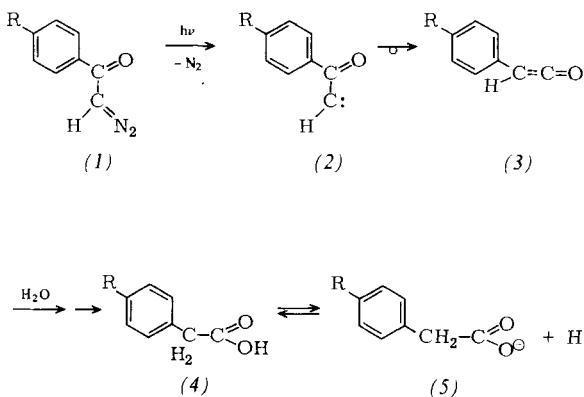


Geschwindigkeit der Säurebildung aus Phenylketenen in wässriger Lösung

Von Eberhard Bothe, Herbert Meier, Dietrich Schulte-Frohlinde und Clemens von Sonntag^[*]

Wir konnten erstmals die Geschwindigkeit der Säurebildung aus Ketenen in wässriger Lösung messen. Die Schwierigkeit besteht in der hohen Reaktionsgeschwindigkeit der Ketene mit Wasser, die sowohl eine rasche Herstellung der Ketene *in situ* als auch eine schnelle Messung der Säurebildung erforderlich macht.



R = H, F, Cl, CH₃, OCH₃, CN, NO₂

Wir stellten die Ketene (3) durch blitzphotolytisch ausgelöste Wolff-Umlagerung^[1, 2] aus *p*-substituierten Diazoacetophenonen (1) über Carbene (2) her. Durch Wasseranlagerung gehen die Ketene (3) in die Säuren (4) über, durch deren Dissoziation leitfähige Teilchen (5) entstehen. Gemessen wurde die Geschwindigkeit des Anstiegs der Leitfähigkeit in der Lösung. Die Anstiegszeit der Meßanordnung betrug 80 ns, die Halbwertsbreite des Photoblitzes 5 μs. Der Anstieg der Leitfähigkeit (Tabelle 1) war von 1. Ordnung über mehr als drei Halbwertszeiten. Die Halbwertszeiten waren unabhängig von der Lichtintensität (Faktor 50), den Ausgangskonzentrationen an Diazoacetophenonen und dem pH-Wert im gemessenen Bereich von 4–10.8. Die Konzentrationen der gebildeten Protonen lagen zwischen 8×10^{-8} und 4×10^{-6} mol/l. Für R = H wurde gezeigt, daß die entstandene Säure den gleichen pK-Wert wie Phenylsäure hatte.

Tabelle 1. Geschwindigkeitskonstanten k der Säurebildung aus *in situ* aus Diazoacetophenonen (1) erzeugten 4-substituierten Phenylketenen (3) bei 26°C in wässriger Lösung. t_{1/2} = Halbwertszeit, σ_pⁿ = Hammettsche Substituentenkonstante.

R in (3)	t _{1/2} [μs]	k [10 ³ s ⁻¹]	σ _p ⁿ [3]
NO ₂	14	49.5	0.778
CN	27	25.6	0.674
Cl	72	9.6	0.238
F	117	5.9	0.056
H	141	4.9	0.000
OCH ₃	152	4.5	-0.111
CH ₃	184	3.8	-0.129

[*] Dipl.-Phys. E. Bothe, Prof. Dr. D. Schulte-Frohlinde [+] und Priv.-Doz. Dr. C. von Sonntag
Institut für Strahlenchemie im Max-Planck-Institut für Kohlenforschung
Stiftstraße 34–36, 4330 Mülheim/Ruhr

Prof. Dr. H. Meier
Chemisches Institut der Universität Tübingen

[+] Korrespondenzautor.

Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt für die Bildung der Ionen kann nicht die Dissoziation der Säuren (4) sein, weil dies Halbwertszeiten von $\approx 1 \mu\text{s}$ ergeben würde. Die Stickstoffabspaltung aus (1) ist begrenzt durch die Lebensdauer der elektronisch angeregten Singulettzustände der Diazoketone und ist daher ebenfalls zu schnell. Auch die Umlagerungsgeschwindigkeit der Carbene kann nicht geschwindigkeitsbestimmend sein: Bei ihnen ist die relative Wanderungsgeschwindigkeit der wandernden Reste umgekehrt abgestuft^[2, 4] wie bei der Säurebildung (Tabelle 1).

Bereits früher wurde geschlossen, daß die Photo-Wolff-Umlagerung überwiegend über ein angeregtes Singulettcarben erfolgt und damit innerhalb der Lebensdauer von angeregten Singulettzuständen stattfinden muß^[2, 4]. In Übereinstimmung damit beeinflußt Luftsauerstoff die Säurebildung nicht. Damit muß der Anstieg der Leitfähigkeit der Bildung der Säuren (4) aus den Ketenen (3) zugeschrieben werden. Ob bei der Säurebildung eine Ketenhydratform durchlaufen wird, ist nicht bekannt. Damit ist noch offen, ob die Wasseranlagerung an das Keten oder die Umlagerung der Ketenhydratform in die Säure der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist.

Die Säurebildung ist überraschend schnell. Sie ist im untersuchten pH-Bereich von 4–10.8 nicht H[⊕]- oder OH[⊖]-katalysiert. Die Aktivierungsenergie für (1), R = Cl, beträgt 9.3 kcal/mol (Aktionskonstante $10^{10.72} \text{ s}^{-1}$). In D₂O verläuft die Säurebildung aus (1), R = H bzw. Cl, um den Faktor 2 bzw. 1.8 langsamer als in H₂O. Die Substituentenabhängigkeit erfüllt eine lineare Freie-Energie-Beziehung. Aus der Hammett-Gleichung mit den Konstanten σ_pⁿ^[3] ermittelt man den Wert $\rho = 1.19$ (Korrelationskoeffizient 0.97). Elektronenziehende Substituenten beschleunigen also die Säurebildung, elektronenschiebende verlangsamen sie.

Eingegangen am 4. März 1976 [Z 427]

CAS-Registry-Nummern:

- (1), R = NO₂: 4203-31-0 / (1), R = CN: 3490-50-4 /
- (1), R = Cl: 3282-33-5 / (1), R = F: 3488-44-6 / (1), R = H: 3282-32-4 /
- (1), R = OCH₃: 6832-17-3 / (1), R = CH₃: 17263-64-8 /
- (3), R = NO₂: 58784-38-6 / (3), R = CN: 58784-39-7 /
- (3), R = Cl: 58784-40-0 / (3), R = F: 58784-41-1 /
- (3), R = H: 3496-32-0 / (3), R = OCH₃: 58784-42-2 /
- (3), R = CH₃: 58784-43-3.

[1] W. Kirmse: Carbene, Carboide und Carbenanaloge. Verlag Chemie, Weinheim 1969.

[2] H. Meier u. K.-P. Zeller, Angew. Chem. 87, 52 (1975); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 14, 32 (1975).

[3] H. van Bekkum, P. E. Verkade u. B. M. Wepster, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas 78, 815 (1959); A. J. Gordon u. R. A. Ford: The Chemist's Companion. Wiley, New York 1972.

[4] K.-P. Zeller, H. Meier u. E. Müller, Tetrahedron 28, 5831 (1972).

Photo-Oxygenierung von Seleniden – ein neuer Weg zu Selenoxiden

Von L. Hevesi und Alain Krief^[*]

Wir fanden, daß Dialkyl- und Arylalkylselenide (1) von photochemisch erzeugtem Singulett-Sauerstoff^[1] in Selenoxide (2) überführt werden^[2] (siehe Tabelle 1), die interessante Anwendungen in der Synthese gefunden haben^[3].

Die Ausbeuten an Selenoxide sind recht hoch; eine Bildung von Selenonen wurde in keinem Fall beobachtet. Bisweilen trat während der Bestrahlung die bekannte thermische Elimination von Selenensäuren RSeOH ein, die zur Bildung von Olefinen führte^[3], speziell bei β-Hydroxyseleniden, die dabei

[*] Prof. Dr. L. Hevesi und Prof. Dr. A. Krief [+] Département de Chimie, Facultés Universitaires de Namur 61, rue de Bruxelles, B-5000 Namur (Belgien)

[+] Korrespondenzautor.