

Prom. Nr. 3716

Beitrag zur Aufklärung des Mechanismus der aromatischen nukleophilen Substitution

Von der
EIDGENÖSSISCHEN TECHNISCHEN
HOCHSCHULE IN ZÜRICH
zur Erlangung
der Würde eines Doktors der
technischen Wissenschaften
genehmigte
PROMOTIONSARBEIT

vorgelegt von
Claude Bernasconi

dipl. Ing.-Chem. ETH
von Lugano (Tessin)

Referent: Prof. Dr. H. Zollinger

Korreferent: Prof. Dr. H. Hopff

Bamberger Fotodruck, R. Rodenbusch

Bamberg

1965

Zusammenfassung

1) Wir haben bei der aromatischen nukleophilen Substitutionsreaktion von Piperidin mit einer Reihe von 2.4-Dinitrophenyläthern und mit 2.4-Dinitrodiphenylsulfid in 60 % Dioxan / 40 % Wasser und in 10 % Dioxan / 90 % Wasser die Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten von der Piperidin- und der Hydroxylionenkonzentration untersucht.

In 60 %igem Dioxan ist die Geschwindigkeitskonstante für 2.2'.4.4'-Tetranitrodiphenyl- und 2.4.4'-Trinitrodiphenyläther von der Piperidinkonzentration nicht, jedoch in geringer, nicht linearer Weise von der Hydroxylionenkonzentration abhängig. Für 4'-Methoxy-2.4-dinitrodiphenyl- und 3'.4'.5'-Trimethyl-2.4-dinitrodiphenyläther fanden wir eine lineare Zunahme der Konstanten bei zunehmender Piperidinkonzentration und eine nicht lineare, jedoch stärkere Abhängigkeit von der Hydroxylionenkonzentration.

In 10 %igem Dioxan war die Reaktion mit 2.2'.4.4'-Tetranitrodiphenyläther nicht signifikant, mit 2.4.4'-Trinitrodiphenyläther schwach und nicht linear von der Hydroxylionenkonzentration abhängig. Die Hydroxylionenkatalyse wurde stärker beim Uebergang zu 2.4-Dinitrodiphenyläther und namentlich zu 2.4-Dinitroanisol, jedoch immer nicht linear. Schliesslich stellten wir eine mässig starke, fast lineare Abhängigkeit am Beispiel des 2.4-Dinitrodiphenylsulfids fest.

Es konnte gezeigt werden, dass die nicht lineare Abhängigkeit von der Hydroxylionenkonzentration signifikant und mit einem S_N2 -ähnlichen Einschritt-Mechanismus unvereinbar ist. Eine ganze Reihe anderer Hypothesen zur Erklärung der Basenkatalyse wurden ebenfalls auf Grund dieser nicht linearen Abhängigkeit und unserer Feststellung, dass es sich um **a l l g e m e i n e** Basenkatalyse handelte, verworfen. Wir betrachten unsere Resultate als definitive Argumente zu Gunsten eines lange Zeit umstrittenen, über eine Zwischenstufe verlaufenden Zweischnitt-Mechanismus.

2) In einem 2. Teil wurden die Reaktionen von 2.4-Dinitrofluor- und 2.4-Dinitrochlorbenzol mit Piperidin und p-Anisidin in Benzol mit und ohne Zusätze von Pyridin, Diaza-[2.2.2]-bicyclooctan (DABCO) und Methanol untersucht.

Es konnte gezeigt werden, dass die Reaktion von Piperidin mit 2.4-Dinitrofluorbenzol durch Piperidin, Methanol, DABCO und in geringem Masse auch durch Pyridin katalysiert ist, wobei die Wirkungsweise von Piperidin und DABCO als Basenkatalyse, jene von Methanol hauptsächlich als Solvatationseffekt gedeutet wurde, während die Frage der Pyridinkatalyse offen gelassen wurde.

Die Geschwindigkeitskonstante 2. Ordnung der Reaktion von p-Anisidin mit 2.4-Dinitrofluorbenzol ist fast quadratisch, jene der Reaktion mit 2.4-Dinitrochlorbenzol linear von der p-Anisidinkonzentration abhängig; beim DNFB überlagert sich der Basenkatalyse ein Solvatationseffekt, während beim DNFB wahrscheinlich nur ein Solvatationseffekt wirksam wird.

Die Reaktion mit DNFB ist stark, jene mit DNFB schwach pyridinkatalysiert, wobei die mechanistische Interpretation der Pyridinkatalyse beim DNFB wieder nicht eindeutig ist.

3) Schliesslich wurden die kinetischen Wasserstoffisotopeneffekte der Reaktion von Piperidin mit 2.4-Dinitrodiphenyläther in 10 % Dioxan / 90 % Wasser und von p-Anisidin mit 2.4-Dinitrofluor- und 2.4-Dinitrochlorbenzol in Benzol, in Abhängigkeit der Basenkonzentration bestimmt und deren Bedeutung für den Mechanismus der Basenkatalyse eingehend diskutiert.