

(5) The sensitivity of both reactions to base catalysis is much greater than that of the reaction of piperidine with 2,4-dinitrofluorobenzene, but is found to be considerably smaller than in the reaction of *p*-anisidine with the same substrate, thus suggesting a correlation between the basicity of the reacting amine and the sensitivity of the reaction to base catalysis.

Technisch-chemisches Laboratorium,
Eidgenössische Technische Hochschule, Zürich

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] 5. Mitteilung: C. F. BERNASCONI & H. ZOLLINGER, *Helv.* **49**, 2570 (1966).
 [2] F. PIETRA & A. FAVA, *Tetrahedron Letters* **223**, 1535 (1963).
 [3] F. PIETRA, *Tetrahedron Letters* **28**, 2405 (1965).
 [4] C. F. BERNASCONI & H. ZOLLINGER *Helv.* **49**, 103 (1966).
 [5] R. F. PARKER, *Advances Fluorine Chemistry* **3**, 63 (1963).
 [6] J. F. BUNNETT & R. E. ZAHLER, *Chem. Reviews* **49**, 273 (1951).
 [7] J. F. BUNNETT & R. H. GARST, *J. Amer. chem. Soc.* **87**, 3879 (1965).
 [8] J. F. BUNNETT & C. F. BERNASCONI, *J. Amer. chem. Soc.* **87**, 5209 (1965).
 [9] A. J. KIRBY & W. P. JENCKS, *J. Amer. chem. Soc.* **87**, 3217 (1965).
 [10] A. KAISER, Dissertation ETH, Zürich 1966.
 [11] J. F. BUNNETT & R. H. GARST, *J. Amer. chem. Soc.* **87**, 3875 (1965).
 [12] J. F. BUNNETT & J. J. RANDALL, *J. Amer. chem. Soc.* **80**, 6020 (1958).
 [13] T. E. MEAD, *J. physic. Chemistry* **66**, 2149 (1962).
 [14] G. SCHWARZENBACH, B. MAISSEN & H. ACKERMANN, *Helv.* **35**, 2333 (1952).
 [15] H. K. HALL, *J. Amer. chem. Soc.* **79**, 5441 (1957).

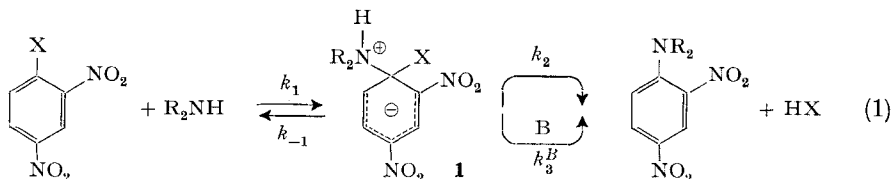
2. Katalytische Effekte bei der Reaktion von 2,4-Dinitrofluorbenzol mit Morphin in Benzol

7. Mitteilung über nucleophile aromatische Substitutionsreaktionen [1]

von G. Becker, C. F. Bernasconi und Hch. Zollinger

(20. X. 66)

1. Einleitung. – Wir sind daran interessiert, eine Beziehung zwischen dem Ausmass der Basenkatalyse von Reaktionen des 2,4-Dinitrofluorbenzols (DNFB) mit primären und sekundären Aminen und der Basizität des betreffendenamins zu finden. In früheren Mitteilungen haben wir über die Reaktion von Dinitrofluorbenzol mit Piperidin [2], mit *p*-Anisidin [3] und mit Benzylamin und N-Methylbenzylamin [1] berichtet. Wir wählten Pyridin und 1,4-Diaza-bicyclo[2.2.2]octan (DABCO) als Standard-Katalysatoren, um die Stärke der Basenkatalyse der verschiedenen Reaktionen untereinander vergleichen zu können. Als Mass der Empfindlichkeit auf Basenkatalyse verwendeten wir den Quotienten k_3^B/k_2 , wobei k_3^B den basenkatalysierten, k_2 den nicht katalysierten



Zerfall des Zwischenproduktes **1** in Gleichung (1) darstellt. Es stellte sich dabei heraus, dass sowohl k_3^{Py}/k_2 wie k_3^{DA}/k_2 für die beiden Katalysatorbasen Pyridin und DABCO mit abnehmender Basizität des reagierendenamins zunehmen. Bei der Reaktion von Benzylamin mit Dinitrofluorbenzol [1] traten jedoch gewisse Unregelmässigkeiten in den Quotienten k_3^B/k_2 in Erscheinung, die u. a. sterische Einflüsse vermuten liessen. Wir haben deshalb die Reaktion von Dinitrofluorbenzol mit Morpholin untersucht, einem Amin, welches im Vergleich zu Piperidin schwächer basisch, mit diesem jedoch sterisch nahe vergleichbar ist.

2. Die Reaktion von Morpholin mit 2,4-Dinitrofluorbenzol. – 2.1. *Reaktionsordnung in bezug auf Morpholin.* Die Geschwindigkeitskonstanten 2. Ordnung (k) der unter Bedingungen pseudo-erster Ordnung geführten Reaktionen sind in Tabelle 1a zusammengestellt und in Fig. 1 als Funktion der Morpholinkonzentration [Mor] gra-

$$k = k_0 + k_{Mor}[\text{Mor}] \quad (2)$$

phisch dargestellt. k ist linear von der Morpholinkonzentration abhängig und gehorcht der Gleichung (2). k_0 steht für den unkatalysierten, k_{Mor} für den durch Morpholin katalysierten Reaktionsweg; k_0 und k_{Mor} sind in Tabelle 2 zu finden. Wenn Gleichung (1) den Reaktionsmechanismus richtig wiedergibt, ist $k_{Mor}/k_0 = k_3^{Mor}/k_2$, wie in früheren Mitteilungen [1–3] an analogen Reaktionen gezeigt wurde; k_3^{Mor} bedeutet den durch Morpholin katalysierten Zerfall des Zwischenproduktes **1**.

Tabelle 1. *Geschwindigkeitskonstanten 2. Ordnung der Reaktion von Morpholin (Mor) mit 2,4-Dinitrofluorbenzol (DNFB) bei 25° in Benzol*

| a) DNFB ^a) + Mor in Funktion von [Mor] | | b) DNFB ^a) + Mor ^b) in Funktion von [Py] | | c) DNFB ^a) + Mor ^c) in Funktion von [DABCO] | |
|--|--|--|--|---|--|
| 10 ³ [Mor] Mol/l | 10 ² k l Mol ⁻¹ s ⁻¹ | [Py] Mol/l | 10 ² k l Mol ⁻¹ s ⁻¹ | 10 ² [DABCO] Mol/l | 10 ² k l Mol ⁻¹ s ⁻¹ |
| 0,98 | 0,99 | 0,10 | 4,36 | 0,42 | 4,12 |
| 1,96 | 1,43 | 0,201 | 7,83 | 1,06 | 6,73 |
| 2,94 | 2,12 | 0,251 | 9,90 | 2,12 | 11,67 |
| 3,92 | 2,62 | 0,251 | 9,89 | 3,17 | 15,94 |
| 4,90 | 3,36 | 0,301 | 11,83 | 3,60 | 19,29 |
| 7,66 | 4,32 | 0,402 | 16,72 | 4,23 | 22,20 |
| 7,85 | 4,85 | 0,502 | 22,10 | | |
| 8,82 | 5,04 | | | | |

a) [DNFB]₀ = 3,72 · 10⁻⁵ M; b) [Mor]₀ = 2,08 · 10⁻³ M; c) [Mor]₀ = 2,55 · 10⁻³ M.

Tabelle 2. *Geschwindigkeitskonstanten für den unkatalysierten und die basenkatalysierten Anteile der Reaktion von Dinitrofluorbenzol mit Morpholin in Benzol*

| Katalysator | k_0 l Mol ⁻¹ s ⁻¹ | k_B l ² Mol ⁻² s ⁻¹ | $\frac{k_B}{k_0} = \frac{k_3^B}{k_2}$ l Mol ⁻¹ |
|-------------|--|---|--|
| Morpholin | 0,0053 | 5,24 | 982 |
| Pyridin | 0,0053 | 0,306 | 58 |
| DABCO | 0,0053 | 2,37 ^a) | 444 ^a) |

a) Statistisch korrigiert.

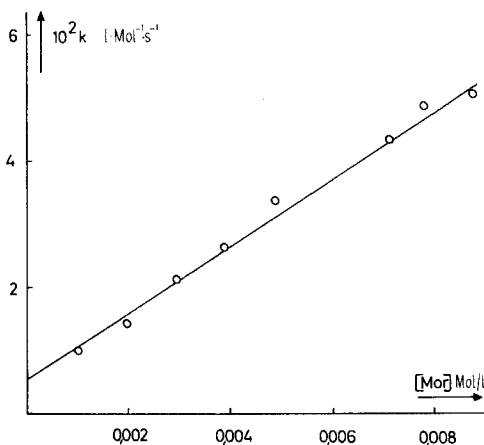


Fig. 1. Geschwindigkeitskonstanten 2. Ordnung der Reaktion von Morpholin mit Dinitrofluorbenzol in Funktion der Morpholinkonzentration

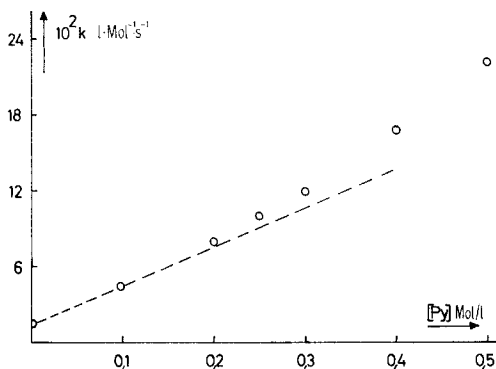


Fig. 2. Geschwindigkeitskonstanten 2. Ordnung der Reaktion von Morpholin mit Dinitrofluorbenzol in Funktion der Pyridinkonzentration

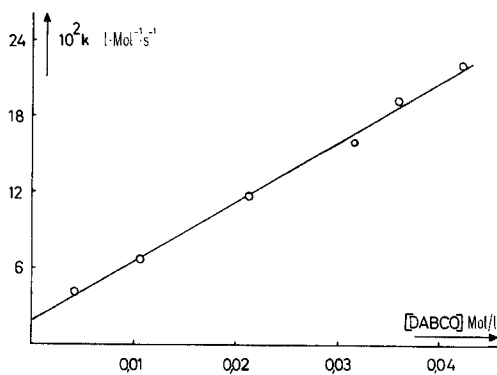


Fig. 3. Geschwindigkeitskonstanten 2. Ordnung der Reaktion von Morpholin mit Dinitrofluorbenzol in Funktion der DABCO-Konzentration

2.2. *Pyridin- und DABCO-Katalyse.* Die Resultate sind in den Tabellen 1b und 1c zusammengefasst; in Fig. 2 und 3 ist k in Funktion der Pyridin- bzw. DABCO-Konzentration aufgetragen. Im Falle der DABCO-Katalyse ist k linear von der DABCO-Konzentration abhängig und lässt sich durch Gleichung (3) darstellen; k_{DA} steht für die durch DABCO katalysierte Reaktion.

$$k = k_u + k_{DA}[\text{DABCO}] \quad (3)^1$$

Es kann wieder gezeigt werden [1–3], dass $k_{DA}/k_0 = k_3^{DA}/k_2$ und dass k_3^{DA} dem durch DABCO katalysierten Zerfall von **1** entspricht; k_{DA} und k_{DA}/k_0 sind in Tabelle 2 aufgeführt.

Wie aus Fig. 2 ersichtlich, ist k dagegen keine lineare Funktion der Pyridinkonzentration, sondern gehorcht einer Gleichung des Typs (4), wobei k_{Py} , die «Konstante» für den Pyridin-katalysierten Weg, eine komplexe Funktion der Pyridinkonzentration

$$k = k_u + k_{Py}([\text{Py}])([\text{Py}]) \quad (4)$$

ist; k_{Py} nimmt mit zunehmender Pyridinkonzentration zu. Einmal mehr erweist sich, dass offenbar ein gewisser Anteil der Pyridinkatalyse auf einen die einzelnen Teilkonstanten der Gleichung (1) beeinflussenden Mediumseffekt zurückzuführen ist²⁾. Zur Bildung des Quotienten k_{Py}/k_0 wurde k_{Py} bei $[\text{Py}] = 0$, d. h. die Anfangssteigung der Kurve in Fig. 2, verwendet; Mediumseffekte dürften bei kleinen Konzentrationen eine verhältnismässig geringe Rolle spielen. k_{Py} und k_{Py}/k_0 sind in Tabelle 2 zu finden.

3. Diskussion. – Wir haben die Quotienten k_3^{Am}/k_2 (k_3^{Am} bedeutet den durch das betreffende reagierende Amin katalysierten Weg), k_3^{Py}/k_2 und k_3^{DA}/k_2 der Reaktion von Dinitrofluorbenzol mit Morpholin und, zu Vergleichszwecken, dieselben Quotienten der früher untersuchten Reaktionen mit Piperidin und N-Methylbenzylamin in Tabelle 3 zusammengestellt. Die Gegenüberstellung von Morpholin und Piperidin ist besonders aufschlussreich, weil sich diese Amine in bezug auf ihre Basizität stark unterscheiden, jedoch in der Umgebung des Stickstoffs sterisch gleichartig gebaut sind. Die Quotienten k_3^B/k_2 beider Katalysatoren Pyridin und DABCO sind bei der Reaktion mit Morpholin wesentlich grösser als bei derjenigen mit Piperidin, was die früher [1] festgestellte Neigung zu höheren k_3^B/k_2 -Werten bei verminderter Basizität des Amins bestätigt. Dass k_3^{Pip}/k_2 und k_3^{Mor}/k_2 ungefähr gleich gross sind, ergibt sich aus der Erscheinung, dass sich bei der Reaktion mit Morpholin die stärkere Kataly-

Tabelle 3. *Basenkatalyse der Reaktion von 2,4-Dinitrofluorbenzol mit verschiedenen Aminen in Benzol*

| Amin | pK_b | $\frac{k_{Am}}{k_0} = \frac{k_3^{Am}}{k_2}$ | $\frac{k_{Py}}{k_0} = \frac{k_3^{Py}}{k_2}$ | $\frac{k_{DA}}{k_0} = \frac{k_3^{DA}}{k_2}$ |
|--------------------|--------------------|---|---|---|
| Piperidin | 2,94 ^{a)} | 1230 | 4,3 | 64,5 |
| N-Methylbenzylamin | 4,42 ^{b)} | 595 | 16 | 630 |
| Morpholin | 5,64 ^{c)} | 982 | 58 | 444 |

a) aus [6]; b) aus [7]; c) aus [8].

¹⁾ $k_u = k_0 + k_{Mor}[\text{Mor}] = \text{konst. für } [\text{Mor}] = \text{konst.}$

²⁾ Vgl. z. B. die Reaktionen von Dinitrofluorbenzol mit Piperidin [2], mit Benzylamin [1], und von Dinitrofluorbenzol und Dinitrochlorbenzol mit *p*-Anisidin [3].

sierbarkeit und die geringere katalytische Wirkung – beides Folgen der verminderten Basizität – mehr oder weniger kompensieren.

In Wasser gilt die Basizitätsreihe Piperidin > N-Methylbenzylamin > Morpholin. Man erwartet deshalb nach dem bisher Gesagten ein kontinuierliches Ansteigen von k_3^B/k_2 in derselben Reihe. Experimentell lässt sich dies für das Verhältnis k_3^{Py}/k_2 bestätigen, nicht jedoch für k_3^{DA}/k_2 , welches beim N-Methylbenzylamin etwas höher liegt als beim Morpholin. Wir haben an anderer Stelle [2] dargelegt, dass der Quotient k_3^{DA}/k_2 ein zuverlässigeres Mass der Basenkatalyse darstellt als k_3^{Py}/k_2 , weil beim Pyridin zusätzlich Mediumseffekte eine Rolle spielen. Deshalb bedeutet wohl die leichte Abnahme von k_3^{DA}/k_2 beim Übergang von N-Methylbenzylamin zu Morpholin eine signifikante Unregelmässigkeit in unserer Reihe, die eine Erklärung erheischt.

Die sterische Verschiedenheit von Morpholin und N-Methylbenzylamin könnte für diese Umkehr teilweise verantwortlich sein. Es wurde bereits früher [1] [2] auf die grosse Bedeutung der sterischen Verhältnisse im Zwischenprodukt auf die Basenkatalyse hingewiesen³⁾; gewisse Unklarheiten über diese sterischen Effekte waren ja auch der Grund, warum die vorliegenden Untersuchungen aufgenommen wurden.

Eine weitere Tatsache verdient Beachtung: Die beiden Amine, deren Basizitätskonstanten sich in Wasser um einen Faktor von etwa 16 unterscheiden, sind in Benzol von sehr ähnlicher Basizität. Die Gleichgewichtskonstanten für die Gleichgewichte zwischen Morpholin bzw. N-Methylbenzylamin und 2,4-Dinitrophenol sind in Benzol jedoch nur um den Faktor 2⁴⁾ verschieden [5]. Man erwartet deshalb zum vornherein nur einen kleinen Unterschied in den k_3^{DA}/k_2 -Werten beider Amine.

4. Experimentelles. – 4.1. *Verbindungen.* Morpholin *purissimum* FLUKA wurde direkt verwendet. N-(2,4-Dinitrophenyl)-morpholin wurde durch Umsatz von 0,02 Mol Morpholin mit 0,01 Mol 2,4-Dinitrochlorbenzol bei 90° und dreimaliges Umkristallisieren in Äthanol erhalten; Smp. 118°. Benzol, Pyridin, 2,4-Dinitrofluorbenzol und DABCO wurden nach beschriebenen Methoden gereinigt [3].

4.2. *Kinetische Versuche.* Die Reaktionsgeschwindigkeiten wurden nach [2] spektrophotometrisch bei 365 nm gemessen.

SUMMARY

(1) The rates of reaction of 2,4-dinitrofluorobenzene with morpholine have been measured in benzene solution, with and without the addition of pyridine or 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octane (DABCO) as catalysts.

(2) The reaction is catalyzed by morpholine, pyridine and DABCO; the rate laws as functions of these bases are expressed by equations (2)–(4).

(3) The reaction is considerably more sensitive to pyridine and DABCO catalysis than that of 2,4-dinitrofluorobenzene with the sterically identical, but more basic piperidine. These findings confirm a previously found trend of greater sensitivity to base catalysis with decreasing base strength of the reacting amine.

Technisch-chemisches Laboratorium,
Eidgenössische Technische Hochschule, Zürich

³⁾ Die Reaktion von Dinitrofluorbenzol mit Piperidin in Benzol ist stark DABCO-katalysiert, bleibt jedoch durch das sterisch stärker gehinderte Triäthylamin unbeeinflusst [4].

⁴⁾ In bezug auf ihre Nucleophilie unterscheiden sich die beiden Amine praktisch überhaupt nicht; die *k*-Werte sind für die Reaktionen beider Amine fast gleich (vgl. [1]) oder eher grösser beim Morpholin.

LITERATURVERZEICHNIS

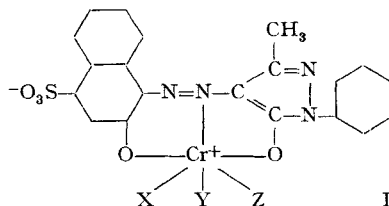
- [1] 6. Mitteilung: C. F. BERNASCONI & H. ZOLLINGER, *Helv.* 50, 1 (1967).
 [2] C. F. BERNASCONI & H. ZOLLINGER, *Helv.* 49, 103 (1966).
 [3] C. F. BERNASCONI & H. ZOLLINGER, *Helv.* 49, 2570 (1966).
 [4] F. PIETRA & A. FAVA, *Tetrahedron Letters* 223, 1535 (1963).
 [5] C. F. BERNASCONI, M. KAUFMANN & H. ZOLLINGER, unveröffentlicht.
 [6] W. F. K. WYNNE-JONES & G. SALOMON, *Trans. Faraday Soc.* 34, 1321 (1938).
 [7] W. H. CAROTHERS, C. F. BICKFORD & G. J. HURWITZ, *J. Amer. chem. Soc.* 49, 2908 (1927).
 [8] H. K. HALL, JR., *J. Amer. chem. Soc.* 78, 2570 (1956).

3. Zur Frage der Koordinationsweise von Chromkomplexen aus dem Azofarbstoff 1-Amino-2-hydroxy-naphtalin-4-sulfonsäurepiperidid \longrightarrow 1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolon

von G. Schetty und F. Beffa

(27. X. 66)

IDELSON & KARADY [1] haben aus Inochrom Pink N (FRANCOLOR), dem die Konstitution eines 1:1-Chromkomplexes der Formel I zukommt, in welcher jedoch die farblosen Liganden X, Y und Z nicht bekannt sind, durch Einwirken von Phosgen in



Methylenchlorid und Dimethylformamid ein Sulfonsäurechlorid dargestellt, jenes als nicht gereinigtes Rohprodukt mit Piperidin behandelt und schliesslich mit Dimethylformamid und 2,5-Pentandion erhitzt. Aus dem so erhaltenen Produkt isolierten die Autoren durch Eluieren aus Alox mit Methylenchlorid, Aceton und Aceton/Methanol-Gemisch *drei* Produkte, die zwar identische Absorptionsspektren im sichtbaren, UV- und IR.-Bereich aufwiesen, sich jedoch in den RÖNTGEN-Diagrammen ihrer Pulver

