

Der angegebene Vorschlag für den Mechanismus der Aminolyse von (1b) weist noch einmal auf die Analogie zwischen

den Gruppierungen $\text{Cr}-\text{C} \begin{smallmatrix} \text{O} \\ \diagup \\ \text{R}' \end{smallmatrix}$ und $\text{O}-\text{C} \begin{smallmatrix} \text{O} \\ \diagup \\ \text{R}' \end{smallmatrix}$ hin^[8]. Die

wesentlich größere Reaktivität im ersten Fall spricht für eine geringere Mesomeriestabilisierung und stützt die schon früher^[3] geäußerte Vermutung, daß die π -Rückbindung $\text{Cr} \rightarrow \text{C}_{\text{Carben}}$ nur schwach ausgeprägt ist.

Eingegangen am 1. August 1968 [Z 856]

[*] Dipl.-Chem. B. Heckl, Doz. Dr. H. Werner [**] und Prof. Dr. E. O. Fischer
Anorganisch-Chemisches Laboratorium
der Technischen Hochschule
8 München 2, Arcisstraße 21

[**] Neue Anschrift: Prof. Dr. H. Werner
Anorganisch-Chemisches Institut der Universität
CH-8001 Zürich, Rämistrasse 76 (Schweiz)

[1] 8. Mitteilung der Reihe: Kinetische Untersuchungen über Substitutionsreaktionen an Metallkomplexen. – 7. Mitteilung: H. Werner u. H. Rascher, *Helv. chim. Acta* 51 (1968), im Druck.

[2] 10. Mitteilung der Reihe: Übergangsmetall-Carben-Komplexe. – 9. Mitteilung: E. Moser u. E. O. Fischer, *J. organometallic Chem.* 13 (1968), im Druck.

[3] E. O. Fischer u. A. Maasböl, *Angew. Chem.* 76, 645 (1964); *Angew. Chem. internat. Edit.* 3, 580 (1964); *Chem. Ber.* 100, 2445 (1967).

[4] U. Klabunde u. E. O. Fischer, *J. Amer. chem. Soc.* 89, 7141 (1967).

[5] E. O. Fischer, U. Klabunde u. J. A. Connor, unveröffentlicht.

[6] B. Heckl, Diplomarbeit, Technische Hochschule München, 1967.

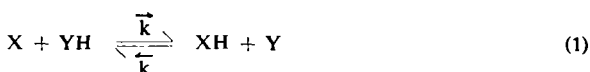
[7] Für die Durchführung und Diskussion der NMR-Messungen danken wir Herrn Dr. C. G. Kreiter, Technische Hochschule München.

[8] Zum Mechanismus der Aminolyse von Carbonsäureestern siehe: M. Gordon, J. G. Miller u. A. R. Day, *J. Amer. chem. Soc.* 70, 1946 (1948); 71, 1245 (1949); E. Arnett, J. G. Miller u. A. R. Day, *ibid.* 72, 5635 (1950); F. H. Wetzel, J. G. Miller u. A. R. Day, *ibid.* 75, 1150 (1953).

Elementarschritte in der Säure-Base-Katalyse. Protonenübertragungsreaktionen in wäßrigen Lösungen

Von M.-L. Ahrens und G. Maaß^[*]

Für Protonenübertragungsreaktionen nach dem einfachen Mechanismus



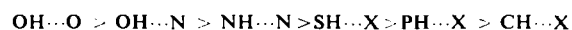
gilt eine verallgemeinerte Brønsted-Beziehung^[1]:

$$\frac{d \log \bar{k}}{d \Delta pK} = \alpha \quad (2a) \quad \text{und} \quad \frac{d \log \bar{k}}{d \Delta pK} = -\beta = -(1-\alpha) \quad (2b)$$

\bar{k} und \bar{k} sind die Geschwindigkeitskonstanten für die Protonenübertragung vom Donor YH auf den Acceptor X bzw. für die Rückreaktion. ΔpK ist definiert durch $\Delta pK = pK_X - pK_Y$. Im Reaktionsschema (1) ist der Protonenübergang vereinfacht dargestellt. Im allgemeinen Fall müssen Protolyse und Hydrolyse von XH und YH sowie die Möglichkeit, daß der Protonenübergang über ein oder mehrere Wassermoleküle abläuft, berücksichtigt werden. Der zuletztgenannte Punkt kann vernachlässigt werden, während in einigen Fällen bei der Berechnung der Geschwindigkeitskonstanten eine Korrektur für die Hydrolyse notwendig ist.

Der in Gleichung (2a) definierte Koeffizient α kann nur Werte $0 \leq \alpha \leq 1$ annehmen. Für $\Delta pK \gg 0$, d.h. $pK_X \gg pK_Y$, ist der Protonenübergang diffusionskontrolliert, d.h. die Geschwindigkeit kann auch bei weiterer Vergrößerung der pK -Differenz nicht mehr gesteigert werden; damit nimmt α den

Grenzwert 0 an, und entsprechend wird $\beta = 1$. Das umgekehrte Verhalten gilt für $\Delta pK \ll 0$. In diesem Fall läuft die Rückreaktion mit maximaler Geschwindigkeit (diffusionskontrolliert) ab; damit wird $\beta = 0$ und $\alpha = 1$. Bei etwa gleicher Acidität von X und Y, d.h. für $\Delta pK \approx 0$, wird das Proton mit ungefähr gleicher Wahrscheinlichkeit mit dem einen oder dem anderen Partner rekombinieren und damit auch α von 0 oder 1 verschieden sein. Im Idealfall ist dieser Übergang auf einen relativ engen Bereich um $\Delta pK \approx 0$ beschränkt. Tatsächlich umfaßt aber bei den meisten Systemen dieser Bereich mehrere Größenordnungen. Das wird verständlich, wenn man berücksichtigt, daß der Protonenübergang in einer Wasserstoffbrücke zwischen Acceptor und Donor erfolgt. Daher ist zu erwarten, daß die Geschwindigkeit der Protonenübertragung parallel zur Wasserstoffbrückenbildungstendenz der Reaktionspartner verläuft. Dementsprechend sollten die Geschwindigkeitskonstanten in der Reihenfolge der Systeme



abnehmen und der Übergangsbereich $0 < \alpha < 1$ breiter werden. Neben diesen Einflüssen können sterische Hinderung oder Ladungsdelokalisierung infolge von Resonanzstabilisierung in den Reaktionspartnern zu einer weiteren Reduzierung der Geschwindigkeit der Protonenübertragung führen und Abweichungen vom idealen Verhalten bewirken. Allgemein erwartet man immer dann einen Wert $\alpha \neq 0$ oder 1, wenn der Protonenübergang zwischen Donor und Acceptor in beiden Richtungen mit der Überwindung eines größeren Aktivierungsberges verbunden ist.

Durch frühere Untersuchungen^[2] konnte die Gültigkeit der verallgemeinerten Brønsted-Beziehung (2a,b) bestätigt werden. Die vorliegenden Messungen stellen eine Erweiterung auf Protonenübertragungsreaktionen zwischen Systemen mit geringer H-Brückenbildungstendenz dar wie es z.B. bei Übergängen zwischen Mercaptogruppen der Fall ist. Es wurde jeweils ein Acceptor X mit einer Reihe chemisch ähnlicher Donoren YH verschiedener Acidität untersucht.

Die sehr schnellen Reaktionen wurden mit Ultraschallrelaxationsverfahren im Frequenzbereich von 0,3 bis 100 MHz gemessen^[2,3]. In den Tabellen 1 bis 5 sind die Geschwindig-

Tabellen 1 bis 5. Geschwindigkeitskonstanten für den Protonenübergang zwischen Acceptor X und Donor YH. $\mu = 1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$, $t = 20^\circ \text{C}$.

Tabelle 1. X = Acetat, $pK_X = 4,75$.

YH	ΔpK	$\bar{k} \text{ (l mol}^{-1} \text{ sec}^{-1})$	$\bar{k} \text{ (l mol}^{-1} \text{ sec}^{-1})$
Dichloressigsäure	3,27	$1,1 \cdot 10^{10}$	$5,8 \cdot 10^6$
Monochloressigsäure	1,9	$2,1 \cdot 10^9$	$2,4 \cdot 10^7$
Ameisensäure	1,0	$1,0 \cdot 10^9$	$4,9 \cdot 10^8$
Propionsäure	-0,12	$2,9 \cdot 10^8$	$3,9 \cdot 10^8$
Malonsäure	-0,95	$6,2 \cdot 10^7$	$5,6 \cdot 10^8$
Kakodylsäure	-1,44	$6,2 \cdot 10^7$	$1,7 \cdot 10^9$
KH ₂ PO ₄	-2,45	$1,7 \cdot 10^7$	$4,8 \cdot 10^9$

Tabelle 2. X = Imidazol, $pK_X = 7,0$.

YH	ΔpK	$\bar{k} \text{ (l mol}^{-1} \text{ sec}^{-1})$	$\bar{k} \text{ (l mol}^{-1} \text{ sec}^{-1})$
Pyridinium	1,82	$1,8 \cdot 10^9$	$2,7 \cdot 10^7$
α -Picolinium	1,03	$6,7 \cdot 10^8$	$6,4 \cdot 10^7$
α, γ -Lutidinium	-0,14	$3,7 \cdot 10^8$	$3,7 \cdot 10^8$
s-Kollidinium	-0,31	$3,3 \cdot 10^8$	$6,7 \cdot 10^8$
Ammonium	-2,25	$1,5 \cdot 10^7$	$2,7 \cdot 10^9$
Propylammonium	-3,75	$1,4 \cdot 10^6$	$8,0 \cdot 10^9$

Tabelle 3. X = Methoxycarbonylmethylthiolat, $pK_X = 7,8$.

YH	ΔpK	$\bar{k} \text{ (l mol}^{-1} \text{ sec}^{-1})$	$\bar{k} \text{ (l mol}^{-1} \text{ sec}^{-1})$
Pyridinium	2,62	$6,2 \cdot 10^8$	$1,5 \cdot 10^6$
α -Picolinium	1,83	$5,7 \cdot 10^8$	$8,4 \cdot 10^6$
Imidazolium	0,8	$6,5 \cdot 10^7$	$1,0 \cdot 10^7$
s-Kollidinium	0,49	$3,7 \cdot 10^7$	$1,2 \cdot 10^7$
Morpholinium	-0,9	$5,5 \cdot 10^6$	$4,3 \cdot 10^7$

Tabelle 4. X – Sulfidoacetat, pK_X 10,3.

YH	ΔpK	\vec{k} (l mol ⁻¹ sec ⁻¹)	\overleftarrow{k} (l mol ⁻¹ sec ⁻¹)
Mercaptoessigsäure-methylester	2,50	2,4 · 10 ⁸	7,5 · 10 ⁵
Mercaptoessigsäure-äthylester	2,35	2,0 · 10 ⁸	8,8 · 10 ⁵
Thioglykol	0,8	1,5 · 10 ⁷	2,5 · 10 ⁶
Thioäpfelsäure	0,6	1,8 · 10 ⁷	4,5 · 10 ⁶
3-Mercapto-propionsäure	-0,2	3,6 · 10 ⁶	1,2 · 10 ⁷

Tabelle 5. X – Methoxycarbonylmethylthiolat, pK_X – 7,8.

YH	ΔpK	\vec{k} (l mol ⁻¹ sec ⁻¹)	\overleftarrow{k} (l mol ⁻¹ sec ⁻¹)
Thioäpfelsäure	-1,9	1,8 · 10 ⁶	1,4 · 10 ⁸
Mercaptoessigsäure	-2,5	7,5 · 10 ⁵	2,4 · 10 ⁸
3-Mercapto-propionsäure	-2,7	6,6 · 10 ⁵	3,3 · 10 ⁸

keitskonstanten \vec{k} und \overleftarrow{k} zusammengestellt. Die Ionenstärke μ und die Temperatur t waren bei allen Experimenten konstant. Die Ergebnisse zeigen, daß der Übergangsbereich mit α -Werten zwischen 0 und 1 vom System O...H...O über N...H...N zu S...H...N und S...H...S zunimmt. Dieser Befund stimmt mit der erwähnten Beziehung zwischen Reaktionsgeschwindigkeit und Wasserstoffbrückenbildungstendenz gut überein.

Abweichungen aufgrund individueller Einflüsse der Molekülstruktur zeigen sich besonders im Vergleich der Daten aus Tabelle 4 und Tabelle 5. Obwohl es sich in beiden Fällen um einen S...H...S-Übergang handelt, sind die log \vec{k} - (oder log \overleftarrow{k})-Werte in einem log k -ΔpK-Diagramm nicht durch einen einzigen Kurvenverlauf zu beschreiben. Die Werte für die Mercaptoessigsäure-methylester-Systeme sind gegenüber denen der Mercaptoessigsäure-Systeme um einen konstanten Faktor verschoben, der generelle Kurvenverlauf bleibt jedoch erhalten. Diese Abweichung liegt außerhalb der Fehlergrenze und läßt vermuten, daß durch Einführung der hydrophoben Methylgruppe im Ester eine Strukturvermehrung im Wasser und eine damit verbundene Vergrößerung des Reaktionsabstandes herbeigeführt wird, die zu einer Reaktionsbeschleunigung führen kann.

Eingegangen am 8. August 1968 [Z 857]

[*] Dr. Marie-Luise Ahrens und Dr. G. Maaß
Max-Planck-Institut für physikalische Chemie
34 Göttingen, Bunsenstraße 10 und
Institut für Molekulare Biologie, Biochemie und Biophysik
3301 Stöckheim über Braunschweig, Mascheroder Weg 1

[1] M. Eigen, Angew. Chem. 75, 489 (1963); Angew. Chem. internat. Edit. 3, 1 (1964).

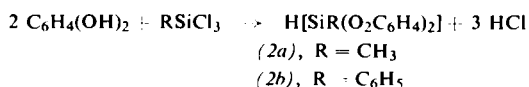
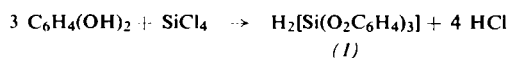
[2] G. Maaß, Dissertation, Universität Göttingen, 1962.

[3] F. Eggers, Acustica 19, 323 (1957).

Tris(*o*-arylendioxo)- und Bis(*o*-arylendioxo)-organokieselsäuren mit sechs- und fünffach koordiniertem Silicium^[**]

Von H. Meyer, G. Nagorsen u. A. Weiß^[*]

Bei der Umsetzung von geschmolzenem Brenzcatechin mit Halogensilanen unter Stickstoff bilden sich komplexe *o*-Phenyldioxokieselsäuren mit hexa- und pentakoordiniertem Silicium:



Auch andere *o*-Dihydroxyarene, z.B. 2,3-Dihydroxynaphthalin, können analog reagieren.

Die Struktur der Tris(*o*-phenylendioxo)kieselsäure (1) ergibt sich aus dem Molekulargewicht (370; kryoskopisch in Campher) und dem ¹H-NMR-Spektrum, das zwei Singulets bei $\tau = 3,08$ und 4,14 (in DCCl₃; Standard: TMS, extern; die Säureprotonen erscheinen bei $\tau = 4,14$, das Signal für die Ringprotonen wird nicht aufgelöst) zeigt und so auf die Gleichwertigkeit der drei Brenzcatechinreste hinweist. (1) unterscheidet sich im ¹H-NMR-Spektrum charakteristisch von dem zuerst von Rosenheim et al.^[1] aus SiCl₄ und Brenzcatechin in Äther erhaltenen Produkt; man beobachtet bei diesem drei Signale bei $\tau = 2,85$, 3,14 und 7,68 (in DCCl₃; Standard: TMS, extern). (1) ist zweibasig, scheint in Benzol über Wasserstoffbrücken trimer assoziiert zu sein und reagiert unter Salzbildung mit 2 mol Alkylamin.

Die ¹H-NMR-Spektren von Bis(*o*-phenylendioxo)methyl- und Bis(*o*-phenylendioxo)phenylkieselsäure, (2a) und (2b), lassen ebenfalls die Gleichwertigkeit der beiden Brenzcatechinreste erkennen. Auch diese Verbindungen bilden mit Alkylaminen Salze^[2]. Pulveraufnahmen zeigen, daß (1) und (2) im Gegensatz zu den Alkylammoniumsalzen amorph sind.

Arbeitsvorschrift:

Darstellung von (1): 6,6 g (60 mmol) Brenzcatechin werden unter trockenem Stickstoff geschmolzen. Bei 140 °C Badtemperatur tropfen während 30 min und unter kräftigem Rühren 3,4 g (20 mmol) Siliciumtetrachlorid zur Schmelze, und nach weiteren 30 min werden nicht umgesetztes Brenzcatechin und andere flüchtige Bestandteile bei $\approx 120^\circ\text{C}/10^{-2}$ Torr abgetrennt. Nach dem Erkalten löst man den Rückstand in möglichst wenig absolutem siedendem Benzol und fällt (1) mit absolutem Petroläther. Nach Entfernung der Lösungsmittelreste bei $100^\circ\text{C}/10^{-2}$ Torr bleibt eine feuchtigkeitsempfindliche, rote, glasige Masse zurück. Ausbeute ≈ 4 g (57 %).

Darstellung von (2): 11 g (0,1 mol) Brenzcatechin werden wie oben beschrieben mit 7,74 g (0,05 mol) frisch destilliertem Methyltrichlorsilan bzw. 10,6 g (0,05 mol) frisch destilliertem Phenyltrichlorsilan umgesetzt. Ausbeute ohne Umfällen: 8,8 g (68 %) an (2a) bzw. 13 g (82 %) an (2b).

Eingegangen am 8. August 1968 [Z 858]

[*] Dipl.-Chem. H. Meyer, Dr. G. Nagorsen und Prof. Dr. A. Weiß
Institut für anorganische Chemie der Universität
8 München 2, Meiserstraße 1

[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

[1] A. Rosenheim, B. Reibmann u. G. Schendel, Z. anorg. allg. Chem. 196, 160 (1931).

[2] Salze der pentakoordinierten Säure sind bereits dargestellt worden: C. A. Frye, J. Amer. chem. Soc. 86, 3170 (1964).

Monofluor-carben und seine *syn/anti*-Selektivität^[**]

Von M. Schlosser und G. Heinz^[*]

Bis heute ist nicht geklärt, weshalb die Addition eines Carbens^[1] an ein Olefin im allgemeinen bevorzugt das thermodynamisch instabilere *syn*-substituierte Cyclopropan (1) liefert^[2].

Man versuchte bisher, diese Stereoselektivität mit der Annahme zu deuten, im Übergangszustand würden Londonsche Dispersionskräfte die Alkylgruppen des Olefins und den Carbenliganden möglichst nahe zusammenführen^[3]. Wäre diese Hypothese richtig, dann sollte sich Monofluor-carben wegen der geringen Polarisierbarkeit des Fluoratoms^[4] recht unselektiv an Olefine anlagern, und die *syn/anti*-Selektivität eines zweifach substituierten Carbens: CXY sollte sich additiv aus den von X und Y beigesteuerten Einzelselektivitäten zusammensetzen^[5].