

Kinetik und Mechanismen elektrophiler aromatischer Substitutionen durch Wasserstoffionen

Von A. V. WILLI, Bern*

In dieser Arbeit wird an einigen Beispielen versucht zu zeigen, wie man mit Hilfe ausgedehnter kinetischer Messungen zu sicheren Ergebnissen in bezug auf den Reaktionsmechanismus gelangen kann. Dabei wird eine Gruppe von organischen Reaktionen behandelt, für deren Mechanismen gerade im Laufe der letzten zwei Jahre entscheidende Resultate erhalten worden sind. In allen diesen Fällen hat man sich zunächst auf die Beantwortung der folgenden beiden Fragen beschränkt: Über welche Zwischenstufen verläuft die Reaktion? Welcher von mehreren Teilschritten ist der langsamste und damit der geschwindigkeitsbestimmende?

Inhaltsverzeichnis

A. Einleitung	239
B. Aromatischer H-Isotopenaustausch	240
1. Allgemeines	240
2. Der kinetische Isotopeneffekt auf den Isotopenaustausch	240
3. Der Mechanismus des Austausches in wässriger Säurelösung	241
4. Die Zwischenstufe	242
C. Desilylierung und verwandte Reaktionen	243
D. Aromatische Decarboxylierung und Decarbonylierung	244
1. Reaktionen von Carbonsäuren mit Elektronenakzeptorgruppen	245
2. Reaktionen von Carbonsäuren mit Elektronendonorguppen	246
3. Decarbonylierung von Aldehyden und Ketonen	249
E. Denitrierung, Desulfonierung und Dehalogenierung	250

A. Einleitung

Die Gesetzmäßigkeiten der aromatischen Substitutionsreaktionen haben schon ziemlich früh das Interesse der Chemiker erregt. Schon im Jahre 1909 faßte HOLLEMANN¹ die Orientierungsregeln zusammen. Die erste kinetische Untersuchung einer Nitrierungsreaktion² war bereits im Jahre 1904 durchgeführt worden. In den zwanziger Jahren begann INGOLD, sich mit den theoretischen Zusammenhängen der Reaktivität aromatischer Verbindungen eingehend zu befassen. Die Entwicklung erreichte ihren Höhepunkt mit der vollständigen Aufklärung des Mechanismus der aromatischen Nitrierung

durch INGOLD und seine Schule³ in der Zeit von 1945 bis 1950*.

Reaktionen, in denen ein bereits vorhandener Substituent durch ein H-Atom (als Proton) ersetzt wird, haben erst ziemlich spät stärkere Beachtung gefunden. INGOLD⁴ stellte im Jahre 1934 Ähnlichkeiten zwischen der Deuterierung aromatischer Verbindungen und anderen aromatischen Substitutionen fest. KHARASCH⁵ wies zum ersten Male auf die Zusammenhänge zwischen der säurekatalytischen Spaltung aromatischer Quecksilberverbindungen und anderen aromatischen Substitutionen hin (1938). Die erste kinetische Studie der säurekatalytischen Spaltung von Diphenylquecksilber⁶ fand erst im Jahre 1947 statt. Etwa seit 1953 wurden umfassendere Untersuchungen an aromatischen Substitutionen durch Protonen mit Hilfe kinetischer Messungen durchgeführt, und zwar vor allem an der Desilylierung (Abspaltung von SiR₃), der Decarboxylierung, der Decarbonylierung und schließlich an der einfachsten Reaktion dieser Art: dem aromatischen H-Isotopenaustausch. Heute sind die Mechanismen von einigen dieser Reaktionen aufgeklärt, und damit ist ein Stadium erreicht, in dem eine Zusammenfassung der bisher erhaltenen Resultate sinnvoll erscheint.

Bei elektrophilen Substitutionen durch Wasserstoffionen muß die angreifende Partikel nicht erst in der eigentlichen Reaktion vorgelagerten Schritten gebildet werden (wie z. B. bei der Nitrierung³), und daher ist die Kinetik meist nicht allzu kompliziert. Weiterhin ist es von Anfang an klar, an welcher Position des aromatischen Ringes die Substitution stattfindet, so daß man keine Bestimmungen von Isomerenverhältnissen in den Produkten auszuführen braucht. Aus diesen Gründen eignen sich diese Reaktionen besonders gut zum Studium von Mechanismus und Reaktivität. Schließlich

* Siehe hierzu auch: JACK HINE, *Reaktivität und Mechanismus in der organischen Chemie* (übersetzt von E. BENZING und V. VOSSIUS), Stuttgart 1960. H. ZOLLINGER, *Experientia* 12 (1956) 165.

³ C. K. INGOLD, *Structure and Mechanism in Organic Chemistry*, Cornell University Press, Ithaca (N. Y.) 1953.

⁴ C. K. INGOLD, C. G. RAISIN und C. L. WILSON, *J. Chem. Soc.* 1936, 1637.

⁵ M. S. KHARASCH, H. PINES und J. H. LEVINE, *J. Org. Chem.* 3 (1938) 347.

⁶ A. H. CORWIN und M. A. NAYLOR, *J. Amer. Chem. Soc.* 69 (1947) 1004.

* Adresse des Autors: PD Dr. A. V. WILLI, Neubrückstraße 92, Bern.

¹ HOLLEMANN, *Die direkte Einführung von Substituenten in den Benzolkern*, Leipzig 1910.

² H. MARTINSEN, *Z. physik. Chem.* 50 (1905) 385, 59 (1907) 605.

sind sie vom Standpunkt der Kinetik aus besonders interessant, weil zumindest in einigen von ihnen die Wasserstoffionenübertragung von H_3O^+ auf die aromatische Verbindung den langsamen und geschwindigkeitsbestimmenden Schritt bildet. Für einen solchen Fall sind bis heute nur sehr wenige gut untersuchte Beispiele bekannt.

B. Aromatischer H-Isotopenaustausch

1. Allgemeines

INGOLD, RAISIN und WILSON⁴ haben im Jahre 1934 gefunden, daß man in Benzol und in substituierte Benzole Deuterium einführen kann, indem man sie mit deuterierter wässriger Schwefelsäure schüttelt. Wie bei anderen aromatischen Substitutionen ist dabei Toluol reaktionsfähiger als Benzol und Anisol reaktionsfähiger als Toluol. Ebenso bevorzugt das Deuterium die *ortho*- und die *para*-Stellung. Messungen der H-Isotopenaustauschgeschwindigkeit an einfachen Benzol-Derivaten in homogener Phase sind erst vor wenigen Jahren von GOLD, SATCHELL und Mitarbeitern⁷ durchgeführt worden, und zwar ausgehend von in bestimmter Position deuterierten Verbindungen. Danach verläuft der Deuteriumverlust des Benzolderivates in wässriger Säurelösung als Reaktion erster Ordnung. Die Geschwindigkeitskonstante wächst mit steigender Säurekonzentration. Sowohl in Schwefelsäure als auch in Salzsäure besteht dabei eine lineare Beziehung zwischen $\log k$ und der Hammettschen Aciditätsfunktion H_0 . Elektronendonorsubstituenten erhöhen die Reaktionsgeschwindigkeit und Elektronenakzeptorsubstituenten erniedrigen sie. Bei *p*-substituierten *o*-Deuterophenolen wachsen die Geschwindigkeitskonstanten in der Reihenfolge: $p\text{-NO}_2 < p\text{-Cl} < p\text{-CH}_3$. Daten für relative Reaktivitäten von substituierten Benzolen bei 25° sind in Tabelle 1 wiedergegeben.

Tabelle 1: Relative Isotopenaustauschgeschwindigkeiten⁷

Verbindung	k_{rel}
D-Benzol	1
<i>o</i> -D-Toluol	83
<i>m</i> -D-Toluol	1,9
<i>p</i> -D-Toluol	83
<i>o</i> -D-Anisol	23 000
<i>m</i> -D-Anisol	0,25
<i>p</i> -D-Anisol	55 000

Von anderen Autoren ausgeführte Experimente an aromatischen Verbindungen mit leichtem H in $D_2O\text{-CF}_3\text{COOH}$ -Lösung⁸ sowie Rückaustauschexperimente in wässriger Perchlorsäure⁹ ergeben etwas ab-

⁷ V. GOLD und D. P. N. SATCHELL, *J. Chem. Soc.* 1955, 3609, 3619, 3622, 1956, 2743. D. P. N. SATCHELL, *J. Chem. Soc.* 1956, 3911, 1958, 1927, 3904, 3910, 1959, 463.

⁸ W. M. LAUER, G. W. MATSON und G. STEDMAN, *J. Amer. Chem. Soc.* 80 (1958) 6433, 6437, 6439. W. M. LAUER und C. B. KOONS, *J. Org. Chem.* 24 (1959) 1169.

⁹ G. V. D. TIERS, *J. Amer. Chem. Soc.* 78 (1956) 4165.

weichende Zahlen, die jedoch den gleichen Gang mit den Substituenten wie in Tabelle 1 zeigen¹⁰. Sehr reaktionsfähig in bezug auf H-Isotopenaustausch sind auch mehrkernige aromatische Kohlenwasserstoffe, für die vor allem Meßresultate von Lösungen in wasserfreien stark sauren Lösungsmitteln wie $CF_3COOH + H_2SO_4$ und $HF + BF_3$ vorliegen¹¹.

Nach KRESGE und CHIANG¹² ist die Reaktivität von 1,3,5-Trimethoxybenzol-2-*t* so hoch, daß der säurekatalytische Isotopenaustausch sogar in wässrigen Acetatpuffern messend verfolgt werden kann. Dabei erhält man für die Reaktionsgeschwindigkeit:

$$v = k_H [ArT] [H_3O^+] + k_{CH_3COOH} [ArT] [CH_3COOH]. \quad (1)$$

Es tritt also allgemeine Säurekatalyse durch Essigsäure auf.

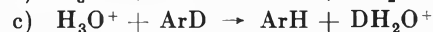
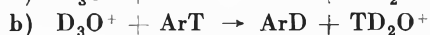
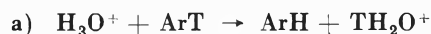
2. Der kinetische Isotopeneffekt auf den Isotopenaustausch

Da der Wasserstoff insgesamt drei Isotope besitzt, ist es möglich, auch den Isotopeneffekt auf eine Isotopenaustauschreaktion zu messen. So haben MELANDER, OLSSON und ÖSTMAN¹³ die Geschwindigkeiten des D- und des T-Verlustes von Benzol, Toluol und Thiophen in 80prozentiger Schwefelsäure miteinander verglichen. Tabelle 2 enthält die gefundenen Quotienten der Bruttogeschwindigkeitskonstanten erster Ordnung.

Tabelle 2: Isotopeneffekt auf den Austausch bei 25°

Verbindung	$k_H^{(T)}/k_H^{(D)}$
Benzol- <i>x</i>	0,65
Toluol-2- <i>x</i>	0,53
Toluol-3- <i>x</i>	0,59
Toluol-4- <i>x</i>	0,52
Thiophen-2- <i>x</i>	0,51
Thiophen-3- <i>x</i>	0,59

GOLD, LAMBERT und SATCHELL¹⁴ vergleichen die Bruttogeschwindigkeitskonstanten der folgenden drei Reaktionen des *o*-D(T)-*p*-Kresols miteinander:



Sie erhalten in 4N wässriger Salzsäure bei 25°:

$$k_a/k_b = 0,62 \text{ und } k_a/k_c = 0,40.$$

¹⁰ Weitere Daten zum aromatischen H-Austausch siehe bei: R. BRESLOW, *J. Amer. Chem. Soc.* 79 (1957) 1762. A. E. COMYNS, R. A. HOWOLD und J. E. WILLARD, *J. Amer. Chem. Soc.* 78 (1956) 3989. C. EABORN und R. TAYLOR, *Chem. & Ind.* 1959, 949.

¹¹ E. L. MACKOR, P. J. SMIT und J. H. VAN DER WAALS, *Trans. Faraday Soc.* 53 (1957) 1309. G. DALLINGA, A. A. V. STUART, P. J. SMIT und E. L. MACKOR, *Z. Elektrochem. Ber. Bunsenges. physik. Chem.* 61 (1957) 1019.

¹² A. J. KRESGE und Y. CHIANG, *J. Amer. Chem. Soc.* 81 (1959) 5509.

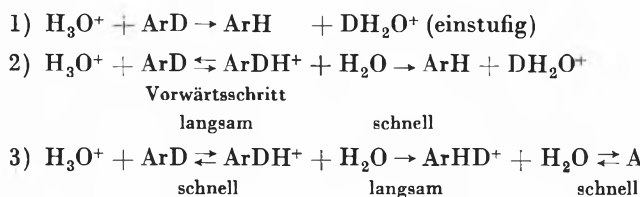
¹³ L. MELANDER und S. OLSSON, *Acta Chem. Scand.* 10 (1956) 879. S. OLSSON, *Ark. Kemi* 14 (1959) 85, 15 (1960) 259. B. ÖSTMAN und S. OLSSON, *Ark. Kemi* 15 (1960) 275.

¹⁴ V. GOLD, R. W. LAMBERT und D. P. N. SATCHELL, *J. Chem. Soc.* 1960, 2461.

3. Der Mechanismus des Austausches in wässriger Säurelösung

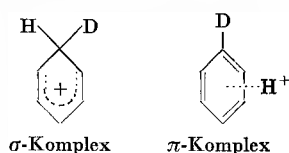
Es besteht kaum Zweifel darüber, daß beim säurekatalytischen H-Austausch aromatischer Verbindungen sowohl das eintretende als auch das austretende H-Isotop in Form eines positiven Ions vorliegt. Die Reaktion ist also sicher eine elektrophile Substitution. Die Vermutung liegt nahe, daß sie ebenso wie der Umsatz von NO_2^+ mit ArH bei der Nitrierung in zwei Schritten abläuft. Die Konzentration der aus der aromatischen Verbindung und dem angelagerten Wasserstoffion gebildeten Zwischenstufe muß im Normalfall klein sein, da fast alle aromatischen Kohlenwasserstoffe und ihre einfachen Derivate – abgesehen von einigen besonders stark aktivierten – in wässriger Säurelösung noch keine merklichen basischen Eigenschaften (an den C-Atomen) aufweisen.

Im ganzen sind die folgenden drei Mechanismen möglich:



Bei Mechanismus 3 sind in der Zwischenstufe, die in schneller Reaktion gebildet wird, D und H ungleichartig gebunden⁷, denn sonst müßte die Lockerung von D^+ in der nächsten Stufe ebenfalls schnell verlaufen. Als geschwindigkeitsbestimmender Schritt kommt dann nur eine Umlagerung in die entsprechende andere Zwischenstufe in Frage, in welcher H fest und D locker gebunden ist.

Für die nähere Struktur der Zwischenstufe, sofern eine solche auftritt, kann man sowohl einen σ -Komplex¹⁵ als auch einen π -Komplex¹⁵ oder Ladungsübertragungskomplex¹⁶ zur Diskussion stellen. Im σ -Komplex ist ein π -Elektronenpaar zur Bildung einer kovalenten σ -Bindung zum angreifenden Wasserstoffion verwendet worden. Das eintretende und das austretende H-Isotop sind gleichartig gebunden. Das C-Atom 1 des



Ringes besitzt aliphatischen Charakter. Im π -Komplex existiert dagegen nur eine lockere Bindung zwischen dem Wasserstoffion und dem π -Elektronensystem des aromatischen Ringes. Man darf wohl annehmen, daß der π -Komplex in einer ziemlich schnellen Reaktion gebildet

wird, während dagegen die Bildung des σ -Komplexes eher langsam abläuft, da das Elektronensystem stark deformiert werden muß. Somit ist als Zwischenstufe für Mechanismus 2 der σ -Komplex zu bevorzugen. Andererseits kommt als Zwischenstufe für Mechanismus 3 nur der π -Komplex oder irgendeine ähnliche Partikel in Frage, die die Bedingung der ungleichen Bindung des eintretenden und des austretenden H-Isotops erfüllt⁷.

GOLD, LAMBERT und SACHELL ziehen die Mechanismen 2 und 3 in die engere Wahl. Sie haben bisher Mechanismus 3 etwas bevorzugt^{7,14}, und zwar vor allem auf Grund der Proportionalität von $\log k$ zu H_0 . Jedoch ist kürzlich von verschiedenen Seiten darauf hingewiesen worden, daß auf diese Weise die Möglichkeit der geschwindigkeitsbestimmenden H^+ -Übertragung (Mechanismus 2) nicht ausgeschlossen werden kann^{17,18}.

Bei der Reaktion zwischen H_3O^+ und ArT gilt im Fall von Mechanismus 3:

$$v = k [\text{ArT}] [\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{k_u}{K} [\text{ArT}] [\text{H}_3\text{O}^+]. \quad (2)$$

$$1/K = [\text{ArT} \cdots \text{H}^+]/[\text{ArT}] [\text{H}_3\text{O}^+]. \quad (3)$$

Der Lösungsmittelisotopeneffekt setzt sich dann aus zwei Faktoren zusammen:

$$\frac{k_a}{k_b} = \frac{k_H}{k_D} = \frac{K_D}{K_H} \cdot \frac{k_u^H}{k_u^D}. \quad (4)$$

Für Aciditätskonstanten organischer Säuren liegt K_H/K_D gewöhnlich in der Nähe von 3¹⁹. Dieser Faktor ist zum größten Teil darauf zurückzuführen, daß die Nullpunktsenergie-differenz der OH- und OD- (bzw. NH- und ND-) Streck-schwingungen in der organischen Säure größer ist als im Hydroxonium-Ion²⁰. In der von GOLD und Mitarbeitern postulierten Zwischenstufe ist das saure Proton entweder als π -Komplex oder auf irgendeine andere Art verhältnismäßig locker gebunden, und man darf kaum annehmen, daß die Kraftkonstante auch nur annähernd den gleichen Wert wie diejenige einer OH- oder NH-Streckschwingung erreicht. Somit müßte hier K_H/K_D erheblich kleiner als 3 sein. Für eine Schätzung von k_u^H/k_u^D sind gar keine Anhaltspunkte gegeben.

Gleichung (4) wird gar nicht benötigt, wenn man den Isotopeneffekt abschätzt durch Vergleich der gesamten Nullpunktsenergie-differenz zwischen H_3O^+ und D_3O^+ mit der Summe der Nullpunktsenergie-differenzen zwischen H_2O und D_2O und zwischen dem H^+ - und dem D^+ -haltigen Übergangszustand des Umlagerungsschrittes. In diesem Übergangszustand ist das wandernde H^+ (D^+) kaum fester gebunden als in einer kovalenten CH-Bindung, zudem fällt ja die Nullpunktsenergie des Schwingungsfreiheitsgrades weg, der der Reaktionskoordinate entspricht. Man darf also eher erwarten, daß hier die Nullpunktsenergie-differenz zwischen H_3O^+ und D_3O^+ größer ist. Dann gilt annähernd für den Isotopeneffekt: $k_H/k_D \gtrsim 1$.

Im Fall von Mechanismus 2 befindet sich die Zwischenstufe im stationären Zustand, und die Bruttogeschwindigkeitskonstante k setzt sich gemäß Gleichung (5) aus den Geschwindigkeitskonstanten für die einzelnen Teilschritte zusammen:

$$k = k_1 k_2 / (k_{-1} + k_2). \quad (5)$$

¹⁷ F. A. LONG und M. A. PAUL, *Chem. Rev.* 57 (1957) 935.

¹⁸ L. MELANDER und P. C. MYHRE, *Ark. Kemi* 13 (1959) 507.

¹⁹ O. REITZ in G. M. SCHWAB, *Handbuch der Katalyse*, Band II, 1940.

²⁰ R. P. BELL, *The Proton in Chemistry*, Cornell University Press, Ithaca (N. Y.) 1959, S. 187.

¹⁵ H. C. BROWN und J. D. BRADY, *J. Amer. Chem. Soc.* 74 (1952) 3570.

¹⁶ R. D. BROWN, *J. Chem. Soc.* 1959, 2224, 2232.

Daraus folgt für die Isotopeneffekte¹³:

$$k_{\text{H}}/k_{\text{D}} = k_a/k_b = \frac{k_1^{\text{H}}}{k_1^{\text{D}}} \cdot \frac{1 + (k_{-1}^{\text{D}}/k_2^{\text{T}})}{1 + (k_{-1}^{\text{H}}/k_2^{\text{T}})} \quad (6)$$

$$k_{\text{H}}^{(\text{T})}/k_{\text{H}}^{(\text{D})} = k_a/k_c = \frac{1 + (k_{-1}^{\text{H}}/k_2^{\text{D}})}{1 + (k_{-1}^{\text{H}}/k_2^{\text{T}})} \quad (7)$$

$k_{-1}^{\text{H}}/k_2^{\text{T}}$, $k_{-1}^{\text{D}}/k_2^{\text{T}}$ und $k_{-1}^{\text{H}}/k_2^{\text{D}}$ sind die Verhältnisse der Geschwindigkeitskonstanten für die Ablösung der bezeichneten H-Isotopen-Ionen von der Zwischenstufe. Sofern diese Zwischenstufe aus dem σ -Komplex mit dem eintretenden und dem austretenden H-Isotop in gleichwertigen Positionen besteht, sind diese Konstantenverhältnisse im wesentlichen durch Nullpunktsenergieunterschiede bestimmt.

Setzt man nach MELANDER und OLSSON¹³ $k_{-1}^{\text{H}}/k_2^{\text{D}} = 6$ und $k_{-1}^{\text{H}}/k_2^{\text{T}} = 13$, dann ergibt sich $k_a/k_c = 0,50$. Ausgehend von den Maximalwerten für die Nullpunktsenergieunterschiede der CH-, CD- und CT-Streckschwingungen ($\nu_{\text{CH}} = 2900 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_{\text{CH}}/\nu_{\text{CD}} = \sqrt{2}$, $\nu_{\text{CH}}/\nu_{\text{CT}} = \sqrt{3}$) erhält man bei 25°: $k_{-1}^{\text{H}}/k_2^{\text{D}} = 7,75$, $k_{-1}^{\text{H}}/k_2^{\text{T}} = 19$, $k_{-1}^{\text{D}}/k_2^{\text{T}} = 2,47$ und $k_a/k_c = 0,44$. Die bisher bekannten experimentellen Werte für den aus den Bruttogeschwindigkeiten der T⁺-Ablösung und der D⁺-Ablösung gebildeten Quotienten k_a/k_c liegen zwischen 0,40 und 0,65. k_a/k_c ist übrigens um so kleiner, je reaktionsfähiger die betreffende Verbindung ist (Tabelle 2).

Für den Lösungsmittelisotopeneffekt erhält man theoretisch aus den im vorhergehenden angenommenen Maximalwerten: $k_a/k_b = 0,17 \cdot k_1^{\text{H}}/k_1^{\text{D}}$. Bei Einsetzen des experimentellen Wertes für k_a/k_b ergibt sich daraus $k_1^{\text{H}}/k_1^{\text{D}} = 3,6$. Das ist ein plausibles Resultat für den kinetischen Lösungsmittelisotopeneffekt auf eine langsame Wasserstoffionenübertragung vom Hydroxonium-Ion aus²¹.

So sind die gemessenen kinetischen Isotopeneffekte gut verträglich mit Mechanismus 2 und mit der σ -Komplex-Zwischenstufe. Mechanismus 3 kann man zwar nicht mit vollkommener Sicherheit ausschließen, doch besteht auf Grund der experimentellen Daten wenig Wahrscheinlichkeit für ihn. Da $k_a/k_b (= 0,62)$ wesentlich kleiner als 1 ist, darf der einstufige Mechanismus 1 als widerlegt betrachtet werden, denn nach allem, was man bis heute darüber weiß, müssen D₂O-Lösungsmittelisotopeneffekte auf einstufige Wasserstoffionenübertragungsreaktionen entweder nahe bei 1 oder sehr deutlich größer als 1 sein. (Es wäre interessant, k_a/k_b auch für Benzol und Toluol zu bestimmen. Für die erste Stufe der Reaktion, der H⁺-Übertragung von H₃O⁺ aus, sollte dann ein nichtlinearer Übergangszustand sehr unwahrscheinlich sein, und die untere Grenze für $k_a/k_b = k_{\text{H}}/k_{\text{D}}$ im Fall von Mechanismus 1 müßte dann sogar bei 1,6 liegen²¹.)

So zeigen die experimentellen Ergebnisse für k_a/k_b , daß im Mechanismus des H-Isotopenaustausches eine Rückreaktion von einer Zwischenstufe aus vorkommt. Wie zu erwarten, spielt diese eine relativ größere Rolle, wenn in der Bruttoreaktion H⁺ und nicht D⁺ eintreten soll.

²¹ A. V. WILLI, *Chimia* 14 (1960) 20, und bisher unveröffentlichte Arbeit.

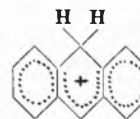
Sichere Evidenz für eine geschwindigkeitsbestimmende H⁺-Übertragung, die auf parallelen Wegen von H₃O⁺ aus und von CH₃COOH aus ablaufen kann, wird durch die beobachtete allgemeine Säurekatalyse [Gleichung (1)] geliefert¹². Diese schließt nun Mechanismus 3 mit Bestimmtheit aus.

Somit darf man heute wohl Mechanismus 2 als den am besten begründeten betrachten. Andererseits mag es notwendig sein, durch weitere Untersuchungen zu prüfen, wie weit über die bisher eingehend studierten Reaktionen hinaus dieser Mechanismus wirklich zutrifft.

4. Die Zwischenstufe

OLAH und Mitarbeiter²² haben versucht, Salze mit dem σ -Komplex als Kation präparativ darzustellen. Durch Umsatz eines aromatischen Kohlenwasserstoffs (Toluol, *m*-Xylol, Mesitylen oder Isodurool) mit HF und BF₃ bei Temperaturen von -20° bis -80° erhielten sie gelb bis orange gefärbte, kristallisierte Verbindungen der Bruttozusammensetzung ArH₂BF₄, die bei Erwärmen auf Raumtemperatur wieder zerfielen. Leider sind bisher keine zur Bestätigung der Struktur geeigneten physikalischen Messungen (IR, Kernresonanz) durchgeführt worden.

Nach GOLD und LONG²³ löst sich Anthracen in Schwefelsäure-Wasser-Mischungen unter Gelbfärbung, wobei die Löslichkeit mit der Acidität der Lösung (H₀-Funktion) steigt. Vermutlich entsteht in der Lösung des Kation:



MACKOR und Mitarbeiter berichten ebenfalls über die Bildung von Kationen aus aromatischen Kohlenwasserstoffen in wasserfreien, stark sauren Lösungsmitteln²⁴ (HF, HBF₄, CF₃COOH + H₂SO₄ oder andere) und in einem Fall sogar über die Beobachtung von Protonenresonanzlinien, die der CH₂-Gruppe (des σ -Komplexes) zuzuschreiben sind²⁵.

Wenn die aromatische Verbindung durch Elektronendonorsubstituenten hinreichend aktiviert ist, dann kann schon in schwach saurer wässriger Lösung ein Proton an ein Ring-C-Atom gebunden werden. Wie KÖHLER und SCHEIBE²⁶ durch Vergleich von UV-Spektren festgestellt haben, ist die einfach positive konjugierte Säure des

²² G. A. OLAH und S. J. KUHN, *J. Amer. Chem. Soc.* 80 (1958) 6535, 6541. G. A. OLAH, A. E. PAVLATH und J. A. OLAH, *J. Amer. Chem. Soc.* 80 (1958) 6540.

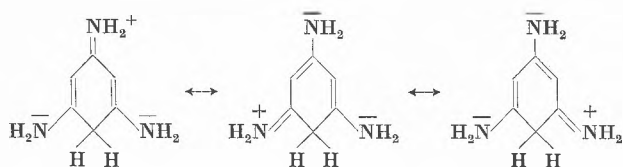
²³ V. GOLD und F. A. LONG, *J. Amer. Chem. Soc.* 75 (1953) 4543.

²⁴ E. L. MACKOR, A. HOFSTRA und J. H. VAN DER WAALS, *Trans. Faraday Soc.* 54 (1958) 66, 186. W. I. AALBERSBERG, G. J. HOIJTINK, E. L. MACKOR und W. P. WEIJLAND, *J. Chem. Soc.* 1959, 3049, 3055.

²⁵ C. MAC LEAN, J. H. VAN DER WAALS und E. L. MACKOR, *Molecular Physics* 1 (1958) 247.

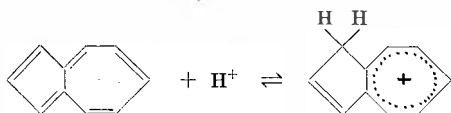
²⁶ H. KÖHLER und G. SCHEIBE, *Z. anorg. allg. Chem.* 285 (1956) 221.

s-Triaminobenzols kein Ammonium-Ion, sondern hat die folgende Struktur*:



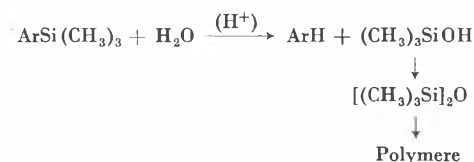
Bei Anlagerung weiterer Protonen tritt jedoch wieder Umlagerung ein, wobei Di- und Tri-Ammonium-Ionen entstehen. Die entsprechenden Erscheinungen lassen sich beim zweifach negativen Ion des Phloroglucins beobachten, dem ebenfalls eine σ -Komplex-Struktur zuzuschreiben ist.

Ein aromatisches System besonderer Art stellt das Azulen dar. Azulen und alkylierte Azulene lösen sich in 36prozentiger wässriger Salzsäure unter Umschlag der blauen Farbe in Gelb. Dabei entstehen durch H^+ -Anlagerung positive Ionen, die offenbar deshalb so stabil sind, weil sie dem Tropylium-Ion ähneln (PLATTNER, HEILBRONNER und Mitarbeiter²⁷). Auf Grund wellenmechanischer Berechnungen ist der beobachtete hypsochrome Effekt nur mit einer Addition des Protons an die 1-(3-) Stellung verträglich.



C. Desilylierung und verwandte Reaktionen

Eines der besten Beispiele für die aromatische Substitution durch H^+ ist die säurekatalytische Spaltung von Aryltrimethylsilan (Desilylierung), mit der sich die Arbeitsgruppen von EABORN und von BENKESER sehr ausführlich befaßt haben:



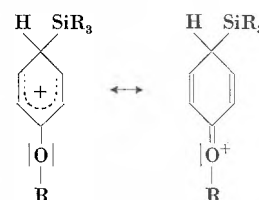
In Gegenwart von HCl entsteht statt des Hydroxides und Oxides das Chlorid $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$.

In Methanol-Wasser-Perchlorsäure-Mischungen beobachtet man eine Reaktion erster Ordnung bezogen auf die Konzentration des Silans. Die Geschwindigkeits-

* Daß die drei NH_2 -Gruppen die Basizität des Ring-C-Atoms wirklich so stark erhöhen können, läßt sich durch eine Abschätzung mit Hilfe der Hammett-Regel zeigen. Wenn man sowohl für die *ortho*- als auch für die *para*- NH_2 -Gruppen $\sigma^+(p\text{-NH}_2) = -1,3$ setzt, erhält man: $3 \cdot \rho \sigma^+ = 3 \cdot (-4) \cdot (-1,3) = 15,6$. Aus $pK = 5,5$ für *s*-Triaminobenzol ergibt sich dann $pK = -10$ für Benzol. Eine wesentliche Protonisierung des Benzols müßte danach erst in 100prozentigem H_2SO_4 ($H_0 = -10,6$) oder in noch stärker sauren Lösungsmitteln möglich sein, was ja den experimentellen Tatsachen nicht widerspricht.

²⁷ P. A. PLATTNER, E. HEILBRONNER und S. WEBER, *Helv. Chim. Acta* 35 (1952) 1036. E. HEILBRONNER und M. SIMONETTA, *Helv. Chim. Acta* 35 (1952) 1049. L. H. CHOPARD-DIT-JEAN und E. HEILBRONNER, *Helv. Chim. Acta* 35 (1952) 2170.

konstante wächst mit der Säurekonzentration. Dabei²⁸ ist $\log k$ proportional zur Aciditätsfunktion H nach BRAUDE²⁹. Die Reaktion verläuft sehr wahrscheinlich auch über eine σ -Komplex-Zwischenstufe. Man weiß jedoch nicht, ob die Bildung der Zwischenstufe oder ihre Spaltung in $\text{ArH} + \text{Si}(\text{CH}_3)_3^+$ geschwindigkeitsbestimmend ist. Auf jeden Fall aber sollte die Struktur des Übergangszustandes derjenigen der Zwischenstufe stark ähneln. Ebenso wie bei anderen elektrophilen aromatischen Substitutionen wird auch hier sowohl die Zwischenstufe als auch der Übergangszustand durch mesomeriefähige Elektronendonorguppen sehr stark stabilisierend beeinflusst²⁸. Dabei wird ein einsames Elektronenpaar der aktivierenden Gruppe (in diesem Fall Alkoxy) zum aromatischen Ring hin verschoben:



So eignet sich die Desilylierung sehr gut zum Studium der Zusammenhänge zwischen Struktur und Reaktivität in aromatischen Systemen.

Durch Verwendung einer Mischung von Eisessig mit wässriger Schwefelsäure als Lösungsmittel können sowohl sehr reaktionsträge (bei hohen H_2SO_4 -Konzentrationen) als auch sehr reaktionsfähige Verbindungen (bei

Tabelle 3: Relative Geschwindigkeitskonstanten für die Desilylierung^{30,31}

Verbindung	k_{rel}
<i>p</i> -NO ₂ -phenyltrimethylsilan	$1,22 \cdot 10^{-4}$
<i>p</i> -N(CH ₃) ₃ ⁺	$3,84 \cdot 10^{-4}$
<i>p</i> -COOH	$1,48 \cdot 10^{-3}$
<i>m</i> -Cl	$1,20 \cdot 10^{-2}$
<i>p</i> -Br	$1,04 \cdot 10^{-1}$
<i>p</i> -J	$1,01 \cdot 10^{-1}$
<i>p</i> -Cl	$1,90 \cdot 10^{-1}$
<i>m</i> -C ₆ H ₅	$3,3 \cdot 10^{-1}$
<i>m</i> -CH ₃ O	$3,8 \cdot 10^{-1}$
<i>p</i> -F	0,95
<i>p</i> -C ₆ H ₅	2,83
<i>o</i> -C ₆ H ₅	5,85
<i>p</i> -CH ₃	18,0
<i>p</i> -CH ₃ O	1010
3-Thienyltrimethylsilan	115
2-Thienyltrimethylsilan	5000
α -Naphthyltrimethylsilan	8,1
β -Naphthyltrimethylsilan	2,16

²⁸ C. EABORN, *J. Chem. Soc.* 1953, 3148, 1956, 4858.

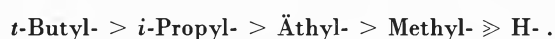
²⁹ E. A. BRAUDE, *J. Chem. Soc.* 1948, 1971.

³⁰ F. B. DEANS und C. EABORN, *J. Chem. Soc.* 1959, 2299, 2303. F. B. DEANS, C. EABORN und D. E. WEBSTER, *J. Chem. Soc.* 1959, 3031. C. EABORN und R. C. MOORE, *J. Chem. Soc.* 1959, 3640.

³¹ C. EABORN, Z. LASOCKI und D. E. WEBSTER, *J. Chem. Soc.* 1959, 3034.

kleinen H_2SO_4 -Konzentrationen) kinetisch untersucht werden. Die von EABORN und Mitarbeitern³⁰ bestimmten relativen Geschwindigkeitskonstanten (bezogen auf Phenyltrimethylsilan) bei 50° erstrecken sich fast über acht Zehnerpotenzen von $1,22 \cdot 10^{-4}$ für *p*-Nitrophenyltrimethylsilan bis 5000 für 2-Thienyltrimethylsilan (Tabelle 3).

Die Resultate von BENKESER und Mitarbeitern^{32, 33} sind mit den Daten der Tabelle 3 nicht direkt vergleichbar, da sie sich auf eine Mischung von Eisessig und wässriger Salzsäure als Lösungsmittel beziehen. Die aktivierenden Wirkungen der Alkylsubstituenten folgen dabei der Rangordnung³²:



Es tritt also kein Baker-Nathan-Effekt (Hyperkonjugation) in Erscheinung.

Weiterhin ist es besonders interessant, daß 2,6-Dimethylphenyltrimethylsilan etwa doppelt so schnell reagiert wie 2,4-Dimethylphenyltrimethylsilan³². Offenbar enthält die 2,6-Dimethylverbindung sterische Spannung, die bei Bildung des Übergangszustandes teilweise erleichtert wird. Die dadurch gewonnene Energie erniedrigt dann den Betrag der zur Bildung des Übergangszustandes zuzuführenden Energie. Die höhere Reaktivität von α -Naphthyltrimethylsilan im Vergleich zur β -Verbindung^{31, 33} läßt sich auf die gleiche Weise erklären, da im Anfangszustand die $Si(CH_3)_3$ -Gruppe und das H-Atom in *peri*-Stellung sich gegenseitig behindern. Somit dürfen die erwähnten beiden Beobachtungen als experimentelle Evidenz für einen Übergangszustand gewertet werden, in dem die $Si(CH_3)_3$ -Gruppe sich nicht mehr in der Ebene des Ringsystems befindet. Dadurch wird die Ähnlichkeit des Übergangszustandes mit einer σ -Komplex-Zwischenstufe bestätigt, in der die Valenzwinkel am Ring-C-Atom in 1-Stellung tetraedrisch sein müssen.

In einer neueren Arbeit berichten EABORN und PANDE³⁴ über die Kinetik der säurekatalytischen Spal-

Tabelle 4: Relative Geschwindigkeitskonstanten für die saure Spaltung in Äthanol-Wasser-Perchlorsäure bei 50°

Verbindung	k_{rel}	Elektro- negativität von M	Mittlere CM-Bindungs- energie
$C_6H_5Si(C_2H_5)_3$	1	1,8	60 kcal
$C_6H_5Ge(C_2H_5)_3$	36	1,7	—
$C_6H_5Sn(C_2H_5)_3$	$3,5 \cdot 10^5$	1,7	54 kcal
$C_6H_5Pb(C_2H_5)_3$	$2 \cdot 10^8$	2,4	31 kcal

³² R. A. BENKESER und H. R. KRYSIAK, *J. Amer. Chem. Soc.* 75 (1953) 4528, 76 (1954) 6353. R. A. BENKESER, R. A. HICKNER und D. I. HOKE, *J. Amer. Chem. Soc.* 80 (1958) 2279. R. A. BENKESER, R. A. HICKNER, D. I. HOKE und O. H. THOMAS, *J. Amer. Chem. Soc.* 80 (1958) 5289.

³³ R. A. BENKESER, W. SCHROEDER und O. H. THOMAS, *J. Amer. Chem. Soc.* 80 (1958) 2283.

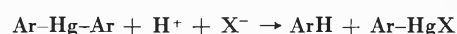
³⁴ C. EABORN und K. C. PANDE, *J. Chem. Soc.* 1960, 1566.

tung von Verbindungen des Typs $ArM(C_2H_5)_3$ mit $M = Si, Ge, Sn$ und Pb . In dieser Reihe wächst die Reaktionsfähigkeit stark mit steigender Ordnungszahl des Elements M (Tabelle 4).

Es wäre zu erwarten, daß eine Zunahme der Elektronendonoreigenschaft von $M(C_2H_5)_3$ sowohl die Fähigkeit des Ring-C-Atoms in 1-Stellung zur Anlagerung von H^+ als auch die Leichtigkeit der Abspaltung von $M(C_2H_5)_3$ erhöhe. Jedoch geht die Elektronegativität des Elements M diesen Reaktivitätsdaten gar nicht parallel. Die Zunahme der Reaktionsfähigkeit von $M = Si$ bis $M = Pb$ entspricht aber (qualitativ) der Abnahme der mittleren CM-Bindungsenergie in der gleichen Reihenfolge.

Von diesen Reaktionen liegen bisher keine zur Begründung bestimmter Mechanismen ausreichenden Daten vor. EABORN und PANDE³⁴ vermuten, daß beim Übergang vom Ge zum Sn ein Wechsel des Mechanismus eintritt, indem bei der Sn-haltigen und der Pb-haltigen Verbindung der Angriff von H_2O auf das Metallatom eine größere Rolle spielt. Die Möglichkeit eines Vierzentren-Übergangszustandes (gleichzeitiger Angriff von H^+ auf C und von H_2O auf M) kann nicht völlig ausgeschlossen werden.

Hieran anschließend sei auch auf die bereits erwähnte säurekatalytische Spaltung von Diarylquecksilber eingegangen:



In $HClO_4$ -haltiger Wasser-Äthanol- oder Wasser-Dioxan-Lösung gilt nach CORWIN und Mitarbeitern die Reaktionsgeschwindigkeitsgleichung:

$$v = k_2 [ArHgAr] [H^+], \quad (8)$$

die mit der Bildung einer σ -Komplex-Zwischenstufe vereinbar ist^{6, 35}. In einer wasserfreien Dimethylsulfoxid-Dioxan-HCl-Lösung folgt die Reaktion der Geschwindigkeitsgleichung³⁶:

$$v = k_2 [ArHgAr] \cdot c_{HCl}. \quad (9)$$

Elektronendonorsubstituenten erhöhen die Geschwindigkeitskonstante. DESSY und JIN-YOUNG KIM³⁷ schlagen für diese Reaktion mit HCl bei Abwesenheit von Wasser einen Vierzentrenmechanismus mit gleichzeitigem Angriff von H^+ auf C und von Cl^- auf Hg vor. Im allgemeinen hat man die Spaltung von Diarylquecksilber bisher verhältnismäßig wenig untersucht. Endgültige Schlußfolgerungen zur Frage des Mechanismus können also auch hier noch nicht gezogen werden.

D. Aromatische Decarboxylierung und Decarboxylierung

Decarboxylierungsreaktionen sind ziemlich häufig kinetisch untersucht worden^{38, 39}. In diesem Rahmen interessieren uns jedoch nur Abspaltungen von Carboxylgruppen von aromatischen oder heteroaromatischen Ringen. Während Benzoesäure selber sehr stabil ist,

³⁵ F. KAUFMAN und A. H. CORWIN, *J. Amer. Chem. Soc.* 77 (1955) 6280.

³⁶ R. E. DESSY, G. F. REYNOLDS und JIN-YOUNG KIM, *J. Amer. Chem. Soc.* 81 (1959) 2683.

³⁷ R. E. DESSY und JIN-YOUNG KIM, *J. Amer. Chem. Soc.* 82 (1960) 686.

³⁸ B. R. BROWN, *Quart. Rev. Chem. Soc.* 5 (1951) 131.

³⁹ H. SCHENKEL und M. SCHENKEL-RUDIN, *Helv. Chim. Acta* 28 (1945) 1221, 29 (1946) 436, 31 (1948) 514, 924.

werden solche aromatischen Carbonsäuren leicht decarboxyliert, die entweder Gruppen mit besonders starker Elektronenakzeptorwirkung oder Gruppen mit besonders starker Elektronendonatorwirkung enthalten. Das läßt sich nur dadurch erklären, daß zumindest zwei verschiedene Mechanismen im Spiele sind.

1. Reaktionen von Carbonsäuren mit Elektronenakzeptorgruppen

Vor allem VERHOEK⁴⁰ hat sich mit der Kinetik der Decarboxylierung von 2,4,6-Trinitrobenzoesäure befaßt. Nach seinen Resultaten reagieren in Alkohol das Na-Salz und das Li-Salz viel schneller als die freie Säure. Wenn man den Lösungen der freien Säure schwache Basen (z. B. Anilin) zusetzt, dann wächst die Reaktionsgeschwindigkeit in dem Maße, in welchem die Säure in das Anion überführt wird. In Wasser-Dioxan-Gemischen mit kleinen Dioxan-Gehalten, in denen die 2,4,6-Trinitrobenzoesäure fast vollständig dissoziiert ist, verläuft die Decarboxylierung als Reaktion erster Ordnung. Bei hohen Dioxan-Gehalten, wenn die Säure nur schwach dissoziiert ist, beträgt die Reaktionsordnung $\frac{1}{2}$ in bezug auf die stöchiometrische Gesamtkonzentration der Säure. Aus allen diesen Beobachtungen geht hervor, daß gemäß der Geschwindigkeitsgleichung:

$$v = k_1 [\text{ArCOO}^-] \quad (10)$$

ein unimolekularer Zerfall des Anions stattfindet. Dabei bildet sich zunächst unter CO_2 -Abspaltung das Anion $(\text{NO}_2)_3\text{C}_6\text{H}_2^-$, das dann in einem schnellen Folgeschritt ein Proton aus der Lösung aufnimmt. Die Abgabe von CO_2 im ersten Schritt wird durch die Erniedrigung der Elektronendichte am C-Atom in 1-Stellung unter dem Einfluß der NO_2 -Gruppen erleichtert. Es handelt sich also um eine elektrophile Substitution erster Ordnung (S_E1).

Diese Schlußfolgerung wird erhärtet durch das Vorhandensein eines kinetischen C-Isotopeneffektes⁴¹ bei Markierung der Carboxylgruppe ($k_{12}/k_{13} = 1,036$ in H_2O bei 50°) sowie durch die Abwesenheit eines D_2O -Lösungsmittelisotopeneffektes⁴² auf die Reaktionsgeschwindigkeit.

Die starke Zunahme der Decarboxylierungsgeschwindigkeit mit abnehmender Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels sollte auf eine stärkere Verteilung der negativen Ladung im Übergangszustand zurückzuführen sein⁴². (Im Trinitrobenzoat-Ion befindet sich diese hauptsächlich auf der COO^- -Gruppe, im Übergangszustand ist sie vermutlich bereits etwas über die NO_2 -Gruppen [Mesomerie!] verteilt.)

In N-heteroaromatischen Verbindungen geht vom Heteroatom eine starke elektronenanziehende Wirkung aus, die durch die höhere Elektronegativität des N-Atoms verursacht wird. Sie beeinflusst die Reaktions-

fähigkeit einer funktionellen Gruppe (z. B. die Geschwindigkeit der basischen Esterhydrolyse) und läßt sich mit Hilfe der Hammett-Regel quantitativ formulieren⁴³. Die Elektronenakzeptorwirkung ist noch höher, wenn sich ein Proton auf dem Hetero-N-Atom befindet⁴³. Demzufolge sollte also eine heteroaromatische Carbonsäure nach dem S_E1 -Mechanismus leichter decarboxylierbar sein als die entsprechende isozyklische Verbindung.

Tatsächlich werden Picolinsäure sowie Chinolin- und Isochinolin-carbonsäuren bei Erwärmen in Lösung unter CO_2 -Abspaltung zersetzt. Allerdings muß man dabei auf Temperaturen von 150° und mehr erhitzen, um gut meßbare Reaktionsgeschwindigkeiten zu erhalten. Diese Verbindungen enthalten ja auch nur eine aktivierende Gruppe.

Findet die Decarboxylierung von Picolinsäure oder von einer Chinolin- bzw. Isochinolin- α -carbonsäure in Gegenwart eines Aldehyds oder Ketons statt, dann tritt die Hammick-Reaktion⁴⁴ ein. Dabei entsteht mit einem Aldehyd ein sekundärer Alkohol oder mit einem Keton ein tertiärer Alkohol. So wird z. B. bei der Decarboxylierung von Picolinsäure in Gegenwart von Acetophenon Phenyl-2-pyridyl-methyl-carbinol gebildet. Diese Erscheinung kann als Hinweis auf das Auftreten eines Carbeniat-Ions als erstes Produkt der Decarboxylierung gewertet werden. Im Folgeschritt lagert sich das Carbeniat-Ion an das C-Atom der Carbonylgruppe an.

Auf Grund der Untersuchungen von BROWN und HAMMICK⁴⁵ wird die Decarboxylierungsgeschwindigkeit von Chinolin-2-carbonsäure durch Chinolin-hydrochlorid-Zugabe zur Chinolin-Lösung erhöht. Dabei wächst allerdings die Geschwindigkeit der Reaktion nicht linear mit der Hydrochlorid-Konzentration, sondern mit bei größer werdender Konzentration abnehmender Steigung. Das Methyl-Betain der Chinolin-2-carbonsäure wird unter sonst gleichen Bedingungen 60 mal so schnell decarboxyliert wie die freie Säure. Das Natriumsalz der Säure in Äthylenglykol-Lösung zersetzt sich selbst bei 184° nicht merklich.

Für den Mechanismus kann man aus diesen Beobachtungen folgern, daß die Reaktion nicht durch Spaltung von ArCOOH in $\text{Ar}^{(-)}$ und COOH^+ zustande kommen kann, denn diese müßte noch langsamer ablaufen als die Spaltung von ArCOO^- in $\text{Ar}^{(-)}$ und CO_2 , die auf Grund des Experimentes hier schon unmeßbar langsam ist. Die hohe Decarboxylierungsgeschwindigkeit des Betains begründet die Annahme, daß die Decarboxylierung der Säure über das tautomere Zwitterion als reaktionsfähige Zwischenstufe verläuft⁴⁵. Das Zwitterion muß deshalb viel leichter spaltbar sein, weil in ihm die Car-

⁴³ H. H. JAFFÉ, *J. Chem. Physics* 20 (1952) 1554. *J. Amer. Chem. Soc.* 77 (1955) 4445.

⁴⁴ P. DYSON und D. L. HAMMICK, *J. Chem. Soc.* 1937, 1724. M. R. F. ASHWORTH, R. P. DAFFERN und D. L. HAMMICK, *J. Chem. Soc.* 1939, 809. B. R. BROWN und D. L. HAMMICK, *J. Chem. Soc.* 1949, 173.

⁴⁵ B. R. BROWN und D. L. HAMMICK, *J. Chem. Soc.* 1949, 659.

⁴⁰ F. H. VERHOEK, *J. Amer. Chem. Soc.* 61 (1939) 186. D. TRIVICH und F. H. VERHOEK, *J. Amer. Chem. Soc.* 65 (1943) 1919.

⁴¹ P. RIESZ und J. BIGELEISEN, *J. Amer. Chem. Soc.* 81 (1959) 6187.

⁴² R. E. GLICK, *Chem. & Ind.* 1955, 716.

boxylgruppe bereits ionisiert ist und weil außerdem das protonierte (ebenso wie das quaternisierte) N-Atom viel stärker aktivierend wirkt. Das Anwachsen der Reaktionsgeschwindigkeit bei Erhöhung der H^+ -Konzentration der Lösung durch Chinolin-hydrochlorid-Zugabe befindet sich damit in Einklang.

Es ist noch die Möglichkeit zu diskutieren, daß eine Form der Chinolin-2-carbonsäure mit einer H-Brücke von der COOH-Gruppe zum N-Atom die reaktionsfähige Zwischenstufe darstellen könnte. Eine solche H-Brücke müßte jedoch gewinkelte Struktur besitzen und kann daher nicht stabil sein. Zudem verläuft die Decarboxylierung von Picolinsäure in der Lösung eines Phenols, in der eine intermolekulare H-Brücke zum N-Atom möglich sein sollte, eher langsamer als in Gegenwart anderer Lösungsmittel⁴⁶. Danach kommt also die H-Brücken-Form als Zwischenstufe kaum in Frage.

Interessanterweise wird 3-Methylpicolinsäure etwa 5- bis 7mal so schnell decarboxyliert wie die anderen Methylpicolinsäuren⁴⁶. Anscheinend tritt auch hier sterische Entspannung bei der Bildung des Übergangszustandes ein.

Nach dem S_E1 -Mechanismus werden ferner auch die Thiazolcarbonsäuren decarboxyliert³⁹.

2. Reaktionen von Carbonsäuren mit Elektronendonorguppen

Die Vermutung ist naheliegend, daß die Decarboxylierung aromatischer Carbonsäuren mit Elektronendonorguppen dadurch zustande kommt, daß ein Proton das C-Atom angreift, das die COOH- oder COO-Gruppe trägt. Auf die Möglichkeit dieses S_E2 -Mechanismus haben SCHENKEL und SCHENKEL-RUDIN³⁹ erstmals hingewiesen. Sie erwähnen die Zersetzung der Anthracen-9-carbonsäure als Beispiel, wo die hohe Elektronendichte am C-Atom in *meso*-Stellung die Anlagerung des Protons begünstigt.

Nach den Messungen von SCHUBERT und Mitarbeitern⁴⁷ steigt die Decarboxylierungsgeschwindigkeit der 2,4,6-Trialkylbenzoesäuren und der 2,4,6-Trimethoxybenzoesäure in Schwefelsäure-Wasser-Mischungen mit wachsender Schwefelsäurekonzentration. Jedoch wird im Fall der Trialkylbenzoesäuren bei einem Gehalt von 85% H_2SO_4 ein Maximum erreicht, und bei noch höheren Gehalten sinkt die Geschwindigkeitskonstante erster Ordnung wieder. Mit Hilfe von spektrophotometrischen Messungen läßt sich zeigen, daß in den übersauren Lösungen aus der organischen Säure die Ionen $ArCOOH_2^+$ und schließlich $ArCO^+$ gebildet werden, – wenn es auch nicht möglich ist, allzu genaue Gleichgewichtskonstanten (unter Anwendung der H_0 -Skala) zu bestimmen. Das Absinken von k_1 bei hohen H_2SO_4 -Gehalten ist wenigstens zum Teil auf die Bildung der nichtdecarboxylierbaren Ionen $ArCO^+$ zurückzuführen. Bei der Mesitoesäure sind die kinetischen Daten mit Gleichung (11) besser verträglich als mit Gleichung (12):

$$v = k_{H_2SO_4} [ArCOOH] [H_2SO_4] (+ k_H [ArCOOH] [H_3O^+]). \quad (11)$$

$$v = k_1' [ArCOOH_2^+] = k_2' [ArCOOH] \cdot (H^+). \quad (12)$$

(Die Wasserstoffionenaktivität wird mit Hilfe der H_0 -Funktion gemessen.)

Anscheinend muß also einem bimolekularen Mechanismus der Vorzug gegeben werden, in dem die H^+ -Übertragung von der Säure H_2SO_4 oder H_3O^+ auf das C-Atom in 1-Stellung von $ArCOOH$ im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt stattfindet, – und nicht einem unimolekularen Mechanismus mit dem Zerfall von $ArCOOH_2^+$ bzw. der tautomeren Form $Ar \begin{matrix} H^+ \\ \diagdown \\ COOH \end{matrix}$ als langsamem Schritt. Andererseits tritt aber bei der Decarboxylierung von in der COOH-Gruppe markierter Mesitoesäure ein kinetischer C-Isotopeneffekt auf⁴⁸ ($k_{12}/k_{13} = 1,037$ in 86prozentiger H_2SO_4 bei 61°), der dafür spricht, daß die C-C-Bindungsspaltung im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt vollzogen wird, – oder daß vielleicht beide Stufen der Reaktion die Gesamtgeschwindigkeit beeinflussen.

Die Substitution der 4-Methylgruppe der Mesitoesäure durch Äthyl oder Isopropyl ändert die Decarboxylierungsgeschwindigkeit nicht wesentlich. 2,4,6-Triisopropylbenzoesäure wird jedoch viel schneller decarboxyliert als Mesitoesäure, was wiederum auf Erleichterung der starken sterischen Spannung der Triisopropylverbindung bei Bildung des Übergangszustandes zurückzuführen ist. 2,4,6-Trimethoxybenzoesäure⁴⁷ reagiert viel schneller als Mesitoesäure, weil die Methoxygruppen eine höhere Elektronendonorkwirkung ausüben als die Methylgruppen. Ferner wird die Decarboxylierungsgeschwindigkeit von in 3-Stellung substituierten Mesitoesäuren⁴⁹ in 82prozentiger Phosphorsäure durch Elektronendonorguppen (Alkyl) erhöht und durch Elektronenakzeptorguppen (*m*-Hydroxyl) erniedrigt. (Die OH-Gruppe wirkt von der *meta*-Stellung aus als Elektronenakzeptor, jedoch durch ihren mesomeren Effekt von der *para*-Stellung aus als Elektronendonor.)

BROWN, HAMMICK und SCHOLEFIELD⁵⁰ haben die Decarboxylierungskinetik von Salicylsäure, 2,4-Dihydroxybenzoesäure und 2,4,6-Trihydroxybenzoesäure in Lösung von geschmolzenem Resorcin im Bereich von 110° bis 240° studiert. Die Umsetzungen folgen dem Zeitgesetz für eine Reaktion erster Ordnung. Die Geschwindigkeitskonstanten steigen stark mit zunehmender Zahl der OH-Gruppen in den *ortho*- und *para*-Stellungen, während gleichzeitig die Aktivierungsenergien abnehmen. Diese Beobachtungen weisen wiederum auf die Begünstigung der Reaktion durch Elektronendonorsubstituenten hin und sprechen daher für den S_E2 -Mechanismus. Dabei muß das angreifende Proton ursprünglich von der Carboxylgruppe abgespalten worden sein.

Viel klarere Verhältnisse findet man in rein wässrigen Lösungen, da dort die Lage des Ionisationsgleich-

⁴⁶ N. H. CANTWELL und E. V. BROWN, *J. Amer. Chem. Soc.* 74 (1952) 5967, 75 (1953) 4466.

⁴⁷ W. M. SCHUBERT, *J. Amer. Chem. Soc.* 71 (1949) 2639. W. M. SCHUBERT, J. DONAHUE und J. D. GARDNER, *J. Amer. Chem. Soc.* 76 (1954) 9. W. M. SCHUBERT, R. E. ZAHLER und J. ROBINS, *J. Amer. Chem. Soc.* 77 (1955) 2293.

⁴⁸ A. A. BOTHNER-BY und J. BIGEISEN, *J. Chem. Physics* 19 (1951) 755. W. H. STEVENS, J. M. PEPPER und M. LOUNSBURY, *J. Chem. Physics* 20 (1952) 192.

⁴⁹ F. M. BERINGER und S. SANDS, *J. Amer. Chem. Soc.* 75 (1953) 3319.

⁵⁰ B. R. BROWN, D. L. HAMMICK und A. J. B. SCHOLEFIELD, *J. Chem. Soc.* 1950, 778.

gewichtetes der Carboxylgruppe gut bestimmbar ist. 2,4,6-Trihydroxybenzoesäure in stark verdünnter Lösung (10^{-4} M, spektrophotometrische Verfolgung der Reaktion) wird bei konstantem pH in einer Reaktion Pseudoeiner-Ordnung decarboxyliert^{51, 52}. In wässriger HClO_4 -Lösung wächst k_1 mit steigender Konzentration der starken Säure, um sich schließlich einer oberen Grenze anzunähern. In einer sehr gründlichen Arbeit haben SCHUBERT und GARDNER⁵¹ bei jeder kinetischen Meßreihe aus dem Anfangsspektrum im UV (zur Zeit $t = 0$) den Dissoziationsgrad α_A der 2,4,6-Trihydroxybenzoesäure bestimmt. Es hat sich dabei gezeigt, daß ein linearer Zusammenhang zwischen k_1 und α_{HA} , dem nicht ionisierten Anteil der organischen Säure, besteht:

$$k_1 = k_{HA} \cdot \alpha_{HA} \quad (13)$$

$$\alpha_{HA} = 1 - \alpha_A = [\text{ArCOOH}] / ([\text{ArCOOH}] + [\text{ArCOO}^-]) \quad (14)$$

Diese Beziehung gilt im ganzen Bereich von 0,14% bis 38% Perchlorsäure in Wasser. Die Reaktionsgeschwindigkeitsgleichung lautet also:

$$v = k_{HA} [\text{ArCOOH}] = k_H^A [\text{ArCOO}^-] [\text{H}_3\text{O}^+] \quad (15)$$

Allein auf Grund dieser Gleichung kann zwischen einem unimolekularen Zerfall von ArCOOH und einer bimolekularen Reaktion von ArCOO^- mit H_3O^+ nicht entschieden werden, da man ja $[\text{ArCOOH}]$ mit Hilfe des Massenwirkungsgesetzes durch $[\text{ArCOO}^-] [\text{H}_3\text{O}^+] / K_1$ substituieren kann. Dabei ist:

$$k_H^A = k_{HA} / K_1 \quad (16)$$

In einer weiteren Gruppe von Arbeiten⁵³⁻⁵⁵ wird über die Decarboxylierungskinetik substituierter Salicylsäuren in verdünnten wässrigen Salzsäurelösungen (10^{-3} N – $2 \cdot 10^{-2}$ N) bei der konstanten Ionenstärke 0,1 N (KCl) berichtet. Aus den bei gleicher Temperatur und Ionenstärke bestimmten Konzentrations-Aciditätskonstanten der betreffenden organischen Säuren lassen

⁵¹ W. M. SCHUBERT und J. D. GARDNER, *J. Amer. Chem. Soc.* 75 (1953) 1401.

⁵² B. R. BROWN, W. W. ELLIOT und D. L. HAMMICK, *J. Chem. Soc.* 1951, 1384.

⁵³ A. V. WILLI und J. F. STOCKER, *Helv. Chim. Acta* 37 (1954) 1113.

⁵⁴ A. V. WILLI, *Helv. Chim. Acta* 40 (1957) 1053, 43 (1960) 644; *Trans. Faraday Soc.* 55 (1959) 433.

⁵⁵ A. V. WILLI, *Z. Naturforsch.* 13a (1958) 997.

sich für jede H_3O^+ -Konzentration die α_{HA} -Werte berechnen. In Übereinstimmung mit Gleichung (15) ergibt sich auch aus den experimentellen Daten dieser Arbeiten die Beziehung:

$$k_1 = k_{HA} / (1 + K_1 / [\text{H}_3\text{O}^+]) = k_{HA} \alpha_{HA} \quad (13a)$$

Tabelle 5 enthält die Resultate für Geschwindigkeitskonstanten und Arrhenius-Parameter der Decarboxylierung der untersuchten Säuren. Die k_H^A -Werte bei 50° der in 4-Stellung substituierten Salicylsäuren folgen der Hammett-Beziehung mit $\rho = -4,38$ (Anwendung der σ^+ -Werte).

Bei Ablauf der Decarboxylierung in Pufferlösungen (konstanter Ionenstärke) hat man für 2,4,6-Trihydroxybenzoesäure⁵², 4-Aminosalicylsäure⁵⁴ und 2-Hydroxynaphthoesäure-1⁵⁴ allgemeine Säurekatalyse durch substituierte Anilinium- oder Pyridinium-Ionen oder durch undissoziierte Essigsäure beobachtet:

$$v = k_H^A [\text{ArCOO}^-] [\text{H}_3\text{O}^+] + k_{BH}^A [\text{ArCOO}^-] [\text{BH}^+] \quad (17)$$

Es bestehen lineare Zusammenhänge zwischen $\log k_{BH}^A$ und den pK -Werten der betreffenden allgemeinen Säuren (Brönsted-Regel). Bei der graphischen Darstellung erhält man eine Gerade für die substituierten Anilinium-Ionen und eine andere Gerade für die substituierten Pyridinium-Ionen. Auch der Punkt für 2-Picolinium-Ion liegt auf der Geraden. Der Punkt für 2,6-Lutidinium-Ion befindet sich 0,25 Einheiten unterhalb der Geraden⁵⁴. Die α -ständigen Methylgruppen des Katalysators erzeugen offenbar nur sehr wenig sterische Spannung im Übergangszustand der Reaktion.

Wichtig zur Beurteilung des Mechanismus ist der kinetische Lösungsmittelisotopeneffekt auf die H_3O^+ -katalysierte Reaktion. In D_2O -Lösung verläuft die Decarboxylierung von 2,4-Dihydroxybenzoesäure viel langsamer als in H_2O -Lösung⁵⁵:

$$(k_{HA})_{\text{H}_2\text{O}} / (k_{DA})_{\text{D}_2\text{O}} = 6,3 \text{ (bei } 50^\circ \text{)}.$$

Da die organische Säure bei 50° in H_2O 3,6 mal so stark ist wie in D_2O , kann man vom obigen Resultat den Faktor 3,6 abspalten und erhält dann für den Isotopeneffekt auf die säurekatalytische Konstante:

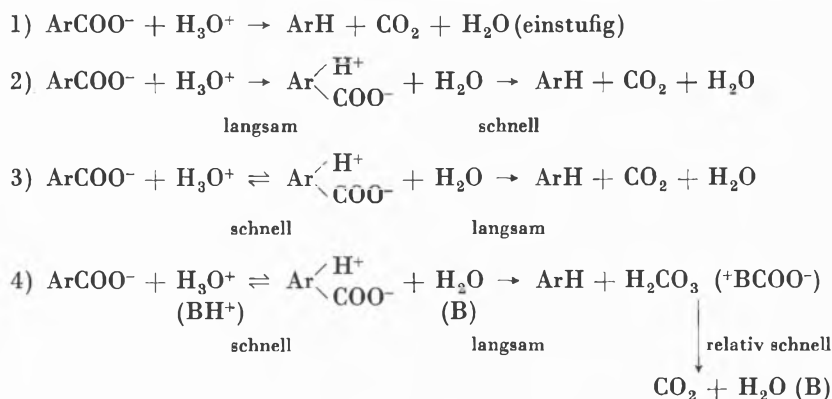
$$k_H^A / k_D^A = 1,76.$$

Tabelle 5: Decarboxylierung substituierter Salicylsäuren⁵⁴

Verbindung	$k_{HA} (50^\circ)$ [s ⁻¹]	$k_H^A (50^\circ)$ [s ⁻¹ mol ⁻¹ l]	log A	E_a
			(bezogen auf k_H^A)	
4-Methylsalicylsäure	$1,00 \cdot 10^{-8}$	$8,9 \cdot 10^{-6}$	15,28	30,0 kcal
4-Methoxysalicylsäure	$9,07 \cdot 10^{-7}$	$9,3 \cdot 10^{-4}$	14,00	25,2 kcal
2,4-Dihydroxybenzoesäure	$1,53 \cdot 10^{-6}$	$1,97 \cdot 10^{-3}$	13,06	23,3 kcal
4-Aminosalicylsäure	$1,30 \cdot 10^{-4}$	$4,30 \cdot 10^{-1}$	13,22	20,05 kcal
2,4,6-Trihydroxybenzoesäure ⁵¹	$2,22 \cdot 10^{-3}$			
2-Hydroxynaphthoesäure-1	$1,53 \cdot 10^{-4}$	$1,29 \cdot 10^{-1}$	12,79	20,25 kcal
2-Hydroxynaphthoesäure-3	$< 10^{-6}$	$< 10^{-5}$		

Zu Beginn der Diskussion des Mechanismus stellt sich die Frage, ob die hohe Reaktionsfähigkeit der Salicylsäuren etwa darauf zurückzuführen ist, daß die *ortho*-ständige Hydroxylgruppe im Übergangszustand irgendeine besondere Rolle spielt. Diese Frage kann negativ beantwortet werden, da 4-Aminobenzoesäure⁵⁶ sogar etwas schneller decarboxyliert wird als 4-Methoxysalicylsäure (Vergleich von k_H^A , siehe unten). Der mesomere Elektronendonator-Effekt von *o*-OH reicht also aus zur Erklärung der verhältnismäßig leichten Decarboxylierbarkeit der Salicylsäuren. Allerdings muß man noch die Tatsache berücksichtigen, daß infolge der H-Brücke von der OH- zur COO-Gruppe die Salicylsäuren viel stärkere Säuren sind als z. B. die entsprechenden *o*-Methoxybenzoesäuren. Das wirkt sich zwar nicht auf k_H^A , wohl aber auf k_{HA} ($= k_H^A \cdot K_1$) und damit auf die direkt beobachtete Geschwindigkeitskonstante k_1 aus.

Sowohl der k_{HA} -Wert als auch der k_H^A -Wert liegt um so höher, je stärker die Elektronendonorfähigkeit des 4-Substituenten ist. Folglich muß im Übergangszustand die Bildung der neuen Bindung zum angreifenden H⁺ größere Bedeutung haben als die Lockerung der alten Bindung zu COOH bzw. COO⁻. Die unimolekulare Spaltung von ArCOOH kommt also als Mechanismus nicht in Frage. Dann bleiben die folgenden vier Möglichkeiten übrig:



Die Zwischenstufe $\text{Ar} \begin{array}{l} \text{H}^+ \\ \diagdown \\ \text{COO}^- \end{array}$ soll hier die Struktur eines σ -Komplexes besitzen.

Der Mechanismus 3 mit dem vorgelagerten Gleichgewicht scheidet aus wegen der beobachteten allgemeinen Säurekatalyse. Die Konzentration der Zwischenstufe im Gleichgewicht wäre ja bereits durch den pH-Wert der Pufferlösung bestimmt und könnte gar nicht mehr von der Pufferkonzentration abhängig sein, sofern nur pH und Ionenstärke konstant blieben.

Im Mechanismus 4 soll der Angriff von H₂O auf das Carboxylat-C-Atom der Zwischenstufe den geschwindig-

keitsbestimmenden Schritt bilden. Bei der durch eine allgemeine Säure katalysierten Reaktion müßte dann ein nucleophiler Angriff der konjugierten Base auf das Carboxylat-C-Atom stattfinden⁵⁷. Ein solcher Mechanismus sieht nicht sehr wahrscheinlich aus, jedoch hat man bei der Esterhydrolyse von Phenylacetat eine nucleophile Katalyse unter Angriff der Base auf das Carboxylat-C-Atom des Esters beobachtet⁵⁸. Dabei entsteht die acylierte Base als zweite Zwischenstufe. Man geht daher am sichersten, wenn man hier Mechanismus 4 auf Grund experimenteller Tatsachen ausschließen kann.

Nach den Messungen von H. C. BROWN und Mitarbeitern⁵⁹ enthalten die Verbindungen von BF₃ mit 2-Picolin und mit 2,6-Lutidin sterische Spannung im Betrag von mehreren kcal. Wenn man nun in BF₃ das B-Atom durch ein C-Atom und zwei F-Atome durch O-Atome sowie das dritte F-Atom durch den (protonisierten) aromatischen Rest ersetzen könnte, dann müßten die entsprechenden Verbindungen mit 2-Picolin und mit 2,6-Lutidin, wenn sie existenzfähig wären, mindestens ebenso viel sterische Spannung enthalten. Ein Teil davon sollte sich bereits in den Übergangszuständen des Angriffs der Base auf das C-Atom bemerkbar machen und die betreffenden Reaktionen um Zehnerpotenzen verlangsamen.

Tatsächlich aber macht sich im experimentellen k_{BH}^A -Wert für die allgemeine Katalyse in 2,6-Lutidin-Puffern nur sehr wenig sterische Spannung bemerkbar. Bei der allgemeinen Katalyse in 2-Picolin-Puffern scheint sterische Spannung sogar völlig abwesend zu sein. Folglich kann Mechanismus 4 nicht zutreffen.

Die beobachtete allgemeine Säurekatalyse muß also wirklich auf eine geschwindigkeitsbestimmende Protonenübertragung zurückzuführen sein (Mechanismus 1

⁵⁷ Diese Möglichkeit ist zum ersten Male von SCHENKEL und SCHENKEL-RUDIN (Ref.³⁹) diskutiert worden.

⁵⁸ M. L. BENDER und B. W. TURNQUEST, *J. Amer. Chem. Soc.* 79 (1957) 1656. M. L. BENDER, *Chem. Rev.* 60 (1960) 53.

⁵⁹ H. C. BROWN, D. GINTIS und L. DOMASH, *J. Amer. Chem. Soc.* 78 (1956) 5390.

⁵⁶ A. V. WILLI, *Z. physik. Chem.*, Neue Folge (im Druck).

oder 2)*. Zu der gleichen Schlußfolgerung führt der kinetische Isotopeneffekt auf die säurekatalytische Konstante. Der Fall: $k_H^A/k_D^A > 1$ ist auf andere Weise nicht zu deuten. Bei einem vorgelagerten Protonenanlagegleichgewicht (Mechanismus 3 oder 4) müßte $k_H^A/k_A^D < 1$ sein, weil dann unter sonst gleichen Bedingungen in D₂O-Lösung die Konzentration der reagierenden Zwischenstufe höher wäre, da gewöhnlich in D₂O alle Säuren schwächer dissoziiert sind.

Man hat somit nur noch die Wahl zwischen den Mechanismen 1 und 2. Mechanismus 2 ist der wahrscheinlichere, denn in allen Fällen, wo bisher bei aromatischen elektrophilen Substitutionen eine experimentelle Entscheidung dieser Frage möglich war, hat man tatsächlich kinetische Evidenz für das Auftreten einer Zwischenstufe gefunden⁶⁰.

Die viel höhere Decarboxylierungsgeschwindigkeit von 2-Hydroxynaphthoesäure-1⁵⁴ im Vergleich zu 2-Hydroxynaphthoesäure-3 steht im Einklang mit einem Übergangszustand, der einer σ -Komplex-Zwischenstufe ähnelt, in dem die COO⁻-Gruppe unter Erleichterung der sterischen Spannung aus der Ringebeine herausgetreten ist.

Wenn im zweistufigen Mechanismus die Bildung des σ -Komplexes den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt darstellt, dann kann bei Markierung der Carboxylgruppe kein kinetischer C-Isotopeneffekt auftreten. Die Abwesenheit eines solchen ist bisher nur bei der Decarboxylierung von *o*-Aminobenzoessäure⁶¹ festgestellt worden.

Die Geschwindigkeiten der Decarboxylierung von *ortho*- und *para*-Aminobenzoessäure in ungepufferter wässriger Lösung liegen in der gleichen Größenordnung⁶². Aus dem Gang der Reaktionsgeschwindigkeit der *p*-Aminobenzoessäure mit dem pH-Wert der Lösung (bei konstanter Ionenstärke) ergibt sich die Geschwindigkeitsgleichung⁵⁶:

$$v = k_{H_2A} [H_2A^+] + k_{HA} [HA] = k_H^{HA} [HA] [H_3O^+] + k_H^A [A^-] [H_3O^+] \quad (18)$$

Bei 70° ist k_H^A etwas größer als der entsprechende Wert für 4-Methoxysalicylsäure. Die Arrhenius-Parameter

* Die Abhängigkeit von k_1 von der Pufferkonzentration war in allen durchgeführten Experimenten gut innerhalb der Fehlergrenzen linear, und es traten auch nicht bei den höchsten Pufferkonzentrationen irgendwelche Anzeichen für eine Abkrümmung der Geraden in Erscheinung. Daraus ist zu schließen, daß die Protonenübertragung wirklich praktisch allein geschwindigkeitsbestimmend ist. Im Fall des zweistufigen Mechanismus muß also die basenkatalytische Rückreaktion von der Zwischenstufe aus viel langsamer ablaufen als die unkatalysierte Vorwärtsreaktion des zweiten Schrittes. (Der Autor dankt Herrn Professor Dr. H. SCHMID, Zürich, für die Anregung, auch hier auf die Frage der partiellen oder totalen Geschwindigkeitsbestimmung einzugehen.)

⁶⁰ W. M. SCHUBERT und P. C. MYHRE, *J. Amer. Chem. Soc.* 80 (1958) 1755. Dort weitere Referenzen.

⁶¹ W. H. STEVENS, J. M. PEPPER und M. LOUNSBURY, *Canad. J. Chem.* 30 (1952) 529.

⁶² L. McMASTER und R. L. SHRINER, *J. Amer. Chem. Soc.* 45 (1923) 751.

für k_H^A betragen: $\log A = 12,5$ und $E_a = 22,8$ kcal, sie liegen also im gleichen Bereich wie die Daten für die substituierten Salicylsäuren (Tabelle 5). Man darf wohl annehmen, daß in dieser Teilreaktion auch der gleiche Mechanismus wirksam ist wie bei den Salicylsäuren.

Die Arrhenius-Parameter für k_H^{HA} betragen: $\log A = 10,3$ und $E_a = 21,7$ kcal. Der gefundene kinetische Lösungsmittelisotopeneffekt⁵⁶ auf die Reaktion zwischen ArCOOH und H₃O⁺ ($k_H^{HA}/k_D^{HA} = 1,7$) ist ebenfalls nur mit einer geschwindigkeitsbestimmenden H⁺-Übertragung vereinbar. Diese zusätzliche Reaktion zwischen ArCOOH und H₃O⁺ spielt bei der Decarboxylierung der Salicylsäuren kaum eine Rolle, nur im Fall der 4-Aminosalicylsäure⁵³ sind schwache Anzeichen für sie vorhanden. Warum diese Reaktion gerade bei der *p*-Aminobenzoessäure so bedeutend ist, dafür kann hier keine Erklärung gegeben werden.

Nach allen diesen Ergebnissen ist eine aromatische Säure um so leichter über den S_E2-Mechanismus decarboxylierbar, je mehr die Geschwindigkeit der H⁺-Anlagerung durch Elektronendonorsubstituenten erhöht wird. Andererseits muß eine starke Aktivierung auch die Abspaltung der COO⁻-Gruppe erschweren. Das kann sich aber nicht auf die Bruttogeschwindigkeit auswirken, solange die erste Stufe geschwindigkeitsbestimmend bleibt. Dafür sollte aber bei der Decarboxylierung besonders stark aktivierter Verbindungen die Konzentration der Zwischenstufe im stationären Zustand ziemlich hoch liegen.

Über 2,4,6-Triaminobenzoessäure wird bezeichnenderweise in der Literatur fast gar nichts berichtet. Diese Säure muß ja auch sehr wenig stabil sein. 2,6-Diaminobenzoessäure⁶³ läßt sich gewinnen durch Reduktion der Nitroverbindung in absolutem Methanol (H₂, Raney-Nickel). Wenn etwas Wasser in die Lösung hineinkommt, dann tritt sofort Verfärbung und schließlich Zersetzung unter CO₂-Abspaltung ein.

3. Decarbonylierung von Aldehyden und Ketonen

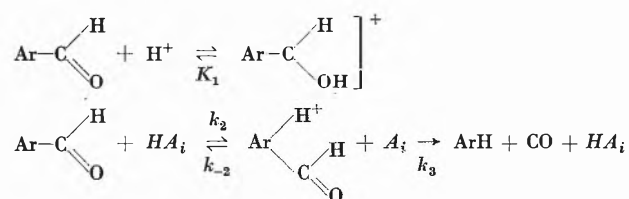
Zur Kinetik der Abspaltung der funktionellen Gruppe von aromatischen Aldehyden und Ketonen bei Erwärmen mit starker Säure liegen Resultate von SCHUBERT und Mitarbeitern^{60, 64, 65} vor. 2,4,6-Trialkylbenzaldehyde in H₂SO₄-H₂O-Mischungen werden bei 80° in die entsprechenden Trialkylbenzole und CO zerlegt. Auf Grund UV-spektrophotometrischer Messungen bildet der Aldehyd in der übersauren Lösung zunächst seine konjugierte Säure. Die Geschwindigkeitskonstante erster Ordnung für die Decarbonylierung steigt anfänglich mit wachsender H₂SO₄-Konzentration, um bei hohen Kon-

⁶³ C. M. MOSER und T. GOMPF, *J. Org. Chem.* 15 (1950) 583.

⁶⁴ W. M. SCHUBERT und R. E. ZÄHLER, *J. Amer. Chem. Soc.* 76 (1954) 1. W. M. SCHUBERT und H. BURKETT, *J. Amer. Chem. Soc.* 78 (1956) 64. H. BURKETT, W. M. SCHUBERT, F. SCHULTZ, R. B. MURPHY und R. TALBOTT, *J. Amer. Chem. Soc.* 81 (1959) 3923.

⁶⁵ W. M. SCHUBERT und H. K. LATOURETTE, *J. Amer. Chem. Soc.* 74 (1952) 1829.

zentrationen wieder abzufallen. Die unimolekulare Zersetzung der konjugierten Säure ArCHOH^+ bzw. deren tautomerer Form kann daher nicht der richtige Mechanismus sein. SCHUBERT hat den folgenden Mechanismus aufgestellt:



Dessen experimentelle Begründung liefert ein Musterbeispiel für die Anwendung von Isotopeneffekten zur Entwirrung komplizierter Reaktionsmechanismen. Es werden sowohl die Reaktionsgeschwindigkeiten von ArCHO und ArCDO als auch die Reaktionsgeschwindigkeiten von ArCHO in $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ und in $\text{D}_2\text{SO}_4\text{-D}_2\text{O}$ miteinander verglichen. Für Mesitaldehyd beträgt $k_{\text{ArCHO}}/k_{\text{ArCDO}} = 2,8$ in 85- bis 96prozentiger H_2SO_4 und sinkt auf 1,8 beim Übergang zu 100prozentiger H_2SO_4 . Im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt (oder in einem die Bruttogeschwindigkeit mitbestimmendem Schritt) muß also eine Abspaltung des aldehydischen H-Atoms – vermutlich als Proton – stattfinden. Im Bereich bis zu 70prozentiger H_2SO_4 (D_2SO_4) ist $k_{\text{H}_2\text{SO}_4}/k_{\text{D}_2\text{SO}_4} < 1$, denn dort sind ArCHOH^+ und ArCHOD^+ noch nicht vollständig gebildet, und bei gleicher Säurekonzentration sind jeweils mehr ArCHOD^+ und $\text{Ar} \begin{array}{l} \text{D}^+ \\ \diagup \\ \text{CHO} \end{array}$ vorhanden als ArCHOH^+ und $\text{Ar} \begin{array}{l} \text{H}^+ \\ \diagup \\ \text{CHO} \end{array}$. Der letzte Schritt der Reaktion unterliegt keinem primären Lösungsmittelisotopeneffekt. Im Bereich von 80- bis 100prozentiger H_2SO_4 (D_2SO_4) steigt $k_{\text{H}_2\text{SO}_4}/k_{\text{D}_2\text{SO}_4}$ von 1 auf 2,4. Offenbar übt hier Stufe 2 auch einen Einfluß auf die Bruttogeschwindigkeit aus. Das kann nur dadurch verursacht sein, daß $v_{-2} = \sum k_{-2i} [A_i]$ und $v_3 = \sum k_{3i} [A_i]$ in die gleiche Größenordnung gelangt sind. Bei kleineren H_2SO_4 -Konzentrationen muß dagegen $v_{-2} \gg v_3$ sein, da dort Stufe 3 allein geschwindigkeitsbestimmend ist.

In jenem Bereich wird die Protonenablösung der Stufen –2 und 3 hauptsächlich durch die Base H_2O vollzogen, bei geringen H_2O -Gehalten (d. h. bei hohen H_2SO_4 -Konzentrationen) übernimmt dagegen in steigendem Maße das Ion HSO_4^- die Rolle der Base A_i . Offenbar verläuft unter der Einwirkung von H_2O die Ablösung des σ -Komplex-Protons schneller als die Ablösung des aldehydischen Protons. Das größere Bisulfat-Ion muß dagegen beim Angriff auf das σ -Komplex-Proton mehr sterische Hinderung überwinden als beim Angriff auf das aldehydische Proton. Dadurch wird Stufe –2 stärker verlangsamt als Stufe 3, und die Teilgeschwindigkeiten v_{-2} und v_3 werden einander ähnlich.

Noch mehr sterische Hinderung sollte bei der Decarboxylierung von 2,4,6-Triisopropylbenzaldehyd vorhanden sein. Auf Grund der beobachteten Isotopen-

effekte ist dort bei hohen H_2SO_4 -Gehalten Stufe 2 nahezu allein geschwindigkeitsbestimmend, da anscheinend das Bisulfat-Ion kaum noch mit dem σ -Komplex-Proton reagieren kann.

Bei der Spaltung von 2,4,6-Trimethoxybenzaldehyd in $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ entsteht nicht Kohlenmonoxid, sondern Ameisensäure. Vermutlich greift in der Stufe 3 dieser Reaktion die Base H_2O nicht das aldehydische Proton, sondern das Carbonyl-C-Atom an. Die kinetischen Isotopeneffekte in dieser Reaktion sind bisher noch nicht untersucht worden.

Für die Deacylierungsreaktionen⁶⁵ von 2,6-Dimethylacetophenon und von Acetomesitylen in 70- bis 96prozentiger H_2SO_4 (Anwendung der H_0 -Funktion) bei 40° gilt die Geschwindigkeitsgleichung:

$$v = k [\text{ArCOCH}_3] \cdot (\text{H}^+).$$

Acetomesitylen reagiert schneller als 2,6-Dimethylacetophenon. Hier kann bei Änderung der H_2SO_4 -Konzentration kein Wechsel des Mechanismus eintreten. Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt muß bei allen H_2SO_4 -Gehalten entweder die Bildung des σ -Komplexes oder (wahrscheinlicher) dessen Zerfall in ArH und CH_3CO^+ sein.

E. Denitrierung, Desulfonierung und Dehalogenierung

Wie aus den experimentellen Untersuchungen an Decarboxylierungsreaktionen hervorgeht, wird in vielen Fällen von der Zwischenstufe $\text{Ar} \begin{array}{l} \text{H}^+ \\ \diagup \\ \text{COO}^- \end{array} \text{CO}_2$ schneller abgespalten als H^+ . Die Decarboxylierung tritt deshalb so leicht ein, weil dabei die stabile Verbindung CO_2 entsteht. In einer Dealkylierungsreaktion müßte dagegen von der Zwischenstufe $\text{Ar} \begin{array}{l} \text{H}^+ \\ \diagup \\ \text{R} \end{array}$ ein unstabiles Carboonium-Ion R^+ mit einem Elektronensextett losgelöst werden, wobei viel mehr Energie zuzuführen wäre.

Die Nitrogruppe besitzt zwar das gleiche Elektronensystem wie die Carboxylatgruppe, doch fehlt ihr die negative Gesamtladung. Folglich kann im H^+ -Anlagerungsschritt kein beschleunigender Feldeffekt wirksam sein. Dieser Teilschritt muß daher um mehrere Zehnerpotenzen langsamer ablaufen, jedoch nicht viel langsamer als z. B. der Angriff von H^+ auf die neutrale Molekel ArCOOH . Viel bedeutender ist der Einfluß der höheren Elektronegativität (nach PAULING) des N-Atoms im Vergleich zum C-Atom. Die an ein C-Atom gebundene Nitrogruppe hat kaum noch die Fähigkeit, sich als positives Nitronium-Ion NO_2^+ wieder abzulösen. Aromatische Substitutionen von NO_2 durch H sind auch unseres Wissens nie beobachtet worden. Andererseits kennt man Beispiele für die Abspaltung von Nitrogruppen als Nitrit-Ionen NO_2^- bei nucleophilen aromatischen Substitutionen. Nur an N-Atome (oder O-Atome) gebundene Nitrogruppen werden unter der Einwirkung starker Säuren als Nitronium-Ionen losgelöst (Spaltung von Methylnitroguanidin⁶⁶).

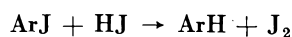
Da S und C die gleiche Elektronegativität besitzen, sollten Desulfonierungen unter Abspaltung von SO_3 von

⁶⁶ M. L. HARDY-KLEIN, *J. Chem. Soc.* 1957, 70.

einer Zwischenstufe $\text{Ar} \begin{matrix} \text{H}^+ \\ \text{SO}_3^- \end{matrix}$ nicht unmöglich sein. Tatsächlich sind Substitutionen der Sulfonsäuregruppe durch H bei Erhitzen in Gegenwart verdünnter starker Säuren schon sehr lange bekannt. Bei der Desulfonierung von *p*-Xylolsulfonsäure in wässriger Salzsäure bei 140° besteht ein linearer Zusammenhang zwischen $\log k$ und H_0 , der darauf hinweist, daß es sich auch hier wieder um eine S_E2 -Reaktion handelt⁶⁷.

Die stark elektronegativen Halogene zeigen im allgemeinen wenig Neigung, sich als positive Ionen von organischen Verbindungen abzulösen. Man muß also kaum damit rechnen, daß elektrophile Dehalogenierungen Reaktionen von Bedeutung sind, wobei allerdings die schwächer elektronegativen Halogene mit hohen Ordnungszahlen Ausnahmen bilden können.

Man hat experimentell gefunden, daß aromatische Jodverbindungen durch Einwirkung von Jodwasserstoffsäure dejodiert werden:



In wässriger Essigsäure steigt die Dejodierungsgeschwindigkeit von *p*-Jodphenol stark mit wachsender HJ-Konzentration. Elektronendonorsubstituenten beschleunigen die Reaktion, und zwar besonders stark von

⁶⁷ V. GOLD und D. P. N. SATCHELL, *J. Chem. Soc.* 1956, 1635.

der *ortho*- und der *para*-Stellung aus. Alle diese Beobachtungen deuten auf eine S_E2 -Reaktion hin, doch möglicherweise ist der nucleophile Angriff von J^- auf das aromatische J-Atom ebenso wesentlich für das Zustandekommen der Reaktion wie der elektrophile Angriff von H^+ auf das C-Atom in 1-Stellung⁶⁸.

Von einer Zwischenstufe $\text{Ar} \begin{matrix} \text{H} \\ \text{X} \end{matrix}^+$ wird also häufig H^+ langsamer als X^+ abgespalten, wenn $\text{X} = \text{CO}_2^-$ oder SO_3^- . Dagegen wird H^+ schneller als X^+ losgelöst, wenn $\text{X} = \text{NO}_2$, Cl oder Br. Demzufolge bildet bei der Carboxylierung und Sulfonierung in vielen Fällen der Zerfall der Zwischenstufe in ArX und H^+ den langsamen Schritt, während bei der Nitrierung, Chlorierung und Bromierung die Bildung der Zwischenstufe aus ArH und X^+ langsam und geschwindigkeitsbestimmend ist. Die experimentellen Feststellungen des Vorhandenseins von kinetischen H-Isotopeneffekten bei der Sulfonierung sowie der Abwesenheit von H-Isotopeneffekten bei der Nitrierung und der Bromierung^{3, 69} stimmen mit diesen Schlußfolgerungen vollkommen überein.

Der Autor möchte hier Herrn Prof. Dr. R. SIGNER für das Interesse an dieser Arbeit seinen Dank aussprechen.

⁶⁸ V. GOLD und M. WHITTAKER, *J. Chem. Soc.* 1951, 1184.

⁶⁹ JACK HINE, *op. cit.* Dort weitere Referenzen.