die Anwesenheit von *p*-Methylphenyl-benzoyl-carbinol⁴⁰ neben geringen Mengen *p*-Methylbenzil und *p*-Methyl-diphenyllessigsäure im Falle der Hydrolyse von Ia bzw. als Produkte der Zersetzung von Ic Benzoin und in untergeordnetem Masse Benzil und Diphenyllessigsäure. Durch Extraktion der Ätherlösung mit Natriumhydrogencarbonat-Lösung konnten die Diarylessigsäuren isoliert werden (*p*-Methyl-diphenyllessigsäure, Ausbeute 15%; Diphenyl-lessigsäure, Ausbeute 3-4%). Aus der organischen Phase wurden das *p*-Methylphenyl-benzoyl-carbinol (Ausbeute 84%) bzw. Benzoin (Ausbeute 9%) erhalten. Eine präparative Isolierung der dünnschichtchromatographisch nachgewiesenen, offenbar durch Luftoxydation der Benzoinen in Spuren entstandenen Benzile gelang nicht.

Ausführung der kinetischen Versuche. Die Kinetik der säurekatalysierten Hydrolyse der Aryl-aryl-diazomethane Ia-n und der Aryl-acetyl-diazomethane XVIIa-c wurde durch manometrische Messung des freigesetzten Stickstoffs bei konstantem Volumen verfolgt. Als Reaktionsgefäß diente ein 80 ml fassender, ummantelter Quarzkolben, der über einen kurzen Vakuumschlauch mit einem mit Quecksilber gefüllten, thermostatisierbaren Warburg-Manometer verbunden war. Die Diazoverbindung (sämtliche Substrate wurden stets frisch bereitet für die kinetischen Untersuchungen verwendet) wurde in dem entsprechenden Gemisch aus gereinigtem Dioxan und dest. Wasser gelöst (etwa 1 mmol in 60 ml Reaktionslösung), die Lösung 15 Minuten mit Stickstoff gesättigt und die gesamte Apparatur auf $20^{\circ} \pm 0.02^{\circ}$ thermostatisiert (Ultra-Thermostat U 10, VEB Prüfgeräte-Werk Medingen). Dann erfolgte aus einer Mikrobürette unter magnetischem Rühren die Zugabe der entsprechenden Menge standardisierter Perchlorsäure. Der Wassergehalt der zugesetzten Säurelösung wurde bei der Herstellung des Dioxan-Wasser-Gemisches in Rechnung gestellt. Nach erfolgtem Temperaturengleich, der mittels eines in die Reaktionslösung tauchenden Präzisionsthermometers kontrolliert werden konnte, wurde der Druck p_t in Abhängigkeit von der Zeit t bis zu mindestens 80-proz. Umsatz der Diazoverbindung gemessen. Die Geschwindigkeitskonstante wurde bei Kenntnis des Enddruckes p_{∞} , der durch Fortsetzen des Rührens bis zur Niveaukonstanz des Manometers bestimmbar war, aus dem Zeitgesetz 1. Ordnung

$$k = \frac{2.303}{t} \lg \frac{p_{\infty}}{p_{\infty} - p_t}$$

rechnerisch oder graphisch ermittelt. Auf genaue Einwaagen der Diazoverbindung wurde verzichtet, da bei experimentell bestimmtem Enddruck p_{∞} deren Anfangskonzentration nicht bekannt sein muss. Bei langsamen Reaktionen wurde von der Bestimmung des Wertes p_{∞} abgesehen und die Geschwindigkeitskonstante nach der Methode von Guggenheim³¹ ermittelt. Die Rührgeschwindigkeit wurde so hoch gewählt (600 U/min), dass die Zersetzungsgeschwindigkeit von ihr praktisch unabhängig war. Sämtliche angegebenen k -Werte sind Mittelwerte aus jeweils drei Messreihen (Reproduzierbarkeit $\pm 2\%$). Der Deuteriumgehalt des zur Bestimmung der Solvens-Isotopieeffekte verwendeten Deuteriumoxides betrug 99.81%. Weiterhin stand eine 22.6-proz. Lösung von DClO_4 in D_2O (99% D) zur Verfügung, so dass in den verwendeten Dioxan- D_2O -Gemischen (60 bis 95 Vol.-% Dioxan) stets $>99\%$ des O-gebundenen Wasserstoffes durch Deuterium ersetzt waren. Die Messung der Zersetzungsgeschwindigkeiten von Ia, Ig und XVIIb in Chloressigsäure-Natriumchloracetat-Puffern lieferte ebenfalls k -Werte pseudo-erster Ordnung. Die benötigten Pufferlösungen wurden durch Umsetzung von Chloressigsäure-Lösungen geeigneter Konzentration mit Natronlauge (bzw. NaOD in D_2O) bereitet, durch Zusatz von Dioxan das entsprechende Dioxan-Wasser-Volumenverhältnis und durch Zugabe von wasserfreiem Natriumperchlorat die Ionenstärke eingestellt. Die Zersetzung von jeweils etwa 1 mmol Diazoverbindung in 60 ml Pufferlösung wurde wie oben beschrieben kinetisch verfolgt.

LITERATUR

- ¹ * V. Mitteilung: W. Jugelt und L. Berseck, *Tetrahedron Letters* 2665 (1968);
- ² * XVI. Mitteilung: L. Berseck, K.-D. Kaufman und W. Jugelt, *Z. Chem.* **10**, 150 (1970)
- ³ W. Jugelt und L. Berseck, *Ibid.* **6**, 420 (1966)
- ⁴ J. B. F. N. Engberts, N. F. Bosch und B. Zwanenburg, *Rec. Trav. Chim.* **85**, 1068 (1966)
- ⁵ R. A. More O'Ferrall, *Advan. Phys. Org. Chem.* **5**, 331 (1967)
- ⁶ W. Jugelt und D. Schmidt, * *Tetrahedron Letters* 985 (1967); ^b *Tetrahedron* **24**, 59 (1968)
- ⁷ K. Bott, *Chem. Ber.* **102**, 2146 (1969)
- ⁸ W. Jugelt und L. Berseck, *Tetrahedron Letters* 2659, 2665 (1968)
- ⁹ H. Dahn, H. Gold, M. Ballenegger, J. Lenoir, G. Diderich und R. Malherbe, *Helv. Chim. Acta* **51**, 2065 (1968)
- ¹⁰ H. Dahn und M. Ballenegger, *Ibid.* **52**, 2417 (1969)
- ¹¹ A. V. Willi, *Säurekatalytische Reaktionen der organischen Chemie*. Verlag Friedr. Vieweg, Braunschweig (1965)
- ¹² J. M. Williams und M. M. Kreevoy, *Advan. Phys. Org. Chem.* **6**, 63 (1968)
- ¹³ D. S. Noyce und R. M. Pollack, *J. Am. Chem. Soc.* **91**, 119, 7158 (1969)
- ¹⁴ D. S. Noyce und M. D. Schiavelli, *Ibid.* **90**, 1020, 1023 (1968); *J. Org. Chem.* **33**, 845 (1968)
- ¹⁵ D. S. Noyce, L. M. Gortler, F. B. Kirby und M. D. Schiavelli, *J. Am. Chem. Soc.* **89**, 6944 (1967)
- ¹⁶ D. S. Noyce, D. R. Hartter und F. B. Miles, *J. Org. Chem.* **33**, 4260 (1968)
- ¹⁷ W. Jugelt, *Z. Chem.* **5**, 455 (1965)
- ¹⁸ M. Regitz, ^a *Chem. Ber.* **98**, 1210 (1965); ^b *Angew. Chem.* **79**, 786 (1967)
- ¹⁹ S. Hauptmann und H. Wilde, *J. Prakt. Chem.* **311**, 604 (1969)
- ²⁰ F. E. Critchfield, J. A. Gibson und J. L. Hall, *J. Am. Chem. Soc.* **75**, 1991 (1953); Landolt-Börnstein, *Physikalisch-Chemische Tabellen*, 3. Ergänzungsband, 1. Teil, S. 402. Springer-Verlag, Berlin (1935)
- ²¹ L. Franke, *Z. physik. Chem., Neue Folge* **40**, 223 (1964)
- ²² W. Jugelt und D. Schmidt, *Tetrahedron* **25**, 969 (1969)
- ²³ R. P. Bell, *Acid-Base Catalysis* S. 60. Oxford University Press (1949)
- ²⁴ H. C. Brown und Y. Okamoto, *J. Am. Chem. Soc.* **80**, 4979 (1958)
- ²⁵ H. H. Jaffé, *Chem. Rev.* **53**, 191 (1953)
- ²⁶ D. J. Pasto und M. P. Serve, *J. Am. Chem. Soc.* **87**, 1515 (1965)
- ²⁷ Y. Yukawa und Y. Tsuno, *Bull. Chem. Soc. Japan* **32**, 971 (1959)
- ²⁸ C. A. Bennett und N. L. Franklin, *Statistical Analysis in Chemistry and the Chemical Industry* S. 245. Wiley, New York (1954)
- ²⁹ E. Fahr, *Liebigs Ann.* **617**, 11 (1958); **638**, 1 (1960)
- ³⁰ M. Allard, J. Levisalles und J. M. Sommer, *Chem. Commun.* 1515 (1969)
- ³¹ M. Eigen, *Angew. Chem.* **75**, 489 (1963)
- ³² H. Dahn und H. Gold, *Helv. Chim. Acta* **46**, 983 (1963)
- ³³ F. H. Westheimer, *Chem. Rev.* **61**, 265 (1961)

- ³³ G. S. Hammond, *J. Am. Chem. Soc.* **77**, 334 (1955)
- ³⁴ A. J. Kresge, D. S. Sagatys und H. L. Chen, *J. Am. Chem. Soc.* **90**, 4174 (1968)
- ³⁵ K. Griesbaum, *Angew. Chem.* **81**, 966 (1969)
- ³⁶ C. A. Grob und G. Czeh, *Helv. Chim. Acta* **47**, 194 (1964)
- ³⁷ T. H. Fife und L. K. Jao, *J. Am. Chem. Soc.* **90**, 4081 (1968)
- ³⁸ A. Kankaanperä und M. Lahti, *Acta Chem. Scand.* **23**, 2465 (1969)
- ³⁹ W. Jugelt und L. Berseck, XVIII. Mitteilung, *Tetrahedron* **26**, 5581 (1970)
- ⁴⁰ A. Weissberger, E. Strasser, H. Mainz und W. Schwarze, *Liebigs Ann.* **478**, 128 (1930)
- ⁴¹ Houben-Weyl, *Methoden der organischen Chemie* (4. Aufl.), Bd. III/1, S. 130. Georg Thieme Verlag, Stuttgart (1955)