

RELAXATIONSKINETISCHE UND THERMODYNAMISCHE UNTERSUCHUNGEN ÜBER DEN
MECHANISMUS VON PROTONENÜBERTRAGUNGSREAKTIONEN IN POLAREN ORGANISCHEN
LÖSUNGSMITTELN

Habilitationsschrift

vorgelegt von
Dr. rer. nat. Frank Strohbusch
aus Schneidemühl
1979

Inhalt	Seite
1. Einleitung	1
2. Säure-Basen-Gleichgewichte in polaren aprotischen Lösungsmitteln	3
2.1. Der Einfluß des Lösungsmittels auf die Dissoziation der Säuren	5
2.2. Assoziationsgleichgewichte in Acetonitril	14
2.3. Zur Energetik von Säure-Basen-Reaktionen in Acetonitril und Benzonitril	23
3. Zur Kinetik von Säure-Basen-Reaktionen in Acetonitril	30
3.1. Experimentelle Technik	31
3.2. Kinetische Untersuchungen	37
3.2.1. Die Protonenübertragung zwischen Pikrinsäure und Azoindikatoren	38
3.2.2. Die Protonenübertragung zwischen Acridinorange und 4-Nitrobenzoesäure	45
3.3. Mechanismen der Protonenübertragung in verschiedenen Lösungsmitteln	47
3.3.1. Protolyse- und Säure-Basen-Reaktionen in Wasser	49
3.3.2. Die Kinetik von Säure-Basen-Reaktionen in inerten Lösungsmitteln	54
3.3.3. Zum Mechanismus der Protonenübertragung in polaren aprotischen Lösungsmitteln	58
4. Die nucleophile Addition von Morpholin an Anthracen-9-carbaldehyd Ein Beispiel für Säurekatalyse in Acetonitril	65
4.1. Gleichgewichte zwischen Anthracen-9-carbaldehyd und Morpholin in organischen Lösungsmitteln	66
4.2. Die Kinetik der säurekatalysierten Reaktion	70
4.3. Der Mechanismus der Additionsreaktion von Morpholin mit Anthracen-9-carbaldehyden in Acetonitril	80
5. Die Dissoziationskinetik von Pikrinsäure und Dipikrylamin in Methanol. Ein Beitrag zur Kenntnis der kinetischen Auswirkungen von sterischer Hinderung und Ladungsdelokalisierung auf Reaktionen des solvatisierten Protons	90
6. Zusammenfassung	95
7. Literaturverzeichnis	99

1. Einleitung

Die Übertragung eines Protons von einer Säure auf eine Base ist eine der einfachsten und zugleich eine der wichtigsten chemischen Reaktionen. Ob und wie diese Reaktion abläuft und zu welchen Produkten sie führt, hängt in gleichem Maße von der Natur der Reaktanten wie vom umgebenden Medium ab. Für ein tiefergehendes Verständnis der Eigenschaften von Säuren und Basen erweisen sich daher Untersuchungen in unterschiedlichen Lösungsmitteln als notwendig.

Brönsted betonte 1928 in seiner klassischen Arbeit über die Theorie der Säure-Basen - Funktion ¹⁾, daß für das Studium von Säure- und Basen- Eigenschaften ein Medium mit hoher Dielektrizitätskonstante und geringer Säure- und Basenstärke von besonderem Interesse sei. Er ging davon aus, daß in diesem, nach dem heutigen Sprachgebrauch polar-aprotischen Medium, die molekularen Eigenschaften der Säuren und Basen sich am deutlichsten zu erkennen geben. Dieser Gesichtspunkt läßt sich heute dahingehend erweitern, daß in diesen Lösungsmitteln die Abhängigkeit der Solvataion von der Molekülstruktur und die durch Solvataion bedingten Änderungen der Reaktivität der Moleküle am deutlichsten sichtbar werden. Gerade in den polar-aprotischen Lösungsmitteln sind jedoch Untersuchungen über Säuren und Basen bis jetzt in vergleichsweise geringerem Umfang als in anderen Lösungsmitteln ausgeführt worden. Insbesondere fehlt es fast vollständig an kinetischen Daten. Hierfür sind unter anderem experimentelle Schwierigkeiten bei der Handhabung verdünnter Lösungen von Säuren und Basen in polarem aprotischem Milieu verantwortlich zu machen.

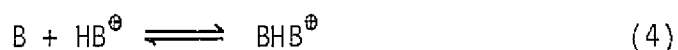
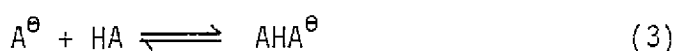
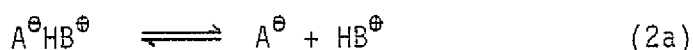
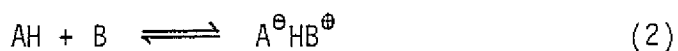
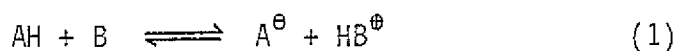
Die vorliegende Arbeit befaßt sich mit Protonenübertragungsreaktionen in polaren organischen Lösungsmitteln, insbesondere Acetonitril. Es wurden experimentelle Techniken entwickelt, welche die relaxationskinetische Untersuchung dieser Reaktionen ermöglichen. Die bisher mit organischen Säuren und Basen in Acetonitril erhaltenen Resultate werden dargestellt und es wird untersucht, in welcher Weise der Mechanismus der Protonenübertragung durch unterschiedliche Lösungsmittel

verändert wird (Abschnitt 3). Säure- und basenkatalysierte Reaktionen sind in der organischen Chemie von großer Bedeutung. In ihrer Kinetik können amphiprotische Lösungsmittel wie z.B. Wasser die Rolle von Katalysatoren spielen. Dieser Frage wird am Beispiel der nucleophilen Addition von Morpholin an Anthracen-9-carbaldehyd in Acetonitril nachgegangen und der Mechanismus der Reaktion unter aprotischen Bedingungen untersucht (Abschnitt 4). Anhand der Dissoziationskinetik von Pikrinsäure und Dipikrylamin in Methanol wird die bisher wenig beachtete Tatsache belegt, daß Reaktionen des solvatisierten Protons in protischem Milieu durch sterische Effekte behindert werden können (Abschnitt 5).

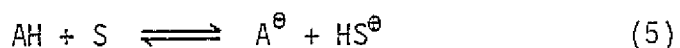
Bevor auf die kinetischen Fragestellungen eingegangen wird, soll jedoch zunächst ein Überblick über das Verhalten der Säuren und Basen in polaren aprotischen Lösungsmitteln gegeben und über Gleichgewichtsuntersuchungen an den im kinetischen Experiment verwendeten Substanzen berichtet werden.

2. Säure - Basen - Gleichgewichte in polaren aprotischen Lösungsmitteln

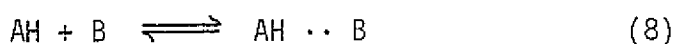
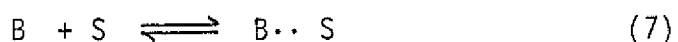
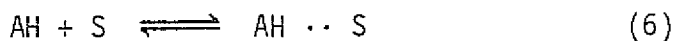
Die Reaktionen zwischen Säuren AH und Basen B in polaren aprotischen Lösungsmitteln sind dadurch gekennzeichnet, daß neben freien Ionen A^\ominus und HB^\oplus im allgemeinen auch Ionenpaare $A^\ominus HB^\oplus$ entstehen und daß die Ionen, vor allem Anionen, sich durch Anlagerung an weitere Säure- bzw. Basenmolekülen stabilisieren (Gl. 1-4):



Im Rahmen dieser Arbeit sind vor allem die Lösungsmittel Acetonitril und Benzonitril von Interesse, die nach Kolthoffs²⁾ Klassifizierung zum dipolar protophoben Typ gehören; d.h. sie haben eine relativ hohe Dielektrizitätskonstante und können nicht unter Ausbildung eines stabilen Anions ein Proton abdissoziieren. Ihre Autoprotolyse ist daher ohne praktische Bedeutung. Wohl aber kann das Lösungsmittel S durch starke Säuren protoniert werden.



Außerdem spielen Wasserstoffbrückenkomplexe, an denen Säuren, Basen und das Lösungsmittel beteiligt sein können, eine Rolle:



Die komplexen Ionen AHA^\ominus und BHB^\oplus tragen nach Kolthoff³⁾ die Bezeichnung homokonjugate Ionen. Ist in Gleichung (8) die Base ein Anion A'^\ominus , so wird nach Kolthoff der Komplex AHA'^\ominus als heterokonjugates Ion vom homokonjugaten AHA^\ominus unterschieden. In einzelnen Systemen wurde bei genügend hoher Konzentration Assoziation von homo- und heterokonjugaten Ionen^{4,5,6)} bzw. Ionenpaaren⁷⁾ mit

weiteren Säure- oder Basemolekülen beobachtet. Eine Übersicht über die Säure-Basen-Gleichgewichte in Acetonitril bringt Coetzee, l.c.⁸⁾.

Durch das Gleichgewicht (5) kann die Basizität, durch (6) oder (7) die Wasserstoffbrücken-Akzeptorstärke⁹⁾ des Lösungsmittels definiert werden. Die Reaktionen (3), (4), (6) - (8) und die Rückreaktion von (2a) stellen Assoziationen dar. Ihr Auftreten neben den anderen angegebenen Gleichgewichten hat zur Folge, daß das Verhalten von Säuren und Basen in den polaren aprotischen Lösungsmitteln komplexer ist als in den wenig polaren auf der einen, Wasser und den übrigen polaren protischen auf der anderen Seite. In wenig polaren Lösungsmitteln bleibt die Säure-Basen-Reaktion in verdünnten Lösungen auf der Stufe des Ionenpaares (Gl. 2), oder des Wasserstoffbrückenassoziats (Gl. 8) stehen, während in Wasser fast ausschließlich freie Ionen gebildet werden (Gl. 1).

Polare aprotische Lösungsmittel weisen eine hohe Dielektrizitätskonstante und ein großes molekulares Dipolmoment auf. Das negative Ende des Dipols ist an einem elektronegativen Atom lokalisiert, bei Acetonitril und Benzonitril am Stickstoffatom der Nitrilgruppe. Dagegen ist die positive Partialladung über den gesamten Kohlenwasserstoffrest verteilt. Die Fähigkeit der Lösungsmittelmoleküle, in Wasserstoffbrückenbindungen entsprechend Gl. (6) und (7) als Protonendonator zu wirken, ist daher sehr gering.

Das komplexe Verhalten der Säuren und Basen in Acetonitril und Benzonitril läßt sich aus diesen Eigenschaften der Lösungsmittel ableiten¹⁰⁾. Die Ionen-Dipolkräfte reichen aus, um die Bildung freier Ionen zu ermöglichen. Kationen werden wesentlich besser solvatisiert als Anionen gleicher Größe^{6,11)}. Diese können nicht durch Wasserstoffbrückenbindungen mit dem Lösungsmittel stabilisiert werden. Anionen assoziieren daher mit jeder vorhandenen Säure nach Gl. (3) oder (8). Gelöste Moleküle mit ausreichendem Dipolmoment oder großer Polarisierbarkeit konkurrieren mit dem Lösungsmittel um die Solvataion der Ionen. Deshalb werden

die Gleichgewichte (1) - (5) durch Verunreinigungen im Lösungsmittel stark beeinflusst. Ein klassisches Beispiel für diese Problematik bietet Pikrinsäure in Acetonitril. Deren pK-Wert wurde von Kolthoff 1961 als $pK = 8,9$ bestimmt. nach weiterer Verfeinerung seiner experimentellen Technik konnte Kolthoff 1965 einen verbesserten Wert $pK = 11,0$ angeben¹²⁾.

2.1. Der Einfluß des Lösungsmittels auf die Dissoziation der Säuren

In einer Anzahl von polaren Lösungsmitteln sind pK-Wert-Skalen als Maß für die relativen Stärken von Säuren und Basen aufgestellt worden. Sie zeigen, daß die Aciditäten der Säuren sehr lösungsmittelabhängig sind. Beispielsweise sind selbst solche Säuren, die in Wasser vollständig dissoziiert sind, in Acetonitril schwach⁸⁾:

$$pK_1(H_2SO_4) = 7,3$$

$$pK(HCl) = 8,9$$

Die pK-Werte von Kationsäuren sind in Acetonitril um 4,6 - 8,5 pK-Einheiten höher als in Wasser, die der Neutralsäuren um 10,7 - 17,5 und die von einfach negativ geladenen Säuren 13,5 - 24 pK-Einheiten^{8,12-14)}. Hieraus wird ersichtlich, daß elektrostatische Effekte für die geringe Dissoziation der Säuren in Acetonitril eine wichtige Rolle spielen. Andererseits ist der Einfluß von substanzspezifischen Faktoren so groß, daß eine Behandlung der Lösungsmittelleffekte ohne Berücksichtigung nitelektrostatischer Beiträge nicht sinnvoll ist.

Man kann den Lösungsmiteleinfluß auf das Dissoziationsgleichgewicht (9):



aufspalten in Mediumeffekte¹⁵⁾ für das Proton, die Säure und ihre korrespondierende Base. Zu diesem Zweck wird die Protonenaktivität a_H in einer nichtwässrigen Lösung einmal mit Bezug auf einen Standardzustand in diesem Lösungsmittel definiert:

$$S^a_H = m_H \cdot S^{\gamma}_H \quad (10)$$

zum anderen mit Bezug auf einen Standardzustand in Wasser:

$$W^a_H = m_H \cdot W^{\gamma}_H \quad (11)$$

Es ist in diesem Zusammenhang üblich, die Protonenkonzentration m_H als Molalität auszudrücken. Der Aktivitätskoeffizient S^{γ}_H beinhaltet den Salzeffekt. Er nähert sich bei Verdünnung dem Wert 1. Dagegen berücksichtigt der auf den Standardzustand in Wasser bezogene Aktivitätskoeffizient W^{γ}_H des Protons im organischen Lösungsmittel den Salz- und den Mediumeffekt:

$$W^{\gamma}_H = S^{\gamma}_H \cdot m^{\gamma}_H \quad (12)$$

Der Transfer-Aktivitätskoeffizient m^{γ}_H ist die für den Mediumeffekt charakteristische Größe. Das chemische Potential der Protonen kann entsprechend auf den Standardzustand in S:

$$\mu_H = S^{\mu}_H^{\circ} + RT \ln m_H + RT \ln S^{\gamma}_H \quad (13)$$

oder in Wasser bezogen werden:

$$\mu_H = W^{\mu}_H^{\circ} + RT \ln m_H + RT \ln W^{\gamma}_H \quad (14)$$

Durch Kombination der Gleichungen (14), (13) und (12) erhält man die Definitionsgleichung für den Mediumeffekt auf das Proton¹⁵⁾:

$$\begin{aligned} \text{Mediumeffekt} &= \frac{S}{W} \mu_H^{\circ} = S^{\mu}_H^{\circ} - W^{\mu}_H^{\circ} = RT \ln m^{\gamma}_H \quad (15) \\ & (= RT \ln W^{\gamma}_H - RT \ln S^{\gamma}_H) \end{aligned}$$

Der Mediumeffekt auf das Proton ist gleich der Arbeit, die aufgewendet werden muß, um ein Mol Protonen von einer unendlich verdünnten Lösung in Wasser in eine unendlich verdünnte Lösung in S reversibel zu überführen. Bei Kenntnis der Mediumeffekte auf das Proton ist die Aufstellung einer universalen pH-Skala möglich.

In der gleichen Weise wie oben für das Proton können Ausdrücke für den Medium-effekt auf das Säureanion A^{\ominus} :

$$S^{\mu} A^{\ominus} - W^{\mu} A^{\ominus} = RT \ln_m \gamma_A \quad (16)$$

und das Neutramolekül HA abgeleitet werden:

$$S^{\mu} HA - W^{\mu} HA = RT \ln_m \gamma_{HA} \quad (17)$$

Der Mediumeffekt auf den pK-Wert der Säure HA ist dann gegeben durch¹⁶⁾

$$pK_S(HA) - pK_W(HA) = {}^W_{\Delta} S pK(HA) = \log_m \gamma_{H^+} + \log_m \gamma_A - \log_m \gamma_{HA} \quad (18)$$

Es ist nicht möglich, Mediumeffekte für die einzelnen Ionen in Gl. (18) durch thermodynamische Messungen zu bestimmen, da keine Untersuchungen an Kationen oder Anionen getrennt in kondensierter Phase vorgenommen werden können. Thermodynamische Größen sind daher nur definiert für Systeme, die Kationen und Anionen in gleicher Zahl enthalten. Zur Definition von energetischen Größen, die sich nur auf eine Ionenart beziehen, wie z.B. der pH-Wert oder der Transfer-Aktivitätskoeffizient ${}_m \gamma_{H^+}$, müssen notwendigerweise extrathermodynamische Annahmen herangezogen werden¹⁷⁾. Eine Vielzahl von Verfahren zur Abschätzung von Transferkoeffizienten sind vorgeschlagen und in der Literatur kritisch diskutiert worden^{15,17-35)}. Die in neuerer Zeit am häufigsten verwendete Methode basiert auf der Annahme, daß der Mediumeffekt auf ein Kation, in dem die Ladung durch große organische Reste abgeschirmt ist, mit dem auf ein ebenso gebautes Anion gleichgesetzt werden kann. Als Bezugselektrolyte werden bevorzugt eingesetzt: Tetraphenylarsonium-tetraphenylborat (TATB)²⁶⁾, Tetraphenylphosphonium-tetraphenylborat (TPTB)²⁸⁾ und Tri-iso-amyl-n-butyl-ammonium-tetraphenylborat (TAB)²⁷⁾.

Es gibt starke Hinweise darauf, daß die TATB - Annahme für viele Ionen und Lösungsmittel realistisch ist³¹⁾, obwohl z.B. in Acetonitril wahrscheinlich Unterschiede zwischen der Solvataion des Tetraphenylarsonium- und des Tetraphenylborations

bestehen³²⁾. Gerade in den aprotischen Lösungsmitteln geben jedoch verschiedene Methoden konsistente Ergebnisse^{31,32,34,35)}. Die Streuung ist meist geringer als ± 5 (kJ/mol)³²⁾, d.h. $\pm 0,8$ Einheiten in $\log_m \gamma$. In diesem Rahmen können pH-Werte und Elektrodenpotentiale in verschiedenen aprotischen Lösungsmitteln miteinander verglichen und die Gleichgewichtskonstanten für einfache Ionenreaktionen vorausgesagt werden.

Die Mediumeffekte auf das Proton, soweit bekannt, sind in Tabelle 1 mit Bezug auf Wasser angegeben³⁵⁾. Mit Hilfe der Bornschen Gleichung³⁶⁾ läßt sich der Einfluß der Dielektrizitätskonstante auf die elektrostatische Solvatationsenergie von Ionen berechnen. Dieser elektrostatische Effekt gibt weder Größe noch Richtung des Mediumeffekts auch nur annähernd richtig wieder (Tab. 1).

Das Proton ist in dem organischen Lösungsmittel dann besser solvatisiert als in Wasser, wenn $\log_m \gamma_H$ negativ ist. Durch $\log_m \gamma_H$ wird die Verschiebung der pH-Skala für Lösungen gleicher Protonenaktivität in verschiedenen Lösungsmitteln, bezogen auf Standardzustände im jeweiligen Lösungsmittel, ausgedrückt. Damit ist ein quantitatives Maß für die Basizitäten der Lösungsmittel mit Bezug auf Wasser gegeben.

Tab.1 Mediumeffekte auf das Proton $\log_m \gamma_H$ für die Übertragung aus Wasser in das Lösungsmittel S bei 25°C, sowie mit der Bornschen Gleichung³⁶⁾ berechnete elektrostatische Anteile $\log_m \gamma_{el}$ für ein Ion mit Radius $r = 2\text{Å}$. Die Darstellung des Mediumeffekts erfolgt nach³⁵⁾ in der Form $\log_m \gamma$, um einen direkten Vergleich von pH-Werten zu ermöglichen.

S	$\log_m \gamma_H$ ^{a)}	$\log_m \gamma_{el}$
Methanol	+ 1,9	+ 1,08
Acetonitril (AN)	+ 8,1 ^{b)}	+ 0,84
Dimethylformamid (DMF)	- 2,6	+ 0,88
Dimethylsulfoxid (DMSO)	- 3,5	+ 0,47

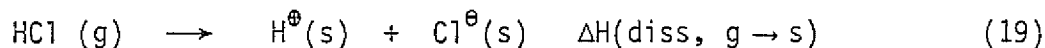
a) aus l.c.³⁵⁾

b) vgl. Kommentar im Text

Von Arnett ist vorgeschlagen worden³⁷⁾, die Protonenaffinitäten in der Gasphase allgemein als Bezugspunkt der Basizität zu verwenden. Die Protonenaffinität stellt zweifelsfrei das geeignetste Maß für die Basizität von Einzelmolekülen dar. Sie kann aber ohne Zuhilfenahme von Informationen über Solvatationsvorgänge wenig zum Verständnis von Lösungsmittelleffekten beitragen. Die Basizität des Lösungsmittels Acetonitril ist nach Tabelle 1 äußerst gering. Damit ist die geringe Dissoziation der Säuren in Acetonitril im Einklang. Dagegen ist die Protonenaffinität von Acetonitril in der Gasphase um ca 80 (kJ/mol) größer als die von Wasser^{38,39)}. Auf der Basis der Protonenaffinitäten müßte für Acetonitril $\log_m \gamma_H \approx -12$ betragen. Wir sehen daraus, daß eine krasse Diskrepanz zwischen der Basizität des Acetonitrilmoleküls und der Basizität von Acetonitril als Lösungsmittel besteht. Ähnliches gilt für Benzonitril, dessen Basizität in kondensierter Phase jedoch noch nicht bestimmt worden ist, sowie in geringerem Umfange auch für DMF und DMSO.

Nach Tabelle 1 bewirkt allein die schlechte Solvatation des Protons eine Erhöhung der pK-Werte von Säuren in Acetonitril um 8 Einheiten gegenüber Wasser. Sowohl die elektrochemische Messung von pH-Werten wie die pK-Skala in Acetonitril haben die Annahme zur Voraussetzung, daß Perchlorsäure in diesem Lösungsmittel eine starke Säure ist^{12,40,41)}. In neuerer Zeit stellte sich heraus, daß Perchlorsäure in Acetonitril in frisch angesetzten Lösungen fast nicht dissoziiert ist⁴²⁾. Acetonitril ist daher noch weniger basisch, als in Tabelle 1 angegeben. Wegen der geringen Stabilität von Lösungen starker Säuren ist es bisher nicht gelungen, den korrekten Nullpunkt für die pH-Skala in Acetonitril zu bestimmen. Die innere Konsistenz der Skala, d.h. die Vergleichbarkeit relativer Säurestärken in Acetonitril, wird davon nicht berührt. Vergleiche der Säurestärken in Acetonitril und in anderen Lösungsmitteln sind möglich, wenn man im Auge behält, daß die pK-Werte in Acetonitril und $\log_m \gamma_H$ für Acetonitril einen unbekanntem, konstanten Zahlenfaktor additiv enthalten.

Vor kurzem wurden absolute Solvatationsenthalpien für das Proton in verschiedenen aprotischen Lösungsmitteln mit Hilfe des folgenden thermodynamischen Kreises bestimmt:



Hierfür wurden die TATB-Annahme (in Gl. 21) und die nur ungenau bekannte absolute Solvatationsenthalpie des Protons in Wasser (Gl. 22) verwendet. Wir wollen statt dessen mit Hilfe der Gl. (19) - (21) die relativen Enthalpiewerte für die Übertragung des Protons aus Wasser in das organische Lösungsmittel $\Delta\text{H}(\text{aq} \rightarrow \text{s})(\text{H}^\oplus)$ betrachten (Tabelle 2).

Tab. 2 Relative Solvatationsenthalpien $\Delta\text{H}(\text{aq} \rightarrow \text{s})$ und -entropien $\Delta\text{S}(\text{aq} \rightarrow \text{s})$ des Protons bei 25°C in organischen Lösungsmitteln, bezogen auf Wasser. Berechnet aus den Daten in l.c.⁴³⁾ und³⁵⁾.

S	$\Delta\text{H}(\text{aq} \rightarrow \text{s})(\text{H}^\oplus)^{\text{a)b)}$	$\Delta\text{S}(\text{aq} \rightarrow \text{s})(\text{H}^\oplus)^{\text{b)c)}$
Acetonitril	+ 64,5 ^{±4}	+ 38 ^{±29}
DMF	- 32,2 ^{±4}	- 51 ^{±29}
DMSO	-29,4 ^{±4}	- 26 ^{±29}

a) in kJ/mol b) Fehler geschätzt aus den Fehlerangaben in⁴³⁾

c) in J/grad mol

Relative Enthalpien und freie Enthalpien der Solvation gehen einander parallel (vgl. Tabelle 1). Die Transferentropien $\Delta\text{S}(\text{aq} \rightarrow \text{s})$ für das Proton in DMF und DMSO

haben das gleiche Vorzeichen und die gleiche Größenordnung wie die der Alkaliionen⁴⁴⁾. Auch in Acetonitril werden nur für Kationen mit großen organischen Resten positive Transferentropien gefunden⁴⁴⁾. Deshalb deutet die berechnete positive Transferentropie für das Proton ebenso wie die oben erwähnten experimentellen Befunde darauf hin, daß mit der bisherigen pH-Skala die freie Solvationsenthalpie des Protons in Acetonitril zu negativ angesetzt wird.

In Benzonitril sind noch keine Bestimmungen von pH- oder pK-Werten durchgeführt worden. Konduktometrische Untersuchungen ergaben, daß HCl, HBr und HClO₄ in diesem Lösungsmittel nur wenig dissoziiert sind⁴⁵⁻⁴⁷⁾.

Transferaktivitätskoeffizienten für die Anionen organischer Säuren γ_A sind aus den Löslichkeiten der entsprechenden Silbersalze in Wasser und polaren aprotischen Lösungsmittel mit Hilfe der TATB-Annahme erhalten worden⁴⁸⁾. Die Koeffizienten γ_{HA} ergeben sich direkt (ohne Verwendung von Annahmen) aus den Löslichkeiten der undissoziierten Säuren in den unterschiedlichen Medien^{9,48)}. Von Kolthoff stammt ein Verfahren, mit Hilfe dieser Transferkoeffizienten die Ursachen für den Lösungsmiteleinfluß auf die Säurestärke quantitativ zu erfassen⁹⁾. Man kann γ_A in zwei Anteile aufspalten²⁰⁾:

$$\gamma_A = \gamma_A^{(el)} + \gamma_A^{(n)} \quad (24)$$

Der "elektrische" Anteil $\gamma_A^{(el)}$ beschreibt den Einfluß der Dielektrizitätskonstanten und der Wechselwirkungen zwischen dem Ion und Lösungsmitteldipolen und -quadrupolen, sowie die unterschiedlichen Fähigkeiten der Lösungsmittel, als Donatoren in Wasserstoffbrückenbindungen zu wirken. Der Neutralanteil $\gamma_A^{(n)}$ ist im wesentlichen ein Volumeneffekt und berücksichtigt die unterschiedlichen Energien, die zur Erzeugung eines Hohlraums von der Größe des Anions in der Lösungsmittelstruktur benötigt werden⁹⁾. Eine zu (24) analoge Aufteilung von γ_{HA} führt anstelle eines elektrischen Anteils die relativen Fähigkeiten der Lösungsmittel, als Akzeptoren in Wasserstoffbrücken zu wirken, als $\gamma(Ha)$ ein^{9,49)}:

$${}_m\gamma_{HA} = {}_m\gamma_{HA^{(n)}} + {}_m\gamma(Ha) \quad (25)$$

Kolthoff setzt die Neutralanteile für Säure und Anion gleich und bestimmt sie näherungsweise mit Hilfe der Löslichkeit der Methyl ester MeA als Analoga, die keine Donatoreigenschaften aufweisen⁹⁾:

$${}_m\gamma_{HA^{(n)}} = {}_m\gamma_{A^{(n)}} = {}_m\gamma_{MeA} - 0,6 \quad (26)$$

Aus (24) und (25) ergibt sich mit (18) eine Beziehung für die Lösungsmittelabhängigkeit der Säurestärke $\Delta pK^9)$,

$$W_{\Delta}^S pK(HA) = \log_m \gamma_H + \log_m \gamma_{A(e1)} - {}_m\gamma(Ha) \quad (27)$$

die besagt, daß ΔpK sich zusammensetzt aus drei Effekten: unterschiedliche Solvation des Protons, elektrischer Anteil an der Solvation des Anions und Wasserstoffbrücken - Akzeptorstärke der Lösungsmittel. Die im Zusammenhang mit dieser Arbeit interessierenden Daten sind in Tab. 3 zusammengestellt. Aus Tab. 3

Tab. 3 Dissoziationskonstanten und Transfer-Aktivitätskoeffizienten organischer Säuren und ihrer Anionen in Acetonitril bei 25°C. Daten aus⁴⁸⁾, soweit nichts anderes vermerkt.

Säure	pK(H ₂ O)	pK(AN)	log _m γ _{HA}	log _m γ _A	log _m γ _{A(e1)^{a)}}	log _m γ(Ha) ^{b)}
Benzoe-	4,2 ₁	20,7	-1,4 ₈	+6,9	+9,2	+0,80
4-Br-Benzoe-	3,9 ₇	19,3	-1,9 ₅	+6,2	+9,0	+0,80
4-NO ₂ -Benzoe-	3,4 ₅	18,7	-1,6 ₇	+5,5	+8,0	+0,83
3,5-Dinitro-Benzoe-	2,8 ₂	16,9	-1,7 ₈	+4,2	+6,9	+0,93
Salicyl-	3,0	16,7	-1,6 ₇	+3,9		
Pikrin-	0,3 ₅	11,0	-2,0 ₉ ^{c)}	-0,4 ₈ ^{d)}	+2,4 ₄ ^{e)}	

a) "elektrischer" Anteil am Transferkoeffizienten des Anions

b) relative Wasserstoffbrücken-Akzeptorstärke von Acetonitril, bezogen auf Wasser

c) berechnet mit log_m γ_H = 8,1 d) aus l.c.³⁴⁾ e) berechnet aus Gl. (24)

und (25) mit log_m γ(Ha) = 0,83

ergibt sich, daß Acetonitril ein schwächerer Akzeptor in Wasserstoffbrückenbindungen ist als Wasser ($\log_m \gamma(\text{Ha}) > 0$). Die "elektrischen" Anteile am Mediumeffekt auf die Anionen ${}_m \gamma_A(\text{el})$ sind positiv. Dies dürfte vor allem auf das Fehlen von Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Anionen und Acetonitril zurückzuführen sein. Andererseits treten stabilisierende Effekte auf, die mit der Größe und Polarisierbarkeit des Anions zunehmen und die auffallende Strukturabhängigkeit von ${}_m \gamma_A$ und ${}_m \gamma_A(\text{el})$ verursachen. Dadurch wird die Pikration, das polarisierbare der Reihe, in Acetonitril stabiler als in Wasser ($\log_m \gamma_A < 0$). Auch die undissoziierten Säuren werden durch Acetonitril besser solvatisiert als durch Wasser, obwohl letzteres der bessere Wasserstoffbrückenakzeptor ist. In ${}_m \gamma_{\text{HA}}$ kommen sehr spezifische Struktureffekte zum Ausdruck, wobei ebenfalls Einflüsse der Polarisierbarkeit und der Molekülgröße zu erkennen sind. Das entspricht der Erfahrung, daß die Transfer-Enthalpien ΔH_{tr} und die freien Transfer-Enthalpien ΔG_{tr} organischer Moleküle aus Gruppeninkrementen zusammengesetzt werden können, die für das betrachtete Lösungsmittelpaar spezifisch sind⁵⁰⁻⁵²).

Mit Hilfe von Gl. (27) läßt sich in einfacher Weise ein Überblick über die Lösungs-mittelabhängigkeit der Säurestärken gewinnen, da der einzige substanzspezifische Parameter in Gl. (27), ${}_m \gamma_A(\text{el})$ in Acetonitril (AN), DMF und DMSO ähnliche Zahlenwerte annimmt. Es gilt:

$$\log {}^{\text{DMF}}_m \gamma_A(\text{el}) = \log {}^{\text{AN}}_m \gamma_A(\text{el}) + 0,8 \pm 0,2 \quad (28)$$

$$\log {}^{\text{DMSO}}_m \gamma_A(\text{el}) = \log {}^{\text{AN}}_m \gamma_A(\text{el}) - 0,3 \pm 0,2 \quad (29)$$

Von etwas größerem Einfluß sind die unterschiedlichen Akzeptorstärken der Lösungsmittel; es gilt⁹): $\log_m \gamma(\text{Ha}) = -0,7$ für DMF und $\log_m \gamma(\text{Ha}) = -1,1$ für DMSO. Demnach ist für die sehr unterschiedliche Dissoziation der Säuren in Acetonitril, DMF und DMSO ganz überwiegend die unterschiedliche Basizität der Lösungsmittel, ausgedrückt durch $\log_m \gamma_{\text{H}}$, verantwortlich. Die Basizitäten von Acetonitril, DMF und DMSO als Lösungsmittel gehen parallel mit ihren Protonenaffinitäten in der Gasphase, sind

jedoch nicht mit den Basizitäten von Lösungsmitteln anderer Typen (inerte, protische) korreliert.

2.2. Assoziationsgleichgewichte in Acetonitril

In verdünnter Lösung in Acetonitril sind 1:1 wertige Salze fast vollständig dissoziiert, wenn keine Wasserstoffbrücken zwischen Kation und Anion ausgebildet werden können^{10,53-57}). Die Assoziationstendenz der Alkalisalze nimmt zu mit zunehmendem kristallographischem Radius des Kations und verringert sich mit zunehmender Größe des Anions⁵⁶). Das läßt sich damit erklären, daß die Alkaliionen durch Acetonitril solvatisiert werden, große Anionen dagegen nicht^{56,58}). Mit unterschiedlichen Methoden gewonnene Zahlenwerte für die Assoziationskonstanten stimmen oft nicht gut überein; z.B. wurde für NaClO_4 durch konduktometrische Messungen $K_{\text{ass}}^{25^\circ\text{C}} = 16 \text{ (M}^{-1}\text{)}$ ⁵⁶) und $20,8 \text{ (M}^{-1}\text{)}$ ⁵⁹) gefunden und $0,36 \text{ (M}^{-1}\text{)}$ mit IR-Spektroskopie⁶⁰), entsprechend für Tetra-n-butylammoniumbromid $K_{\text{ass}}^{25^\circ\text{C}} = 13,2 \pm 0,3 \text{ (M}^{-1}\text{)}$ konduktometrisch⁶¹) und $K_{\text{ass}}^{29^\circ\text{C}} = 0,78 \text{ (M}^{-1}\text{)}$ mit NMR-Spektroskopie⁵⁷).

Die Stabilität von Ionenpaaren wird durch Wasserstoffbrückenbindungen zwischen Kationen und Anionen wesentlich erhöht. Bei Salzen aus Aminen und schwachen Säuren ist neben der Ionenassoziation auch die Rückbildung von Säure und Base in Lösung zu berücksichtigen^{62a}). Assoziationskonstanten für diese Systeme sind bislang fast ausschließlich über die konduktometrische Konzentrationsbestimmung der Ionen im Gleichgewicht gemessen worden^{62,63}). Unter Bedingungen, wo keines der Gleichgewichte (1) - (4) unterdrückt werden kann, ist dieses Verfahren ungenau, da vier verschiedene Ionenarten gleichzeitig vorliegen. Bei Kenntnis der pK-Werte und der Homokonjugationskonstanten (die Assoziationskonstanten in Gl. (3) und (4)) von Säure und Base können jedoch auch spektroskopische und Löslichkeitsmessungen für die Bestimmung der Assoziationskonstanten eingesetzt werden⁶⁴). Dissoziations- und Homokonjugationskonstanten vieler Säuren sind von Kolthoff und Mitarbeitern gemessen worden^{4,12,16,41,62,65}).

Durch die Einwaagekonzentration des Salzes und vier Massenwirkungskonstanten wird das Reaktionssystem nach Gl. (1) - (4) vollständig beschrieben. Wenn drei der Konstanten bekannt sind und die Gleichgewichtskonzentration eines Stoffes gemessen werden kann, läßt sich mit dieser Information die Konstante K_f für die Bildung von Ionenpaaren aus Säure und Base (Gl. 2a), bzw. die zugehörige Assoziationskonstante der Ionen K_{ass} (Gl. 2b) berechnen⁶⁴).

Die Flanke der längstwelligen UV-Absorptionsbande des Salicylations bei 26500 - 27500 cm^{-1} wird bei der Assoziation mit Morpholin nach kurzen Wellen verschoben. Daher konnte die Konzentration des Salicylations im Gleichgewicht direkt UV-spektroskopisch bei 27000 cm^{-1} ($\epsilon = 11,4$) bestimmt werden. Benzoesäure und 4-Cyanphenol ($\text{pK} = 22,7$) sind in Acetonitril schwache Säuren. Mit einer geringeren als der äquivalenten Menge an Morpholin bilden sie fast ausschließlich Assoziat AHB; unter diesen Bedingungen kann die Konzentration an Ionen im Gleichgewicht vernachlässigt werden. Die Umsetzung der Säuren mit Morpholin wurde UV-spektroskopisch verfolgt. Mit Hilfe des Extinktionsdifferenzendiagramms⁶⁶) konnte bestätigt werden, daß die Vernachlässigung der weiteren Gleichgewichte gerechtfertigt war. Die Assoziationskonstante und der Extinktionskoeffizient des Assoziats wurden nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate jeweils gleichzeitig bestimmt.

Bei 3,5-Dinitro- und 4-Nitrobenzoesäure sind die Unterschiede zwischen den Spektren von Säure, Ionenpaar und Anion für eine derartige Messung nicht geeignet. Die Löslichkeit von Morpholiniumsalzen dieser Säuren in Acetonitril wird durch Zusatz von Morpholin zum Lösungsmittel erniedrigt. Da das Löslichkeitsprodukt und damit die Aktivität des Ionenpaars sowie das Produkt aus den Aktivitäten der freien Ionen unter diesen Bedingungen konstant bleiben, kann K_f mit Hilfe von (mindestens) zwei Löslichkeitsmessungen berechnet werden⁶⁴). Zu diesem Zweck wurden Morpholiniumsalze der beiden Säuren jeweils mehrere Stunden lang mit Acetonitril, sowie in getrennten Versuchen mit Lösungen von Morpholin in Acetonitril in einem thermostatisierten Gefäß equilibriert. Danach wurde die überstehende Lösung abgesaugt und

nach Ansäuern mit Perchlorsäure die Konzentration der 3,5-Dinitro- bzw. 4-Nitro-Benzoesäure UV-spektroskopisch bestimmt. Die Resultate sind in Tab. 4 zusammengefaßt.

Tab. 4 Gleichgewichtskonstanten K_f für die Bildung von Ionenpaaren aus Morpholin und Säuren in Acetonitril bei 20°C, sowie Homokonjugationskonstanten K_H (bei 25°C).

Säure	$K_f(M^{-1})^a)$	$K_H (M^{-1})^{b,c)}$
Morpholiniumion	-	$10^d)$
Salicylsäure	$(3,5 \pm 1) \cdot 10^3$	2 000
3,5-Dinitro-Benzoe-	$(1,1 \pm 0,4) \cdot 10^5$	10 000
4-Nitro-Benzoe-	$(3,1 \pm 1) \cdot 10^3$	7 000
Benzoe-	250 ± 30	4 000
4-Cyan-Phenol	$220 \pm 20^e)$	6 500 ^{f)}

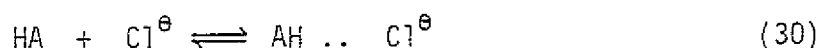
a) $K_f = \frac{c_{AHB}}{c_{AH}c_B}$; b) $K_H = \frac{c_{AHA}}{c_{AH}c_A}$

c) aus l.c.⁶⁵⁾, soweit nichts anders vermerkt

d) l.c.⁶⁾ e) Wasserstoffbrückenkomplex; s. Text

f) interpoliert aus dem Hammett-Plot, l.c.⁴⁾

In den vorliegenden Untersuchungen über die Assoziation substituierter Benzoessäuren mit Tetramethylguanidin^{62b)}, Dimethylbenzylamin^{62b)}, Morpholin⁶⁴⁾ und mit der Indikatorbase Neutralrot⁶⁷⁾ erfüllt $\log K_f$ für die nicht-ortho-substituierten Säuren Hammett-Beziehungen mit sehr ähnlichen ρ -Werten (Abb. 1, Tab.5). Weitere Hammett-Beziehungen erfüllen: 1. die pK-Werte der substituierten Benzoessäuren und Phenole mit dem Chloridion^{62b)}, 2. die Gleichgewichtskonstanten der Heterokonjugation substituierter Benzoessäuren und Phenole mit dem Chloridion^{62b)}



sowie 3. die Gleichgewichtskonstanten der Heterokonjugation von Anionen substituierter Benzoessäuren und Phenole mit 4-Bromphenol (HR)^{62b)}

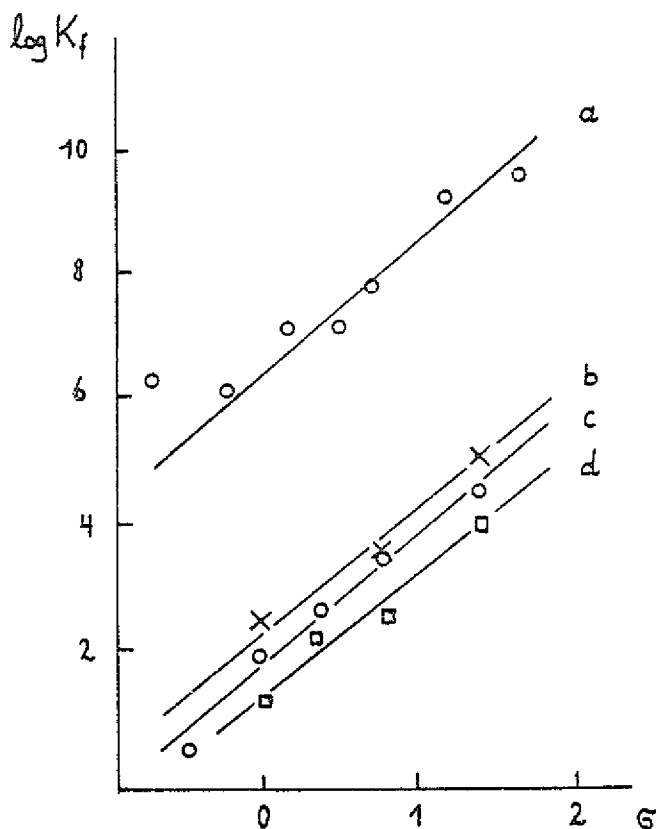


Abb.1 Hammett-Beziehungen für die Bildungskonstanten K_f von Ionenpaaren aus substituierten Benzoesäuren und a) Tetramethylguanidin, b) Morpholin, c) Dimethylbenzylamin, d) Neutralrot

Für die Interpretation der Assoziationskonstanten K_f ist die Tatsache von Bedeutung, daß für $\log K_f$ nahezu der gleiche ρ -Wert gilt wie für die Dissoziation der Benzoesäuren, welcher wesentlich höher ist als diejenigen für die Heterokonjugation nach Gl. (30) und (31) (Tab.5). Daraus ergibt sich, daß in den Assoziaten aus Benzoesäuren und den oben genannten Aminen das Proton fast vollständig auf das Amin übertragen ist; d.h. das Gleichgewicht



Tab. 5 Die Konstanten der Hammett-Gleichung für verschiedene Säure-Basen-Gleichgewichte substituierter Benzoessäuren HA in Acetonitril

Gleichgewicht	ρ -Wert	Achsenabschnitt	Lit.
$HA + B_1 \rightleftharpoons A^\ominus \dots HB_1$ a)	2,2	5,9	62b
$HA + B_2 \rightleftharpoons A^\ominus \dots HB_2$ b)	2,1	1,7	62b
$HA + B_3 \rightleftharpoons A^\ominus \dots HB_3$ c)	1,8 ₅	2,3	64
$HA + B_4 \rightleftharpoons A^\ominus \dots HB_4$ d)	1,8	1,3	67
$HA \rightleftharpoons A^\ominus + H^\oplus$	2,4	20,7	62b
$HA + Cl^\ominus \rightleftharpoons HA \dots Cl^\ominus$	0,5	2,2	62b
$A^\ominus + HR \rightleftharpoons A^\ominus \dots HR$	0,6	3,5	62b

a) B_1 = Tetramethylguanidin b) B_2 = Dimethylbenzylamin

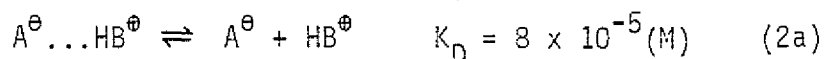
c) B_3 = Morpholin d) B_4 = Neutralrot

liegt auf der Seite des Ionenpaares. Die Heterokonjugate $AH \dots Cl^\ominus$ und $A^\ominus \dots HR$ sind Wasserstoffbrückenkomplexe mit sehr unsymmetrischem Potential für das Proton, das gänzlich auf der Seite der Benzoensäure bzw. des 4-Br-Phenols lokalisiert ist⁶⁵). Erwartungsgemäß wird die Gleichgewichtslage der Wasserstoffbrücken-Assoziation in (30) und (31) weniger durch Substituenten beeinflusst als die der Protonenübertragung⁶⁸).

Mit experimentellen Mitteln können Ionenpaare dann von Wasserstoffbrückenkomplexen unterschieden werden, wenn ihre Spektren (IR oder UV) untereinander und von denen von Säure und Anion genügend verschieden sind. Das ist bei einigen substituierten Phenolen der Fall⁶⁹⁻⁷²).

Bei Zugabe von Morpholin zu einer Lösung von 4-Cyanphenol in Acetonitril wird eine Extinktionserhöhung in der längstwelligen UV-Bande des Phenols, aber keine Verschiebung der Bande beobachtet⁶⁴). Das Assoziat ist daher als Wasserstoffbrückenkomplex anzusprechen. 4-Nitro-phenol und Triäthylamin bilden beide Formen des

Assoziats und freie Ionen; die Gleichgewichte sind durch die folgenden Konstanten charakterisiert⁷³⁾:

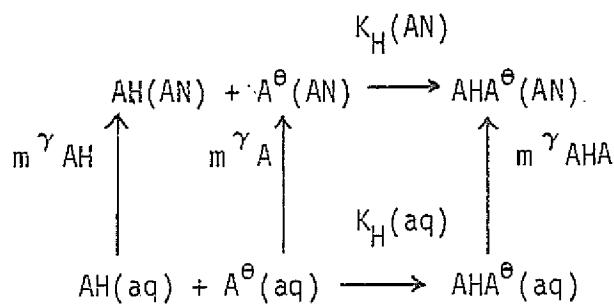


Es ist aufschlußreich, daß dieses System ein symmetrisches Doppelminimumpotential für das Proton aufweist, da beide Formen des Assoziats spektroskopisch unterscheidbar sind und $K_{\text{T}} = 1$ ist, während andererseits die Dissoziationskonstante des Triäthylammoniumions um einen Faktor 200 größer ist als die von 4-Nitrophenol. Man kann hieraus direkt die unterschiedlichen Solvatationseffekte auf Dissoziationsgleichgewichte mit verschiedenem Ladungstyp ablesen.

Im allgemeinen spielen Wasserstoffbrückengleichgewichte zwischen Neutralmolekülen (Gl. 8) in Acetonitril eine geringere Rolle als in inerten²⁾ Lösungsmitteln⁷⁴⁾. Carbonsäuren sind bis zu Konzentrationen über 0.2 M nicht dimerisiert⁷⁵⁻⁷⁷⁾. Obwohl Acetonitril ein schwacher Wasserstoffbrückenakzeptor ist⁷⁸⁾, konkurriert es mit den gelösten Akzeptoren nach Gl. (6) und (7). Die Differenz der Wasserstoffbrückenenergien eines gegebenen Systems in einem inerten Lösungsmittel, z.B. Cyclohexan und in Acetonitril ist gleich der Bildungsenergie der Wasserstoffbrückenbindung zwischen dem Donor und Acetonitril in Cyclohexan⁷⁹⁾. Daher können Assoziationskonstanten und Bildungsenthalpien für viele Wasserstoffbrückenkomplexe in Acetonitril mit Hilfe des umfangreichen Zahlenmaterials, das in inerten Lösungsmitteln gesammelt worden ist^{37,74,80-82)}, abgeschätzt werden.

Die Eigenschaften von Lösungen in Acetonitril, die eine Säure und deren korrespondierendes Anion enthalten, werden schon bei niedrigen Konzentrationen durch das Auftreten von homokonjugaten Ionen (nach Gl.3) verändert^{4,8,65)}. Die Homokonjugation ist ein aus der Chemie anorganischer Festkörper bekanntes Phänomen⁸³⁾. Insbesondere Alkali- und Ammoniumhalogenide bilden saure Salze, unter denen das KHF_2

wegen seiner extrem kurzen und stabilen Wasserstoffbrückenbindung besonderes Interesse erlangt hat⁸⁴⁾. Aus der Zunahme der Löslichkeit von Benzoesäure in wässriger Na-Benzolat-Lösung ist darauf geschlossen worden, daß das homokonjugate Benzoat auch in wässriger Lösung auftritt⁸⁵⁾. Seine Bildungskonstante wurde bei 25°C in Wasser⁸⁵⁾ zu $K_H = 1,8(M^{-1})$, in Acetonitril⁶⁵⁾ zu $K_H = 4000(M^{-1})$ bestimmt. Mit Hilfe eines einfachen thermodynamischen Kreises läßt sich daraus der Transferkoeffizient ${}_m \gamma_{AHA}$ des homokonjugaten Anions für die Übertragung aus Wasser in Acetonitril berechnen:



Wir erhalten $\log_m \gamma_{AHA} = +2,1$ im Vergleich mit $\log_m \gamma_A = +6,9$ für das Anion. Durch die Homokonjugation wird eine wesentliche Stabilisierung des Anions in Acetonitril erreicht. Das drückt sich auch in den Bildungsenthalpien für die homokonjugaten Anionen von 4-Br-Benzoesäure und 4-Nitrophenol aus⁸⁶⁾ (Tab. 6). Diese wurden durch spektralphotometrische Titrations im Temperaturbereich von 10 bis 50°C erhalten. Tetraäthylammonium-4-nitrophenolat kann mit dem Phenol direkt titriert werden⁸⁶⁾. Dagegen wurde 4-Brom-Benzoesäure mit der Acridinorange-Base titriert und K_H indirekt aus der Titrationskurve für BH^\oplus bestimmt⁸⁶⁾.

Heterokonjugate des Chlorid- und Nitrations mit verschiedenen Protonendonatoren⁷⁶⁾ sind wesentlich weniger stabil als die von uns untersuchten Homokonjugate⁸⁶⁾ (Tab. 6). Ihre Bildungsenthalpien hängen nur wenig von den Eigenschaften der Protonendonatoren ab⁷⁶⁾. In der Gasphase nimmt die Energie der Wasserstoffbrückenbindung zwischen substituierten Phenolen (HA) und dem Chloridion bezüglich der Dissoziation in HA und Cl^\ominus linear mit der Acidität von HA zu, bezüglich der Dissoziation in A^\ominus und HCl linear mit der Basizität von A^\ominus ⁸⁷⁾. Der Einfluß von Substituenten an HA auf die Bildungskonstanten von $AH \dots Cl^\ominus$ ist in Acetonitril auf ca. 1/6 des Wertes

Tab. 6 Bildungsenthalpien und -entropien der Wasserstoffbrückenkomplexe aus Anionen und Neutramolekülen in Acetonitril.

Anion	Protonendonator	$-\Delta H$ (kJ/mol)	$-\Delta S$ (J/grad mol)	Methode ^{a)}	Lit.
4-Br-Benzoat	4-Br-Benzoesäure	32 ± 4	21 ± 7	T	86
4-Nitrophenolat	4-Nitrophenol	$33,8 \pm 1$	$30,6 \pm 6$	T	86
NO_3^-	H_2O	8,7		K	76b
Cl^\ominus	$\text{CHCl}_3, \text{H}_3\text{O}^+, \text{CH}_3\text{COOH}$ $\text{CH}_2\text{ClCOOH}, \text{CF}_3\text{COOH}$	9,6-13,5	-14.4 bis +36	K	76a

a) T = spektralphotometrische Titration im Temperaturbereich 10 bis 50°C,
K = Kombination aus Messung der Gleichgewichtskonstanten (NMR bzw. Löslichkeitsmethode) und Kalorimetrie bei 25°C.

in der Gasphase abgeschwächt⁸⁷⁾. Alle genannten Befunde deuten darauf hin, daß die Stabilität der Wasserstoffbrückenkomplexe aus Anionen und Neutramolekülen in Acetonitril vor allem durch die Basizitäten der Anionen bestimmt wird. Homokonjugate Anionen werden nicht durch eine gemittelte Struktur mit delokalisierte Ladung gegenüber den unsymmetrischen heterokonjugaten Ionen zusätzlich stabilisiert. Die Strukturen von Säure und Anion bleiben im Komplex AHA^\ominus erhalten und sind UV-spektroskopisch erkennbar⁸⁸⁾. In der symmetrischen Wasserstoffbrücke wechselt das Proton seinen Aufenthaltsort mit einer Geschwindigkeit, die zwischen den Zeitskalen von IR- und UV-Spektroskopie (10^{-11} - 10^{-13} sec) liegt⁸⁸⁾.

Komplexe Kationen BHB^\oplus werden vor allem von alipathischen Aminen mit den entsprechenden Ammoniumionen gebildet^{6,89,90c)}; die Bildungskonstanten K_H bei 25°C nehmen Beträge zwischen 1 und 40 (M^{-1}) an. In konzentrierten Lösungen konnten auch die analogen homokonjugaten^{90a)} und heterokonjugaten^{90b)} Kationen von heterocyclischen Basen nachgewiesen werden. Die IR-Spektren aller Komplexe wurden dahingehend interpretiert, daß das Proton sich in einem asymmetrischen Potential mit einfachem Minimum befindet⁹⁰⁾. Sterische Faktoren sind sehr wichtig für die Stabilität der

konjugaten Ionen BHB^{\oplus} , die deshalb von tertiären Aminen außer Trimethylamin und von längerkettigen sekundären Aminen nicht gebildet werden⁶⁾.

Folgende qualitative Regeln gelten für alle hier behandelten Assoziationsformen:

- 1.) Die Stabilität der Komplexe (auch der symmetrischen AHA^{\ominus} und BHB^{\oplus}) nimmt mit wachsender Basizität des Protonenakzeptors zu.
- 2.) Die Assoziationsstendenz nimmt ab, wenn bei einem Partner die Ladung über ein π -Elektronensystem weitgehend delokalisiert oder durch eine intramolekulare Wasserstoffbrücke stabilisiert ist.
- 3.) Entsprechend nimmt die Assoziationsstendenz von neutralen Molekülen mit zunehmender Polarisierbarkeit ab.
- 4.) Elektrolyte mit komplexen Ionen (auch AHA^{\ominus} und BHB^{\oplus}) sind stärker dissoziiert als solche aus einfachen Ionen.

Wir wollen den Einfluß der unterschiedlichen Assoziationsstendenz der Reaktionspartner auf die Säure-Basen-Gleichgewichte an zwei Beispielen betrachten:

a) die pK-Werte einer Anzahl von Azoindikatoren sind in Puffergemischen aus 10^{-3}M eines Tetraalkylammoniumpikrats und wechselnden Mengen Pikrinsäure gemessen worden¹³⁾. Die Zusammensetzung der Lösungen war durch die pK-Werte der Reaktionspartner gegeben, da weder Ionenpaare noch homokonjugate Ionen in Erscheinung traten (die Homokonjugationskonstante der Pikrinsäure¹²⁾ ist $K_H = 2(\text{M}^{-1})$).

b) 3,5-Dinitrobenzoesäure⁶²⁾ ($K_H = 10\ 000(\text{M}^{-1})$) und Morpholin⁶⁾ ($K_H = 10(\text{M}^{-1})$) assoziieren stark⁶⁴⁾ ($K_f = 1,1 \times 10^5(\text{M}^{-1})$). In diesem Fall geben die pK-Werte von Säure und Base keine auch nur annähernd richtige Vorstellung von der Zusammensetzung einer Lösung, die je 10^{-3}M an Säure und Base enthält (Tab. 7).

Tab. 7 Zusammensetzung einer Lösung aus gleichen Teilen Morpholin und 3,5-Dinitrobenzoesäure (jeweils $10^{-3}M$) in Acetonitril bei $25^{\circ}C$. Gleichgewichtskonzentrationen berechnet aus den pK-Werten bzw. unter Berücksichtigung der Assoziate. Die Konzentrationen sind in % der Einwaage angegeben.

	HA	B	A^{\ominus}	BH^{\oplus}	$A^{\ominus}HB^{\oplus}$	AHA^{\ominus}	BHB^{\oplus}
Nur pK-Werte berücksichtigt	58	58	42	42	-	-	-
Tatsächliches System ^{a)}	6,8	10,6	4,8	7,6	82,0	3,2	0,01

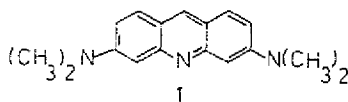
a) Auf eine Temperaturkorrektur für K_f (bestimmt bei $20^{\circ}C$) wurde verzichtet, da die Änderung wegen der geringen Temperaturabhängigkeit von K_f ⁶³⁾ innerhalb der Fehlergrenze der Messung liegt.

2.3. Zur Energetik von Säure - Basen- Reaktionen in Acetonitril und Benzonitril.

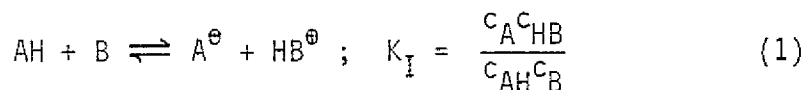
Zwischen den Aciditäten substituierter Benzoessäuren und Phenole in der Gasphase und in Lösung in Wasser, DMSO und Acetonitril bestehen lineare Zusammenhänge⁹¹⁻⁹³⁾. Die Substituenteneffekte sind am größten in der Gasphase; in DMSO sind sie nur wenig abgeschwächt. Substituenten beeinflussen in der Gasphase und in DMSO die Dissoziationsenthalpie⁹²⁾. In Wasser sind die Effekte um Faktoren von 7 - 10 verringert⁹²⁾. Es konnte gezeigt werden, daß auch in wässriger Lösung die Dissoziationsenthalpien der Säuren von den Substituenten abhängen⁹²⁾. Im gleichen Maße, wie die Dissoziation einer Säure durch Substituenten erleichtert wird, nimmt aber die Stabilisierung des Säureanions durch Wasserstoffbrückenbindungen mit dem Lösungsmittel ab. Diese beiden Enthalpieeffekte kompensieren sich weitgehend⁹²⁾. Deshalb tritt in Wasser der Substituenteneffekt als Entropieeffekt in Erscheinung. In Acetonitril sind die Substituenteneffekte auf die Dissoziationskonstanten der Benzoessäuren und Phenole um Faktoren von 5 bzw. 3,5 gegenüber der Gasphase abgeschwächt^{65,91)}. Leider sind keine Daten vorhanden, die für die Untersuchung der

thermochemischen Beziehungen zwischen der Säurestärke und der Solvataion der Ionen in diesem Lösungsmittel geeignet sind. Die Neutralisationswärmen substituierter Benzoesäuren sind zwar durch thermometrische Titration mit Diphenylguanidin in Acetonitril gemessen worden⁹⁴⁾. In dieser Arbeit wurden aber die Ionenassoziation, die Homokonjugation der Anionen und ihre Heterokonjugation mit Wasser^{75,95)}, das in vergleichbarer Menge mit den Säuren vorlag, nicht berücksichtigt. Welcher Prozentsatz an den gemessenen Enthalpiewerten auf diese Reaktionen zurückzuführen ist, kann nicht abgeschätzt werden. Die gleichen Einwände betreffen auch eine frühere Bestimmung der Neutralisationswärmen von Aminen in Acetonitril⁹⁶⁾. In den von uns untersuchten Systemen trägt die Homokonjugation wesentlich zur Reaktionsenthalpie bei (vgl. Tab. 6 und 8).

Die Umsetzung der Indikatorbase Acridinorange I mit 4-Nitrophenol, 4-Nitro- und 4-Br-Benzoesäure wurde in Acetonitril spektralphotometrisch im Temperaturbereich

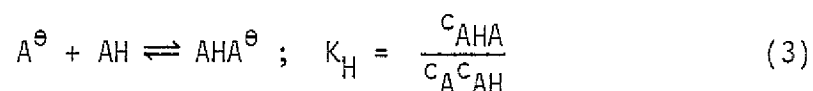


6-43°C untersucht⁹⁷⁾. Hierbei wurden Lösungen von I in einem Gefäß mit angeschmolzener Küvette mit Säurelösungen in Stickstoffatmosphäre titriert. Alle Messungen wurden bei konstanter Ionenstärke (0,1 M Tetrabutylammonium-hexafluorophosphat (TBFP)) ausgeführt. Die Temperatur wurde in der Küvette auf $\pm 0,05^\circ\text{C}$ genau gemessen. Aus den Titrationskurven mit 4-Nitro-Benzoesäure erhält man die Gleichgewichtskonstante K_I des Gleichgewichts (1):



Wegen der niedrigen Konzentrationen der Reaktanten ($< 5 \cdot 10^{-5} \text{M}$) und der geringen Assoziationsneigung von I wurden keine Ionenpaare oder homokonjugierten Ionen beobachtet. Zur Titration von I mit den schwächeren Säuren 4-Br-Benzoesäure und

4-Nitrophenol werden größere Säuremengen benötigt. Hier tritt die Homokonjugation der Anionen in Erscheinung:



Die Auswertung der Titrationskurven mit verschiedenen Assoziationsmodellen (Beteiligung unterschiedlicher Kombinationen der Gleichgewichte (1)-(3) und (8) sowie Anlagerung zweier Säuremoleküle an ein Anion oder die Base) zeigte, daß keine weiteren Produkte in erfaßbarer Menge gebildet werden⁹⁷⁾. Wenn nur die Gleichgewichte (1) und (3) vorliegen, gilt die Beziehung

$$\frac{c_{BH}^2}{c_{AH} c_B} = K_I + K_I K_H \cdot c_{AH} \quad (33)$$

Bei der Darstellung der Meßwerte mit Gl. (33) wurden Geraden erhalten, deren Korrelationskoeffizienten typisch $r^2 > 0,96$ betragen.

K_H kann aus den Titrationskurven erhalten werden, aber eine gesonderte Messung ist vorzuziehen. Das zeigt sich an den Korrelationskoeffizienten der Geraden nach Gl. (33). Bei 7 Bestimmungen des Parameters $K = K_I K_H$ für 4-Br-Benzoessäure war $r^2 > 0,946$; der Mittelwert aus den Korrelationskoeffizienten war $\bar{r}^2 = 0,973$.

Hier konnte K_H nicht direkt gemessen werden. Bei 4-Nitrophenol ermöglichen die Unterschiede zwischen den UV-Spektren des Phenols, des Phenolations und des homokonjugaten Anions die spektralphotometrische Titration des Tetrabutylammoniumsalzes mit dem Phenol. Unter Verwendung der gesondert bestimmten Homokonjugationskonstanten erhielten wir für das System I/4-Nitrophenol nach Gl. (33) Geraden mit $r^2 > 0,988$ und $\bar{r}^2 = 0,994$. Die Temperaturabhängigkeit von K für beide Systeme ist in Abb. 2 dargestellt.

Die Konstanten K_I gehen parallel mit den pK-Werten der Säuren. Die Reaktionsenthalpien der beiden Benzoessäurederivate sind deutlich größer als die des 4-Nitrophenols; auch hierin besteht eine Parallelität mit den Aciditäten der Protonendonatoren (Tab. 8).

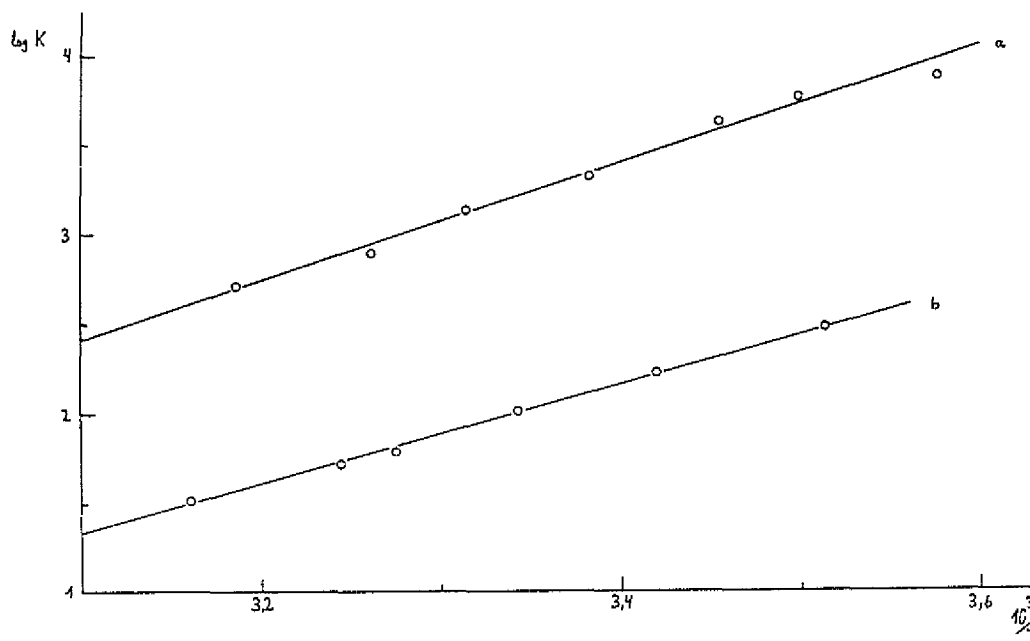


Abb. 2 Temperaturabhängigkeit von $K = K_I K_H$ für die Systeme
 a) $\underline{\underline{I}}/4$ -Br-Benzoesäure, b) $\underline{\underline{I}}/4$ -Nitrophenol in Acetonitril.

Tab. 8 Thermodynamische Daten für die Reaktionen von Säuren mit Acridinorange
 in Acetonitril (AN) und Benzonitril (BN).

Säure	Lösungs- mittel	Gesamtreaktion ^{a)}		Säure-Basen-Reaktion ^{b)}	
		$-\Delta H^c)$	$-\Delta S^d)$	$-\Delta H^c)$	$-\Delta S^d)$
4-Br-Benzoe-	AN	$71,2^{\pm 7}$	$168^{\pm 30}$	$40,0^{\pm 5}$	$164^{\pm 30}$
4-Nitro-Benzoe-	AN	-e)	-e)	$35,1^{\pm 8}$	$116^{\pm 40}$
4-Nitro-Phenol	AN	$60,2^{\pm 3}$	$156^{\pm 12}$	$19,9^{\pm 3}$	$102^{\pm 14}$
4-Nitro-Phenol	BN	$70,8^{\pm 3}$	$175^{\pm 10}$	$19,1^{\pm 3}$	$103^{\pm 12}$
3-CH ₃ -4-Nitro- Phenol	BN	$57,8^{\pm 3}$	$146^{\pm 9}$	$20,2^{\pm 3}$	$116^{\pm 10}$
3-Cl-4-Nitro- Phenol	BN	$68,8^{\pm 3}$	$139^{\pm 12}$	$31,3^{\pm 3}$	$109^{\pm 12}$

a) $B + 2HA \rightarrow BH^{\oplus} + AHA^{\ominus}$; b) $B + HA \rightarrow BH^{\oplus} + A^{\ominus}$; c) in (kJ/mol); d) in (J/grad mol); e) unter den experimentellen Bedingungen nicht zugänglich.

Ganz analoge Verhältnisse werden bei der Reaktion von I mit 3-Methyl-4-Nitro-, 4-Nitro- und 3-Cl-4-Nitro-Phenol in Benzonitril beobachtet⁹⁷⁾. Bei den Untersuchungen wurde die oben beschriebene Technik angewendet. Die Homokonjugationskonstanten der Phenole wurden gesondert bestimmt. Ihre Zahlenwerte sind innerhalb der Fehlergrenzen gleich und weisen die gleiche Temperaturabhängigkeit auf (Abb. 3). Aus der Temperaturabhängigkeit von K_H erhält man für die Homokonjugation dieser Phenole: $\Delta H = -37,6 \pm 1,4$ (kJ/mol) und $\Delta S = -30 \pm 4$ (J/grad mol).

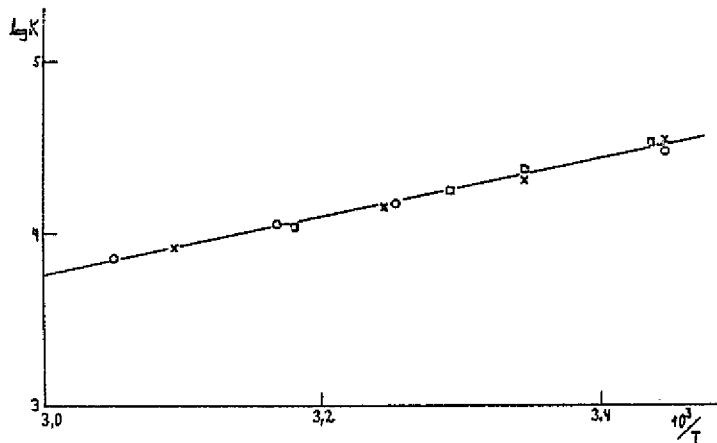


Abb. 3 Temperaturabhängigkeit von K_H in Benzonitril:

x = 3-Cl-4-Nitro-, o = 3-CH₃-4-Nitro-, □ = 4-Nitrophenol

Die bei der Umsetzung von I mit den drei Phenolderivaten erhaltenen Titrationskurven wurden in der gleichen Weise, wie oben beschrieben, ausgewertet. Wie in Acetonitril erhält man die beste Anpassung der Meßdaten bei ausschließlicher Berücksichtigung der Gleichgewichte (1) und (3). In Abb. 4 ist die Temperaturabhängigkeit des Parameters K für die drei Systeme dargestellt. Die Einzelwerte von K ergeben in Darstellungen nach Gl. (33) Geraden. Im System I/3-Methyl-4-Nitrophenol sind die Korrelationskoeffizienten $r^2 > 0,987$, der Mittelwert ist $\bar{r}^2 = 0,992$; bei I/4-Nitrophenol ist $r^2 > 0,982$ und $\bar{r}^2 = 0,994$; bei I/3-Cl-4-Nitrophenol ist $r^2 > 0,980$ und $\bar{r}^2 = 0,988$. Der Zusammenhang zwischen $\log K$ und $1/T$ läßt sich als

Gerade interpretieren (Abb. 4). Damit erhält man die in Tabelle 8 angegebenen thermodynamischen Daten. Sowohl in Benzonitril wie in Acetonitril sind die Bildungsenthalpien der homokonjugaten Ionen der Phenole betragsgemäß größer als die Reaktionsenthalpien der Ionenreaktionen.

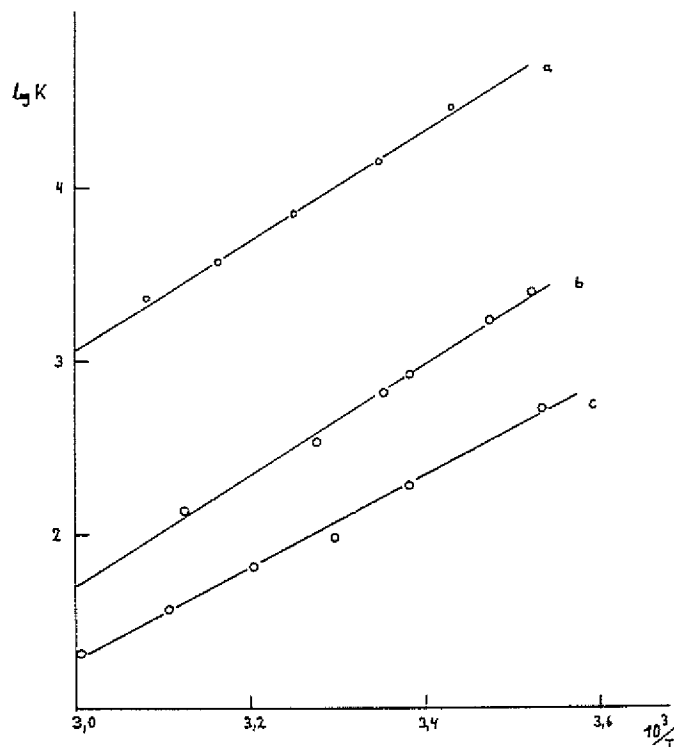


Abb. 4 Temperaturabhängigkeit von $K = K_I K_H$ in Benzonitril für die Systeme
 a) $\text{I}/3\text{-Cl-4-Nitro-}$, b) $\text{I}/4\text{-Nitro-}$ und c) $\text{I}/3\text{-CH}_3\text{-4-Nitro-Phenol}$

Aus der - auch im Vergleich mit Acetonitril - großen Stabilität der homokonjugaten Ionen in Benzonitril ergibt sich eine bemerkenswerte Konsequenz. Wenn man I mit 4-Nitrophenol in Acetonitril und in Benzonitril umgesetzt, dann werden in Benzonitril ($\epsilon = 25,2$) bei gleicher Konzentration der Reaktanten mehr Ionen gebildet als in dem polareren Lösungsmittel Acetonitril ($\epsilon = 36$). Dieser Effekt ist von der Ionenstärke abhängig, tritt aber selbst in sehr verdünnten Lösungen ($I \approx 5 \cdot 10^{-5} \text{M}$) auf. Die Konstante K_I der Ionenreaktion ist in Benzonitril erwar-

tungsgemäß kleiner als in Acetonitril. Die Abnahme von K_I wird aber überkompensiert durch die Zunahme von K_H , sodaß der Zahlenwert von $K = K_I K_H$, der im wesentlichen den Umsatz charakterisiert, hier größer ist (Tab. 9). Stärker als durch diesen Befund kann sich die Bedeutung der Wasserstoffbrückenassoziate für die Säure - Basen - Gleichgewichte in aprotischen Lösungsmitteln kaum manifestieren.

Tab. 9 Gleichgewichtskonstanten für die Umsetzung von Acridinorange I mit 4-Nitrophenol in Acetonitril und Benzonitril bei 25°C.

Ionenstärke I (M)	Acetonitril		Benzonitril	
	≈ 0	0,1	≈ 0	0,1
$K^a)$	36 ± 2	117 ± 8	83 ± 4	691 ± 50
$K_I^a)$	$6,1 \cdot 10^{-3}$	$2,5 \cdot 10^{-2}$	$2,5 \cdot 10^{-3}$	$2,7 \cdot 10^{-2}$
$K_H^a)$	$(5,9 \pm 0,6) \cdot 10^3$	$(4,6 \pm 0,5) \cdot 10^3$	$(3,2 \pm 0,4) \cdot 10^4$	$(2,5 \pm 0,2) \cdot 10^4$

a) Gleichgewichtskonstanten in Konzentrationseinheiten

3. Zur Kinetik von Säure-Base-Reaktionen in Acetonitril

Protonenübertragungsreaktionen zwischen normalen Säuren und Basen (d.h. solche vom OH-, NH-, z.T. SH-Typ) gehören zu den schnellsten Reaktionen in Lösung. Sie galten lange Zeit als "unmeßbar schnell"⁹⁸⁾. Erst durch die Entwicklung der Relaxationsmethoden, die untrennbar mit dem Namen Manfred Eigen verbunden ist, wurden diese Reaktionen einer kinetischen Untersuchung zugänglich gemacht. In der Folgezeit sind die Säure-Base-Reaktionen in Wasser insbesondere mit dem Temperatursprung- und dem elektrischen Feldsprungverfahren in einer Vielzahl von Arbeiten untersucht worden. Ausführliche Übersichten sind in l.c.⁹⁹⁻¹⁰²⁾ gegeben. Über Alkohole liegt ein weniger umfangreiches Material vor, aus dem hervorgeht, daß die Protonenübertragung nach analogen Mechanismen wie in Wasser abläuft¹⁰³⁻¹⁰⁶⁾. Mit der PMR-Spin-Echo-Technik konnte in wässrigen und alkoholischen Lösungen die Beteiligung von Lösungsmittelmolekülen am Protonenaustausch zwischen Ammoniumionen und Aminen beobachtet werden¹⁰⁷⁾.

In jüngerer Zeit haben Caldin und Mitarbeiter das Temperatursprungverfahren mit Aufheizung durch Mikrowellen in Lösungsmitteln mit geringer Polarität eingesetzt¹⁰⁸⁾. Sie fanden, daß für die Säure-Base-Reaktion in diesen Lösungsmitteln neuartige Gesetzmäßigkeiten gelten, die noch nicht vollständig aufgeklärt werden konnten. Eine Übersicht über diese Arbeiten findet sich in l.c.¹⁰⁹⁾. Von der englischen Gruppe wurde auch ein Versuch zur kinetischen Untersuchung der Reaktion zwischen 2,4-Dinitrophenol und Aminen in Acetonitril unternommen, der aber keinen Erfolg hatte¹¹⁰⁾.

Im folgenden wird über die Probleme berichtet, die bei kinetischen Arbeiten mit verdünnten Lösungen von Säuren und Basen in Acetonitril und ähnlichen Lösungsmitteln auftreten. Es wird über eine experimentelle Technik berichtet, die es ermöglicht, die Kinetik schneller Protonenübertragungsreaktionen in polaren aprotischen Lösungsmitteln an verdünnten Lösungen zu untersuchen. Die bisher

in Acetonitril erhaltenen Ergebnisse werden dargestellt und im Zusammenhang mit den Mechanismen der Säure-Basen-Reaktion in anderen Lösungsmitteln diskutiert.

3.1. Experimentelle Technik

Auf die Empfindlichkeit von Säure-Basen-Gleichgewichten in Acetonitril gegenüber Verunreinigungen im Lösungsmittel ist bereits hingewiesen worden (S. 5). Dies trifft im gleichen Maße auf die Kinetik dieser Reaktionen zu.

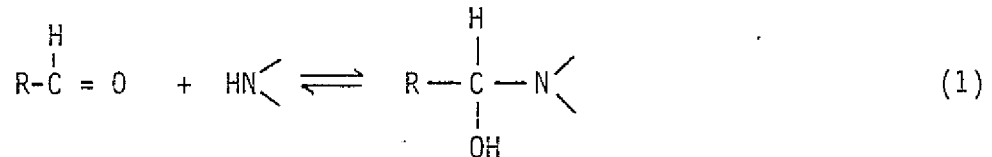
Acetonitril ist nur schwer frei von störenden Verunreinigungen zu erhalten. Eine Vielzahl von Reinigungsverfahren ist vorgeschlagen worden¹¹¹⁻¹¹⁶). Bei Anwendung saurer Agenzien zur Entfernung der basischen Verunreinigungen, wie z.B. bei der oft empfohlenen Behandlung mit Phosphorpentoxid, durch die auch Wasser sehr wirksam entfernt wird, ist es schwierig, die eingeschleppten Säurespuren anschließend quantitativ zu entfernen. Die übliche^{111,113}) Destillation über Na_2CO_3 ist dazu nicht ausreichend¹¹⁷). Das beste Reinigungsverfahren war bislang das von Walter und Ramalay¹¹⁵). Mit einer Modifikation¹¹⁸) dieses Verfahrens ist es möglich, aus technischem Ausgangsmaterial mit ca. 60% Ausbeute hochreines und wasserfreies Acetonitril zu gewinnen. Das so gewonnene Lösungsmittel zeigt durchschnittlich eine Extinktion $E = 0,02 - 0,05$ je cm Schichtdicke bei $50\ 000\ \text{cm}^{-1}$. Durch die Zunahme der Absorption der Acridinorange-Base bei $20\ 000\ \text{cm}^{-1}$ können 10^{-7} M Säure leicht nachgewiesen werden¹¹⁷). Entsprechend ermöglicht die Absorption des Pikrat-ions bei 420 nm den Nachweis von 10^{-6} M an Base⁴¹). Mit dem erwähnten Reinigungs- verfahren konnte der Gehalt des Lösungsmittels an Säure- und Basespuren unter die Erfassungsgrenzen verringert werden.

Der Wassergehalt von Acetonitril ist nur schwer unter ca. 10^{-3} M zu verringern, da in diesem Konzentrationsbereich bereits an Gefäßwänden adsorbiertes Wasser eine Rolle zu spielen beginnt. Acetonitril wird von Wasser langsam zersetzt, wobei u.a. Ammoniak gebildet wird⁴¹). Bei kinetischen Arbeiten sind von anderen Autoren

Wassergehalte von weniger als $2 \times 10^{-4} \text{ M}$ ¹¹⁹⁾ bis $2 \times 10^{-2} \text{ M}$ ¹²⁰⁾ eingehalten worden. Wasser wirkt in Acetonitril als Base; z.B. dissoziiert HCl ($pK_{\text{CH}_3\text{CN}} = 8,9$) in wasserhaltigem Acetonitril vollständig ¹²¹⁾. Für die bei unseren Untersuchungen vorliegenden Wassergehalte unter 10^{-4} M , der Erfassungsgrenze der Karl-Fischer-Titration, gibt es kein geeignetes direktes Nachweisverfahren.

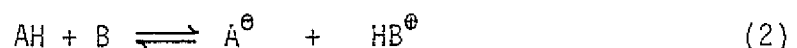
Die Auswirkungen von Wasser und anderen polaren Verunreinigungen auf die Geschwindigkeit der Reaktionen von Säuren und Basen in Acetonitril wurden in drei Experimenten nachgewiesen:

1.) Die Relaxationszeit der nucleophilen Additionsreaktionen von Morpholin an Anthracen-9-carbaldehyd (R-CHO):



ist in Lösungen, die an der Luft hergestellt wurden, um einen Faktor von mindestens 30 kürzer als unter sauberen Bedingungen.

2.) Die Kinetik der Protonenübertragung zwischen der schwachen Säure p-Nitrobenzoesäure ($pK = 18,7$) (AH) und der starken Base Acridinorange (B):



wurde in Acetonitril UVASOL der Fa. Merk bei 22°C untersucht. Als Hauptverunreinigung des UVASOL kommt Wasser infrage. Die Geschwindigkeitskonstanten in beiden Richtungen sind in Acetonitril UVASOL um einen Faktor 2 größer als in hochgereinigtem Lösungsmittel. In beiden Fällen 1.) und 2.) stimmte die Konzentrationsabhängigkeit der mit dem Temperatursprungverfahren gemessenen Relaxationszeiten gut mit dem angenommenen Reaktionsmechanismus überein. Allein aus den Experimenten, die nicht unter Ausschluß von Luft bzw. Feuchtigkeit durchgeführt wurden, konnte daher kein Hinweis auf den Einfluß der Verunreinigungen entnommen werden.

3.) Die Relaxation des Protonenübertragungsgleichgewichts (2) zwischen der relativ starken Säure Pikrinsäure ($pK = 11$) und der schwachen Base Methylrot kann in den Farbbanden des Säureanions und der protonierten Base verfolgt werden. Die Relaxationszeit muß für alle an der Reaktion beteiligten Stoffe gleich sein. In Meßlösungen, die mit hochgereinigtem Lösungsmittel an der Luft hergestellt wurden, unterschieden sich die Relaxationszeiten für die beiden Reaktanten um Faktoren zwischen 1,6 und 2,5¹²²⁾. Beim Arbeiten mit den im folgenden beschriebenen Apparaturen konnte der Unterschied auf 11 - 20% verringert werden. Auch die längere Relaxationszeit wurde dann noch um 10 - 20% langsamer.

Diese Ergebnisse machen deutlich, daß polare Verunreinigungen bereits in Spuren die Protonenübertragung beschleunigen. Kinetische Messungen mit Säuren und Basen in Acetonitril sollten daher nur mit absolut wasserfreien Meßlösungen und unter Luftausschluß ausgeführt werden. Eine Schwierigkeit bei relaxationskinetischen Untersuchungen mit Schutzgastechnik besteht darin, daß im Unterschied etwa zu den Methoden der Elektrochemie¹²³⁾ die Messung nicht in der gleichen Apparatur wie die Probenvorbereitung durchgeführt werden kann. Die in der ESR- und NMR-Spektroskopie verwendete Technik, Probengefäße abzuschmelzen, verbietet sich wegen der Bauart der Meßzellen und der Notwendigkeit, unter Gasdruck zu arbeiten. Es wurden Geräte entwickelt, die das Herstellen von Meßlösungen in hochgereinigtem Acetonitril unter Schutzgas ermöglichen, ohne daß Verunreinigungen eingeschleppt werden (Abb. 5, Schema 1). Mit Hilfe dieser Apparaturen können mit verhältnismäßig geringem Aufwand Meßserien mit unterschiedlichen Mischungsverhältnissen der Reaktanten ausgeführt werden, ohne daß das Lösungsmittel oder eine der Lösungen mit Luft in Berührung kommt. Die in Abb. 5 gezeigte Apparatur dient der Herstellung von Meßlösungen mit Feststoffen. Ihr Aufbau ist in Schema 1 nochmals wiedergegeben.

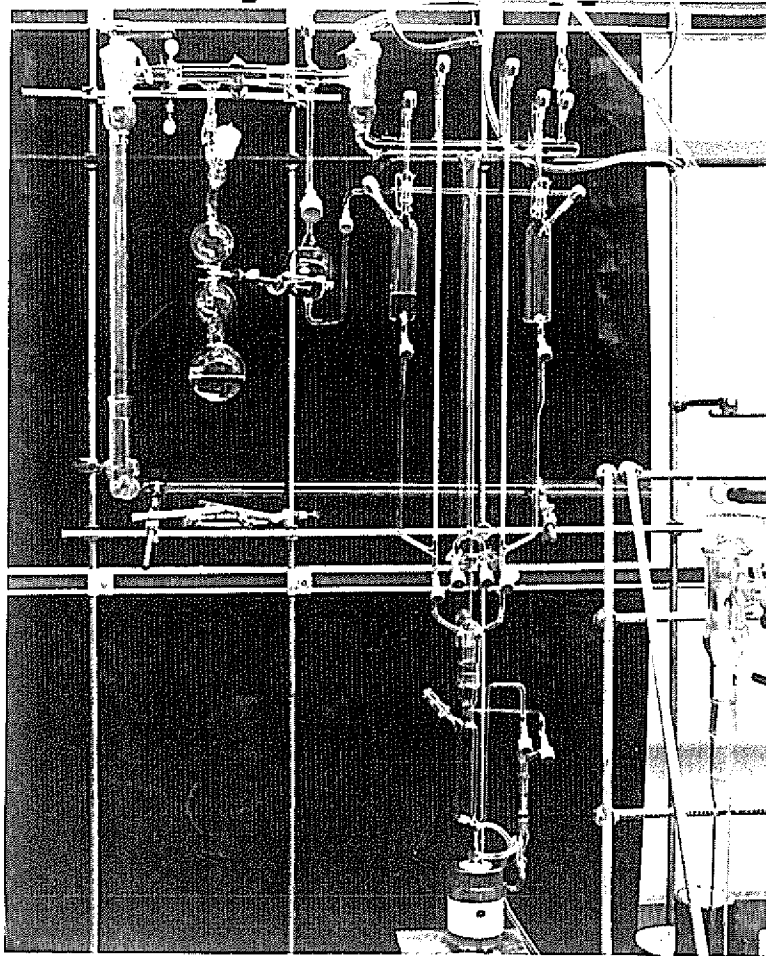
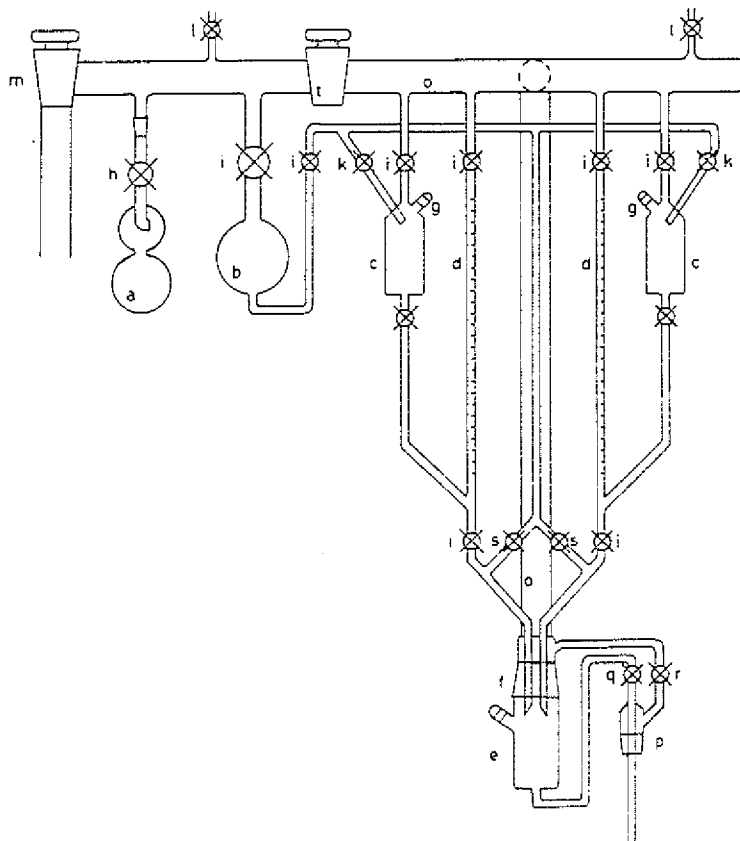


Abb. 5 Apparatur zur Herstellung von Meßlösungen unter Schutzgas.



Schema 1

Zu Schema 1: Das Lösungsmittel wird im Kolben a, der auch als Vorlage bei der Destillation des Lösungsmittels dient und mit dem Teflon-Hahn h abgesperrt ist, an die Apparatur überführt. Nach Evakuieren der gesamten Apparatur mit Ausnahme von a (Hahn h geschlossen) auf ca. 10^{-4} Torr wird das Lösungsmittel durch Kühlen von b mit flüssigem Stickstoff dorthin überdestilliert. Danach werden die Teflonhähne i, k, s nacheinander geöffnet; das Lösungsmittel spült die Lösungskammern c, Büretten d sowie den Hauptarm o der Apparatur und sammelt sich in einem am Schliff p oder anstelle der Mischkammer e am Schliff f befestigten Kolben mit Al_2O_3 (Woelm basisch, Aktivitätsstufe I). Durch Kühlen von b wird das Lösungsmittel dorthin zurückdestilliert. Durch den Spülvorgang mit dem hochgereinigten Lösungsmittel wird die gesamte Apparatur vor dem Ansetzen der Meßlösungen getrocknet und zusätzlich gereinigt, ohne daß das Lösungsmittel verlorenght. Über die Hähne l wird Stickstoff in die Apparatur eingelassen und die Probensubstanzen werden im Stickstoff-Gegenstrom über die Schliffansätze g eingeführt. Anschließend wird die Apparatur mit Ausnahme des Vorratskolbens b, aber einschließlich der jetzt am Verbindungsstück p befestigten Meßzelle nochmals evakuiert. Die gewünschten Lösungsmittelmengen werden durch die Hähne k in c eingebracht und die Proben unter Rühren gelöst. Aliquote Teile der Lösungen werden in e unter Rühren vermischt und nach Öffnen von q in die (noch evakuierte) Meßzelle gebracht. Über Hahn r wird in der Meßzelle Normaldruck hergestellt. Restliche Lösung in e dient zur spektroskopischen Bestimmung der Gleichgewichtskonzentrationen; mit Hilfe eines Ansatzes an der Meßzelle kann auch diese Operation unter Schutzgas ausgeführt werden. Durch Öffnen der Hähne s werden Bürettenausläufe und Mischkammer mit reinem Lösungsmittel gewaschen. Danach kann die Meßzelle wieder angesetzt und nach neuerlichem Evakuieren von Hauptarm o, Mischkammer e und Meßzelle die nächste Mischung hergestellt werden. Mit Hahn t können Druckdifferenzen zwischen b und o aufrechterhalten werden. Außerdem ermöglicht er es, den Kolben a auszuwechseln, ohne daß der Hauptteil der Apparatur geöffnet wird. Der Hahn m stellt die Verbindung mit der Vakuumpumpe her.

Mit einer analogen Anordnung können Lösungen mit flüchtigen Komponenten untersucht werden. In diesem Fall sind die Lösungskammern c so geformt, daß sie leicht von außen gekühlt werden können. Modifizierte Meßzellen für das Temperatursprung- und das elektrische Feldsprungverfahren wurden so gebaut, daß die Lösungen nur mit inertem Materialien in Berührung kommen (Teflon, Glas, Platin). Sie enthalten keine Klebestellen und sind vakuumdicht (Leckrate ca. $10^{-7} \text{ dm}^3 \text{ sec}^{-1}$). Als Beispiel zeigen Abb. 6 und Schemazeichnung 2 die Feldsprungzelle.

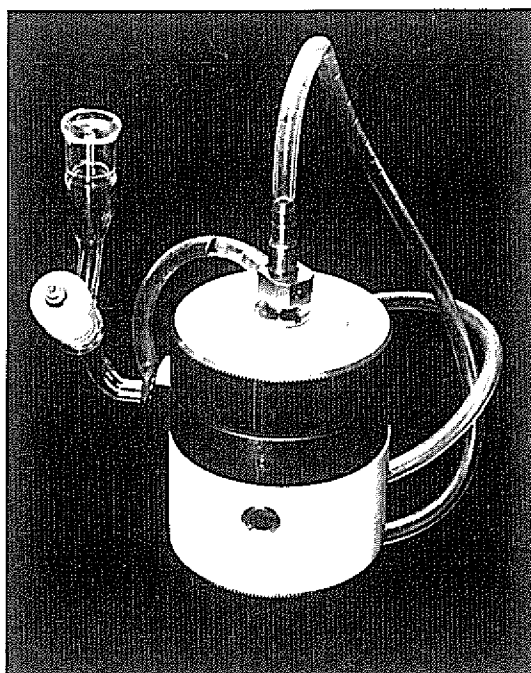
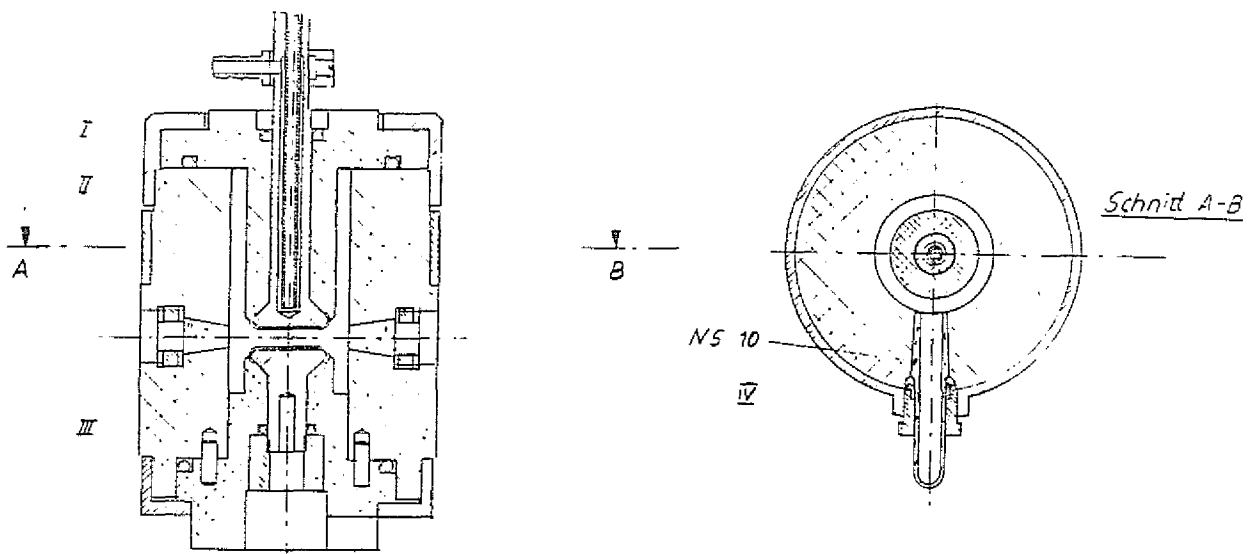


Abb. 6 Meßzelle für Untersuchungen mit dem Feldsprungverfahren.

Die im folgenden beschriebenen Untersuchungen über die Reaktion von Pikrinsäure mit Azoindikatoren, sowie die Dissoziationskinetik von Pikrinsäure und Dipikrylamin in Methanol wurden mit der elektrischen Feldsprungapparatur von Prof. E.M. Eyring¹²⁴⁾ in Salt Lake City, die übrigen kinetischen Messungen mit einer Temperatursprungapparatur der Fa. Meßanlagen Studiengesellschaft (Göttingen) in Freiburg durchgeführt. Die Methodik war in beiden Fällen gleich; die Meßdaten wurden in einem Transientenrecorder digital gespeichert und mit einem selbst erstellten nonlinear-least-squares Computerprogramm ausgewertet.



Schema 2

3.2. Kinetische Untersuchungen

Acetonitril kann im Gegensatz zu Wasser nur bei niedrigen pH-Werten die Rolle eines Protonenüberträgers spielen. Inwieweit es das überhaupt tut, ist angesichts der Unsicherheit über den Nullpunkt der pH-Skala (s. Seite 9) und der Unbeständigkeit von Lösungen starker Säuren ungewiß. Bei pH-Werten über 6 ist mit Sicherheit nur die direkte Protonenübertragung zwischen gelösten Molekülen zu beobachten.

Nach den im Abschnitt 2.2 dargelegten Prinzipien findet man einfache Ionenreaktionen ohne Komplikationen durch Assoziation, wenn die Ladungen der Kationen und Anionen weitgehend delokalisiert sind. Zwei Arten von Systemen wurden unter diesem Gesichtspunkt zur Untersuchung ausgewählt:

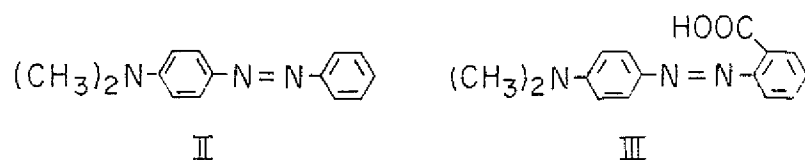
1. Die Untersuchung von Pikrinsäure mit Azoverbindungen und
2. die der Base Acridinorange mit Säuren.

Die Reaktionen spielen sich im ersten Fall im pH-Bereich 10,2 - 11,2 der Kolt-hoffschen Skala ab, der in der Nähe der pK-Werte von Salz-, Salpeter- und Schwefelsäure sowie der protonierten Aniline und Pyridine liegt. Im zweiten Fall ist der pH-Bereich 18-20, im Dissoziationsgebiet der meisten Benzoesäuren, eini-ger Phenole und der protonierten aliphathischen Amine.

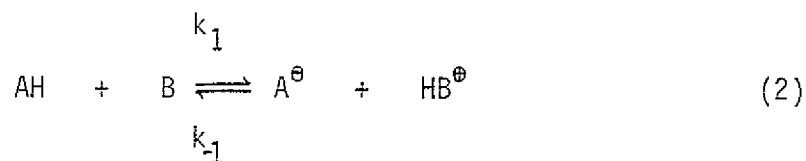
Die verwendeten Basen sind als Indikatoren gut geeignet. Neben dem Studium des Mechanismus der Protonenübertragung dienten die Untersuchungen dazu, Kenntnisse über das kinetische Verhalten der Säure-Base-Indikatoren zu erhalten. Dadurch wird es ermöglicht, diese Indikatoren zur Anzeige schneller Reaktionen in zwei pH-Bereichen einzusetzen, in denen besonders vielfältige Anwendungsmöglichkeiten bestehen.

3.2.1. Die Protonenübertragung zwischen Pikrinsäure und Azoindikatoren.

Bei der Umsetzung von Pikrinsäure mit den Azoverbindungen Dimethyl]-aminoazobenzol II und Methylrot III



werden nur freie Ionen gebildet:



Kolthoff und Mitarbeiter erhielten in Lösungen dieser Substanzen bei Konzentra-tionen bis 10^{-3} M an Pikrationen keine Hinweise auf Ionenpaarbildung¹³⁾. In verdünnten Lösungen ist die Homokonjugation des Pikrations wegen der kleinen Assoziationskonstanten ($K_H = 2 \text{ M}^{-1}$) zu vernachlässigen.

Die Messungen wurden mit dem elektrischen Feldsprungverfahren bei 25°C durchgeführt¹²²). Die Ionenstärke war stets niedriger als 7×10^{-5} M. Für das Gleichgewicht (2) erhält man die Geschwindigkeitskonstanten aus der Beziehung¹²⁵):

$$\frac{1}{\tau} = k_1 (c_{AH} + c_B + \frac{1}{K_I} (c_A + c_{BH})) \quad (3)$$

Zur Berechnung von $K_I = \frac{k_1}{k_{-1}}$ wurden die von Kolthoff bestimmten pK-Werte¹³) verwendet. Die Ergebnisse sind in Abb. 7 und 8 und in Tab. 10 dargestellt.

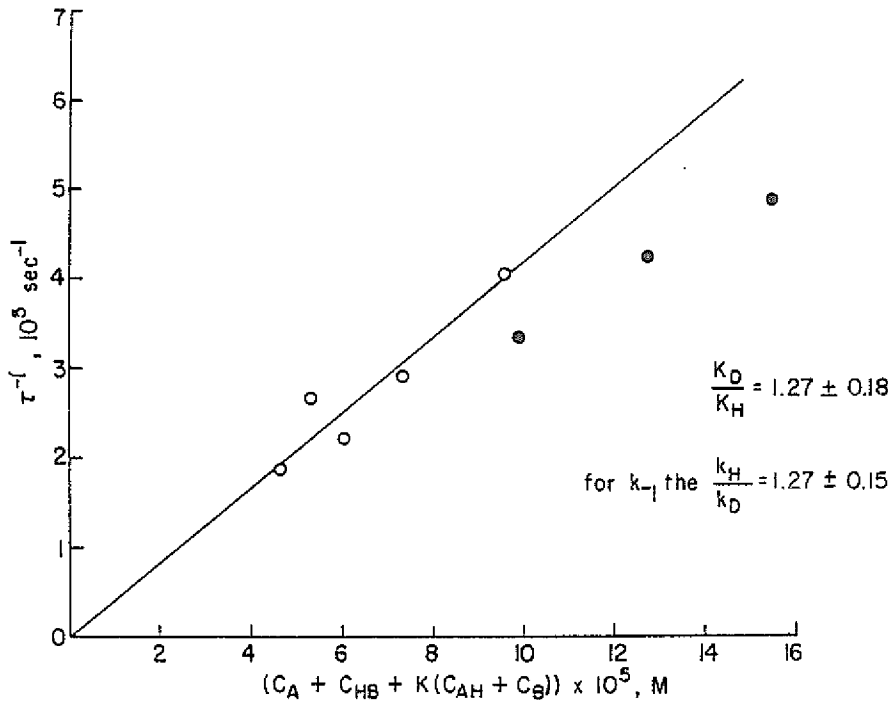


Abb. 7 Die Beziehung zwischen der reziproken Relaxationszeit und den Konzentrationen im System Pikrinsäure/ II. Kreise: Pikrinsäure; Punkte: O-deuterierte Pikrinsäure.

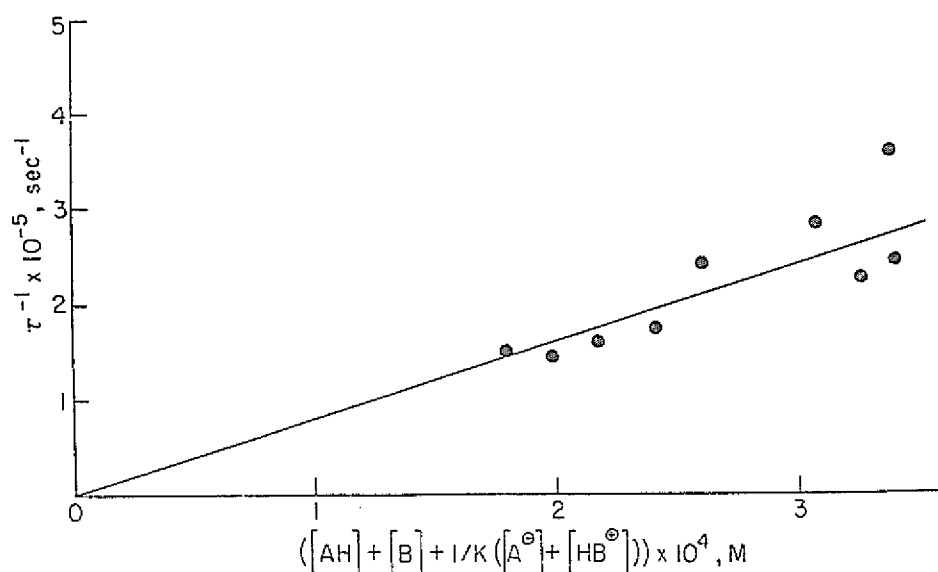


Abb. 8 Die Abhängigkeit der reziproken Relaxationszeit von den Konzentrationen im System Pikrinsäure/Methylrot.

Tab. 10 Gleichgewichts- und kinetische Daten der Reaktion (3.2.) zwischen Pikrinsäure und zwei Azoinдикatoren in Acetonitril bei 25°C.

Base	pK ^{a)}	K ^{b)}	$10^{-8} k_1^{\text{c)}$ (M ⁻¹ sec ⁻¹)	$10^{-9} k_{-1}^{\text{c)}$ (M ⁻¹ sec ⁻¹)	$\frac{k_{-1}}{k_D}$
Methylrot	10,2	0,16	$8,1 \pm 2,3$	$5,1 \pm 1,4$	$0,1 \pm 0,04$
Dimethylaminoazobenzol(II)	10,05	0,11	$4,7 \pm 0,85$	$4,2 \pm 0,76$	$0,08 \pm 0,03$
II+D-Pikrinsäure		$0,14 \pm 0,02$	$4,65 \pm 0,47$	$3,29 \pm 0,14^{\text{d)}$	

a) aus l.c. 13); b) $K = \frac{c_A c_{BH}}{c_{AH} c_B}$, berechnet mit pK = 11 für Pikrinsäure;

c) die Fehler sind Standardabweichungen; d) Fehlerangabe: maximale Abweichung vom Mittelwert der Meßpunkte.

Wir wollen k_1 und k_{-1} mit den Maximalwerten vergleichen, die mit der Debye-Smoluchowski-Theorie^{126,127)} (s. Abschnitt 3.3.) für einen diffusionskontrollierten Vorgang berechnet werden können:

$$k_D = 4 \pi N_L (D_A + D_B) R_{AB} \Phi_{AB} \quad (4)$$

Hier bedeutet N_L die Loschmidtsche Zahl, D_A und D_B sind die Diffusionskoeffizienten der Reaktanten A und B und R_{AB} ist der Reaktionsabstand. Mit Φ_{AB} wird das elektrostatische Wechselwirkungsglied bezeichnet, das für ein kugelsymmetrisches Feld die folgende Form annimmt¹²⁷⁾:

$$\Phi_{AB} = \frac{\varphi}{e^{\varphi} - 1} \quad \text{mit } \varphi = \frac{Z_A Z_B e^2}{R_{AB} \epsilon kT} \quad (5)$$

In (5) bedeuten Z_A und Z_B die Valenzen von A und B. Die anderen Größen haben die übliche Bedeutung. Für Reaktionen zwischen neutralen Molekülen ist $\Phi_{AB} = 1$. Diffusionskoeffizienten sind für mehrere Moleküle von ähnlicher Größe wie die hier untersuchten in Acetonitril gemessen worden¹²⁸⁾; sie liegen bei ca. $D \approx 2 \cdot 10^{-5} (\text{cm}^2/\text{sec})$. Aus der Einzelionengrenzleitfähigkeit des Pikrations A in Acetonitril $l_o = 77,7 (\text{cm}^2/\text{mol Ohm})$ ¹²⁹⁾ kann mit Hilfe der Nernst-Hartley-Beziehung¹³⁰⁾ der Diffusionskoeffizient $D_A = 2,07 \times 10^{-5} (\text{cm}^2/\text{sec})$ abgeschätzt werden. Mit $D_A + D_B = 4 \times 10^{-5} (\text{cm}^2/\text{sec})$ als Näherungswert für die in der Reaktionsgleichung (2) auftretenden Moleküle und Ionen und mit R_{AB} zwischen 4 und 8 Å erhält man für die Reaktion zwischen neutralen Molekülen $k_D = (1,2 - 2,4) \times 10^{10} (\text{M}^{-1}\text{sec}^{-1})$. Die Geschwindigkeitskonstante der diffusionskontrollierten Reaktion zwischen einfach positiv und negativ geladenen Ionen (k_{-1} in Gl. (2)) hängt in Acetonitril (und anderen Lösungsmitteln mit mittleren Werten der Dielektrizitätskonstanten) nur wenig vom Reaktionsradius ab. Mit den obigen Annahmen wird $k_D = (4,7 - 5,4) \times 10^{10} (\text{M}^{-1}\text{sec}^{-1})$.

Die Carboxylgruppe von Methylrot ist unter den Reaktionsbedingungen in Acetonitril nicht dissoziiert. Sie übt deshalb nicht, wie in der Kinetik der Rekombination mit dem Proton in Wasser, aufgrund elektrostatischer Wechselwirkungen einen beschleunigenden Effekt aus. Statt dessen wird der Azo-Stickstoff, an dem die Protonierung stattfindet¹³¹⁾, durch die Carboxylgruppe teilweise räumlich abgeschirmt. Die Protonierung von Methylrot erfolgt schneller als die des sterisch weniger gehinderten II. Daraus kann man schließen, daß in beiden Verbindungen das Reaktionszentrum gut zugänglich ist^{x)}. Von Weller wurden sterische Faktoren σ angegeben, durch die bei schnellen Reaktionen kompliziert gebauter Moleküle berücksichtigt werden kann, daß die Moleküle nicht mit ihrer gesamten Oberfläche reagieren können¹³²⁾. Diese Faktoren betragen für β -Naphthol und verschiedene Carbonsäuren jeweils $\sigma = 1/2$ ¹³²⁾. Wenn wir für Pikrinsäure und die Azoverbindungen ebenfalls $\sigma_1 = \sigma_2 = 1/2$ setzen und den sterischen Faktor mit $\sigma_1 \times \sigma_2$ in Rechnung stellen, so bleibt eine kleine, nicht sterische Reaktionshemmung $\frac{k_{-1}}{k_D} \approx \frac{1}{3}$ für die in der thermodynamisch begünstigten Richtung verlaufende Reaktion zwischen den Ionen bestehen.

Die in Abschnitt 3.1. dargestellte experimentelle Technik ermöglichte es, den primären Deuteriumisotopeneffekt auf die Reaktion der Pikrinsäure mit II mit dem elektrischen Feldsprungverfahren kinetisch und spektroskopisch zu untersuchen¹³³⁾. Die Meßlösungen enthielten Konzentrationen von $(9,9 - 35,5) \times 10^{-5}$ M an deuterierter Pikrinsäure und $(1,18 - 1,51) \times 10^{-4}$ M an II in trockenem Acetonitril.

x) Es wäre allerdings auch denkbar, daß beim Methylrot die Protonierung an der Carbonylgruppe erfolgt und gleichzeitig das OH-Proton der Carboxylgruppe intramolekular das Azo-Stickstoffatom protoniert. Diese Alternative kann aufgrund des vorliegenden experimentellen Materials nicht ausgeschlossen werden.

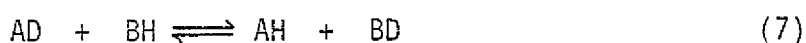
a) Gleichgewichts isotopeneffekt

Unter der Annahme, daß der Extinktionskoeffizient im Absorptionsmaximum (510 nm) des deuterierten $\underline{\underline{II}}$ sich nicht von dem des protonierten $\underline{\underline{I}}$ unterscheidet, wurde ein Gleichgewichts isotopeneffekt $\frac{K_D}{K_H} = 1,27 \pm 0,2$ bestimmt.

Bei Ersatz eines Wasserstoffatoms durch Deuterium in einem Molekül RH ändert sich dessen Zustandssumme Q. Der größte Anteil an der Energieänderung rührt von der Differenz der Nullpunktenergien $\Delta E_0(R)$ von R-H- und R-D-Streckschwingung ν_H bzw. ν_D her:

$$\Delta E_0(R) = \frac{1}{2} h (\nu_H - \nu_D) \quad (6)$$

Hinzu kommen kleine Beträge von allen übrigen Schwingungen, an denen das betreffende H bzw. D-Atom beteiligt ist. Die Gleichgewichtskonstante der Reaktion



ist dann gegeben durch ¹³⁴⁾

$$\frac{K_D}{K_H} = \frac{Q_{BD} \cdot Q_{AH}}{Q_{BH} \cdot Q_{AD}} \cdot e^{-\left(\frac{\Delta E_0(A) - \Delta E_0(B)}{kT}\right)} = \frac{Q_{BD} Q_{AH}}{Q_{BH} Q_{AD}} e^{-\Delta \mathcal{E}_0/kT} \quad (8)$$

Diese Formel läßt sich mit der Annahme, daß die Freiheitsgrade unabhängig voneinander und die Schwingungen harmonisch sind, vereinfachen zu ¹³⁴⁾

$$\frac{K_D}{K_H} = \frac{f_{AH}}{f_{BH}} e^{-\Delta \mathcal{E}_0/kT} \quad (9)$$

mit den Funktionen $f = \frac{3n-6}{\prod_{i=1}^n} \cdot \frac{\nu_{Hi} \left[1 - \exp\left(-\frac{h \nu_{Di}}{kT}\right) \right]}{\nu_{Di} \left[1 - \exp\left(-\frac{h \nu_{Hi}}{kT}\right) \right]}$

Aus der Formel (9) läßt sich ablesen, daß der beobachtete Isotopeneffekt das Ergebnis einer weitgehenden Kompensation von größeren Einzeleffekten ist. Der Vorfaktor liegt nahe bei 1. Die NH-Valenzschwingungen ν_H der Perchlorate mehrerer heterozyklischer Basen in Acetonitril-Lösung ^{90a)} liegen um $3\ 300\ \text{cm}^{-1}$, die des Benzimidazolium-tetrafluoroborats ¹³⁵⁾ bei ca. $3\ 330\ \text{cm}^{-1}$.

Bei letzterer Verbindung wurde die ν_D bei $2\ 460\ \text{cm}^{-1}$ gefunden ¹³⁵⁾. Die OH-Valenzschwingung von Pikrinsäure ν_H ist wegen der intramolekularen Wasserstoffbrücken-

bindung langwellig verschoben, $\nu_{\text{H}} = 3\,060\text{ cm}^{-1}$ in Chloroform-Lösung¹³⁶). Wegen der geringen Assoziationsstendenz von Pikrinsäure in Acetonitril erscheint die Verwendung dieses Zahlenwerts auch für Lösungen in Acetonitril gerechtfertigt. Mit einer empirischen Beziehung von Novak zwischen der Lage der OH-Bande und dem Isotopeneffekt¹³⁷) kann $\frac{\nu_{\text{H}}}{\nu_{\text{D}}} = 1,33$ für die OH-Valenzschwingung abgeschätzt werden. Es ist gezeigt worden, daß die Beziehung von Novak auf Systeme mit intramolekularen Wasserstoffbrückenbindungen anwendbar ist^{138,139}). Mit den angeführten Daten wird näherungsweise ein Gleichgewichts isotopeneffekt $\frac{K_{\text{D}}}{K_{\text{H}}} = 1,26$ berechnet. Richtung und Größe des Isotopeneffekts werden durch die Rechnung gut wiedergegeben. Angesichts der Fehlerbreite der Messung und der in der Rechnung gemachten Vereinfachungen ist die vollständige Übereinstimmung der Zahlenwerte jedoch als zufällig zu betrachten.

b) Der kinetische Isotopeneffekt

Mit dem Feldsprungverfahren wurden für das deuterierte System die Geschwindigkeitskonstanten $k_{-1} = (3,29 \pm 0,14) \times 10^9$ und $k_1 = (4,65 \pm 0,47) \times 10^8$ ($\text{M}^{-1}\text{sec}^{-1}$) bestimmt.

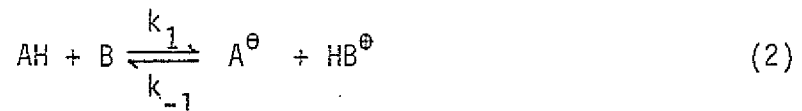
Das Experiment ermöglicht eine Abschätzung des maximalen Wassergehalts in den Meßlösungen. Wenn die H- und D-Form einer Säure nebeneinander vorliegen, reagieren sie unabhängig voneinander. Es sind daher zwei überlagerte Relaxationssignale zu erwarten. Bei der Auswertung wurden jeweils mindestens 10 verschiedene Abschnitte eines Datensatzes mit 210 Stützstellen zur Berechnung der Relaxationszeit verwendet; es wurde kein Hinweis auf eine zweite Relaxationszeit erhalten¹³³). Nimmt man an, daß ein zweites Relaxationssignal entdeckt worden wäre, wenn seine Amplitude 10% des Hauptsignals ausmacht, so ergibt sich aus unserem Befund, daß der Wassergehalt der Meßlösungen unter 10^{-5} M lag.

Überraschenderweise stimmt der kinetische Isotopeneffekt für die Neutralisierung der Ionen mit dem Gleichgewichts isotopeneffekt überein. Dagegen tritt in der Reaktion in der thermodynamisch ungünstigen Richtung innerhalb der Fehlergrenze

kein Isotopeneffekt auf. Eine eingehende Diskussion dieses Befundes soll im Zusammenhang mit den möglichen Mechanismen der Protonenübertragung in Abschnitt 3.3. gegeben werden.

3.2.2. Die Protonenübertragung zwischen Acridinorange und 4-Nitrobenzoesäure

In der Reaktion zwischen Acridinorange I und 4-Nitrobenzoesäure werden freie Ionen gebildet. Hinweise auf die Bildung von Ionenpaaren wurden nicht erhalten, aber das 4-Nitrobenzoat zeigt Homokonjugation. Es wurde versucht, die Relaxation des Homokonjugationsgleichgewichts am Beispiel des 4-Nitrophenols mit dem Temperatursprungverfahren unabhängig zu messen¹⁴⁰). In Lösungen, die 4-Nitrophenol und Tetraäthylammonium-4-nitrophenolat enthalten, tritt ein Signal auf. Die Relaxationszeit konnte aber nicht bestimmt werden, da sie im ganzen verwertbaren Konzentrationsbereich kürzer war als die Aufheizzeit der verwendeten Apparatur. Deshalb kann die mit dem Temperatursprungverfahren beobachtete Relaxationszeit im System p-Nitrobenzoesäure/Acridinorange mit Sicherheit der Ionenbildung (Gl.2) zugeordnet werden a).



Mit dem üblichen Rechenverfahren der Relaxationskinetik erhält man für die Relaxationszeit τ unter Berücksichtigung der Homokonjugation als schneller Folge-reaktion (K_H = Bildungskonstante der homokonjugaten Ionen):

$$\tau^{-1} = k_1 \left[c_{AH} + \frac{c_B (2c_{AH} + \frac{1}{K_H})}{c_{AH} + c_A + \frac{1}{K_H}} + \frac{\Pi f}{K_I} \left(c_A + \frac{c_{BH}(2c_A + \frac{1}{K_H})}{c_{AH} + c_A + \frac{1}{K_H}} \right) \right] \quad (10)$$

$$\tau^{-1} = k_1 \cdot F(c)$$

a)

Die Experimente wurden mit einer Vorstufe der in 3.1. beschriebenen Technik unter weitgehendem Luftausschluß ausgeführt.

Bei den Messungen wurde die Ionenstärke $I = 0,1 \text{ M}$ eingehalten. Das Korrekturglied für die Aktivitätskoeffizienten $\Pi f = \frac{f_+ \cdot f_-}{f^\#} = f^{\pm 2}$ mußte nicht rechnerisch ermittelt werden, da $K_I = 4,0$ bei $I = 0,1 \text{ M}$ gemessen ist⁹⁷⁾. Aus der in Diagramm 9 dargestellten Beziehung zwischen τ^{-1} und der Funktion $F(c)$ ergibt sich (bei 22°C):

$$k_1 = (7,2 \pm 1,4) \cdot 10^8 \text{ (M}^{-1}\text{sec}^{-1}\text{)}$$

und mit $K_I = 1,2$ für $I = 0$:

$$k_{-1} = (6,0 \pm 1,2) \cdot 10^8 \text{ (M}^{-1}\text{sec}^{-1}\text{)}$$

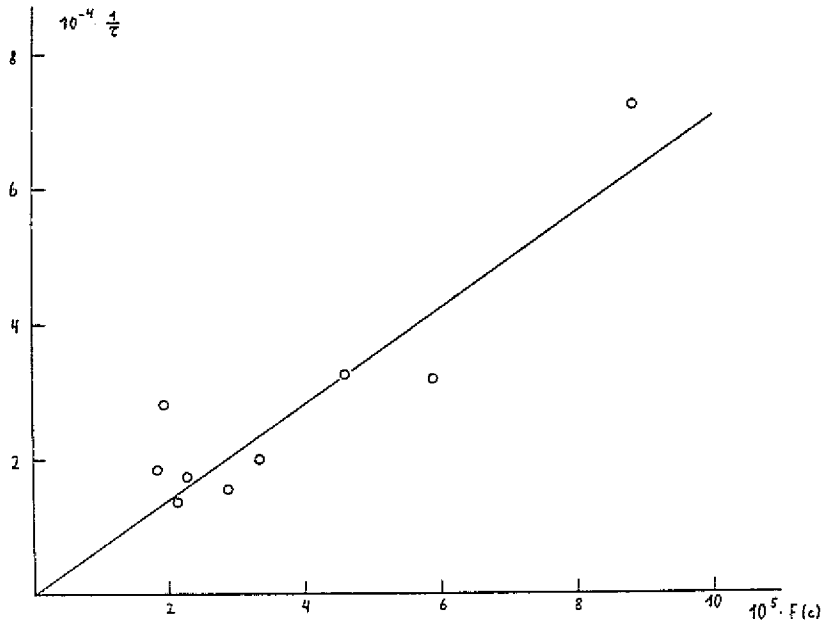


Abb. 9 Relaxationsdaten für das System I/4-Nitrobenzoesäure. Die Funktion $F(c)$ entspricht der Definition in Gl. (10).

Weller gibt für Acridin einen Oberflächenfaktor $\sigma = \frac{1}{3}$ an¹³²⁾. Die Möglichkeiten für die Annäherung eines Protonendonators an Acridinorange sollten in vergleichbarer Weise beschränkt sein. Wenn wir zur Berechnung von k_D die gleichen Annahmen verwenden wie oben bei Pikrinsäure und den sterischen Faktor berücksichtigen, so zeigt sich, daß k_1 etwa $\frac{1}{5} - \frac{1}{3}$ von k_D beträgt. Für die Neutralisation der Ionen gilt $\frac{k_{-1}}{k_D} \approx 0,07 - 0,08$.

Vorläufige Ergebnisse mit 4-Brombenzoesäure lassen für dieses System Geschwindigkeitskonstanten der gleichen Größenordnung erwarten.

3.3. Mechanismen der Protonenübertragung in verschiedenen Lösungsmitteln

Das wichtigste Hilfsmittel zur Untersuchung der Frage, ob eine schnelle Protonenübertragungsreaktion diffusionskontrolliert abläuft oder ob andere Vorgänge die Reaktionsgeschwindigkeit bestimmen, ist die Theorie der diffusionskontrollierten Reaktionen von Smoluchowski¹²⁶⁾ und Debye¹²⁷⁾. Man erhält die Formel für die Geschwindigkeitskonstante k_D der diffusionskontrollierten Reaktion (Gl. 4 und 5) nach dieser Theorie durch Integration des 2. Fickschen Gesetzes mit der Randbedingung, daß alle Teilchen B, welche die Oberfläche eines Teilchens A erreichen, dort durch Reaktionen verschwinden. Ein zeitabhängiges Glied, das in Gl. (4) vernachlässigt wurde, ist von Bedeutung bei der Berechnung der Lebensdauern von in Lösung erzeugten kurzlebigen Radikalen^{141,142)}, spielt aber für Gleichgewichtsreaktionen keine Rolle. Von Collins und Kimball wurde gezeigt, daß Gl. (4) als Näherungslösung für bimolekulare Gleichgewichtsreaktionen gilt¹⁴³⁾, obwohl der bei der Verwendung des 2. Fickschen Gesetzes vorausgesetzte Konzentrationsgradient in diesen Reaktionen nicht auftreten kann. Modifikationen für den Fall, daß die Reaktion an der Oberfläche von A nicht vollständig¹⁴³⁾ oder mit Verzögerung¹⁴⁴⁾ abläuft, wurden angegeben. Auf dem Ansatz von Collins aufbauend, sowie einem zweiten, unabhängigen Wege leitete Noyes eine Beziehung für stationäre Reaktionssysteme ab¹⁴¹⁾:

$$k'_D = \frac{k_D}{1 + \frac{k_D}{k}} = k_D \cdot F \quad (11)$$

Der Parameter k ist die Geschwindigkeitskonstante, die erhalten würde, wenn stets B in der Umgebung von A vorhanden wäre¹⁴¹⁾. Mit einer Abschätzung von k als Stoßzahl der kinetischen Gastheorie erhält Noyes¹⁴¹⁾ : $F \approx 0,74$.

Man kann auch versuchen, k mit Hilfe von Modellvorstellungen über die Diffusion in Flüssigkeit abzuschätzen. Im Modell der Sprung-Diffusion¹⁴⁵⁾ wird angenommen, daß ein Teilchen für eine Zeit τ_0 an einem Ort bleibt und dann einen Diffusionsprung der Länge l ausführt. Wenn eine kontinuierliche Verteilung $\varphi(l)$ der Sprunglängen angenommen wird¹⁴⁵⁾

$$\varphi(l) = l \cdot e^{-l/l_0} \quad (12)$$

ergibt sich der als Folge der Diffusionssprünge auftretende Fluß Φ von Teilchen B durch die Oberfläche einer Kugel mit Radius R zu:

$$\Phi = \frac{2 \pi R^2 l_0 N_L c_B}{\tau_0} \quad (13)$$

Unter Verwendung der Einstein-Beziehung zwischen dem Diffusionskoeffizienten D , der mittleren quadratischen Sprunglänge \bar{l}^2 und τ_0 :

$$D = \frac{\bar{l}^2}{6 \tau_0} \quad (14)$$

erhalten wir mit $\Phi = kc_B$ für den Korrekturfaktor:

$$F = \frac{R_{AB}}{R_{AB} + 2l_0}$$

Der Korrekturfaktor F nimmt auch bei dieser Abschätzung ähnliche Werte an wie bei Noyes. Wenn z.B. für ein gelöstes Molekül in Acetonitril der gleiche Wert von l_0 angenommen wird wie für das Lösungsmittel¹⁴⁶⁾ $l_0 = 1,6 \text{ \AA}$, so ergibt sich mit R_{AB} zwischen 4 und 8 Å : $F = 0,56 - 0,72$. Andere neuere Ergänzungen des Smoluchowskischen Ansatzes berücksichtigen ungleichmäßige Verteilung und Konkurrenz der Reaktionspartner bei endlichen Konzentrationen an A und B^{147,148)}. Die hydrodynamischen Kräfte, die ein bewegtes Teilchen A auf seine Umgebung ausübt, bewirken eine Abstoßung von B und damit eine Verringerung der Reaktionsgeschwindigkeit um ca. 30%¹⁴⁹⁾. Von Solc und Stockmayer wurde die Reaktionsgeschwindigkeit nicht kugelförmiger Moleküle behandelt¹⁵⁰⁾.

Mit Ausnahme einer geringfügigen Erhöhung von k_D bei zunehmender Konzentration an Reaktionspartnern A und B führen die genannten Korrekturen zu einer Verringerung der berechneten Geschwindigkeitskonstanten k unter den Grenzwert k_D nach Smoluchowski-Debye. Dieser kann daher als obere Grenze für die Reaktionsgeschwindigkeit angesehen werden; die berechneten Abweichungen zwischen k und k_D betragen für einfache Moleküle weniger als einen Faktor 2.

Bei Anwendung der Gl. (4) und (5) auf Protolysereaktionen in Wasser erhält man vernünftige Werte für den Reaktionsabstand R_{AB} (99,100). Große organische Ionen assoziieren in unpolaren und wenig polaren Lösungsmitteln mit Geschwindigkeitskonstanten, die um ca. 40% niedriger liegen als k_D nach Gl. (4) (151,152). Auch die Rekombination des Pikrations mit dem solvatisierten Proton in Methanol verläuft nur um ca. 40% langsamer, als nach Gl. (4) zu erwarten (106). Die erstaunlich gute Übereinstimmung der Theorie in ihrer einfachen Form mit dem Experiment dürfte vor allem darauf zurückzuführen sein, daß der makroskopische Diffusionskoeffizient die Molekülbewegung bis in den Zeitbereich von 10ps und für Bewegungen von ca. 0,5 Å richtig beschreibt (153). Außerdem dürfte eine Fehlerkompensation zwischen den verschiedenen erwähnten Effekten eintreten.

Für uns ist das Ergebnis wichtig, daß mit der Debye-Smoluchowski-Theorie die Geschwindigkeitskonstanten diffusionskontrollierter Reaktionen mit guter Näherung berechnet werden können. Wenn größere Abweichungen zwischen experimentell bestimmten Geschwindigkeitskonstanten und k_D gefunden werden, so sind die Ursachen im Chemismus der Reaktion zu suchen.

3.3.1. Protolyse- und Säure-Basen-Reaktionen in Wasser

Protolytische Reaktionen normaler Säuren und Basen in Wasser verlaufen in einheitlicher Weise (99,100,154). Basen reagieren mit dem Proton und Säuren mit dem OH^\ominus -Ion mit einer Geschwindigkeit, die nur wenig von der Struktur der Reaktanten

abhängt. Die Rekombination des Protons mit dem Hydroxylion ist die schnellste in Wasser beobachtete Reaktion. Von verschiedenen Autoren wurden nahezu übereinstimmende Werte für die Geschwindigkeitskonstante bei 25°C erhalten: mit dem Feldsprungverfahren¹⁵⁵⁾ $(1,3 \pm 0,2) \times 10^{11} \text{ (M}^{-1}\text{sec}^{-1}\text{)}$ und¹⁵⁶⁾ $1,0 \times 10^{11} \text{ (M}^{-1}\text{sec}^{-1}\text{)}$, mit dem T-Sprungverfahren¹⁵⁷⁾ $1,4 \times 10^{11} \text{ (M}^{-1}\text{sec}^{-1}\text{)}$. Ein pulsradiolytisch bestimmter Wert¹⁵⁸⁾ von $7,3 \times 10^{10} \text{ (M}^{-1}\text{sec}^{-1}\text{)}$ steht dagegen nicht im Einklang mit der Tatsache, daß das Proton und das Hydroxylion in Wasser größere Beweglichkeiten aufweisen als alle übrigen Ionen. Anorganische und organische Anionen reagieren mit dem Proton nur wenig langsamer als das OH^\ominus -Ion; typisch sind Geschwindigkeitskonstanten zwischen 10^{10} und $10^{11} \text{ (M}^{-1}\text{sec}^{-1}\text{)}$ ^{99,100)}. Sterische Effekte führen kaum zu Reaktionshemmungen, die über einen Faktor 4 hinausgehen^{132,159,160)}. Bedeutende individuelle Abweichungen werden nur dann beobachtet, wenn das Proton aus einer starken intramolekularen Wasserstoffbrücke abgegeben wird¹⁶¹⁻¹⁶⁵⁾. Abgesehen von diesen letzteren Ausnahmen verlaufen die Protonenreaktionen diffusionskontrolliert.

Für die Protonenübertragungsreaktionen zwischen Säuren und Basen in wässriger Lösung (Gl. 2) gilt nach Eigen¹⁰⁰⁾ die erweiterte Brönsted-Beziehung

$$\frac{d \log k_1}{d \Delta pK} = \alpha \quad \text{und} \quad \frac{d \log k_{-1}}{d \Delta pK} = -\beta = -(1 - \alpha) \quad (15)$$

Im Idealfall ist die Reaktion in der thermodynamisch günstigen Richtung diffusionskontrolliert und es gilt¹⁰⁰⁾ $\alpha = 0$ und $\beta = 1$ oder umgekehrt $\alpha = 1$ und $\beta = 0$. Der Übergang von $\alpha = 0$ nach $\alpha = 1$ sollte sich in einem engen Bereich um $\Delta pK = 0$ vollziehen¹⁰⁰⁾. Tatsächlich umfaßt der Übergangsbereich bei den meisten Systemen mit OH- und NH-Säuren jedoch mehrere Größenordnungen^{100,166)}. Bei $\Delta pK = 0$ wird $\frac{k}{k_D} \approx 0,02 - 0,1$ gefunden¹⁶⁶⁾. Noch ausgeprägter sind die Abweichungen bei Systemen mit SH-, PH- und insbesondere solchen mit CH-Säuren^{100,166-168)}. Der Brönsted-Eigen-Plot nach Gl. (15) ist bei diesen Substanzklassen über den ganzen experimentell zugänglichen pK-Wert-Bereich gekrümmt und die größten Werte von k liegen weit unter k_D (Abb. 10).

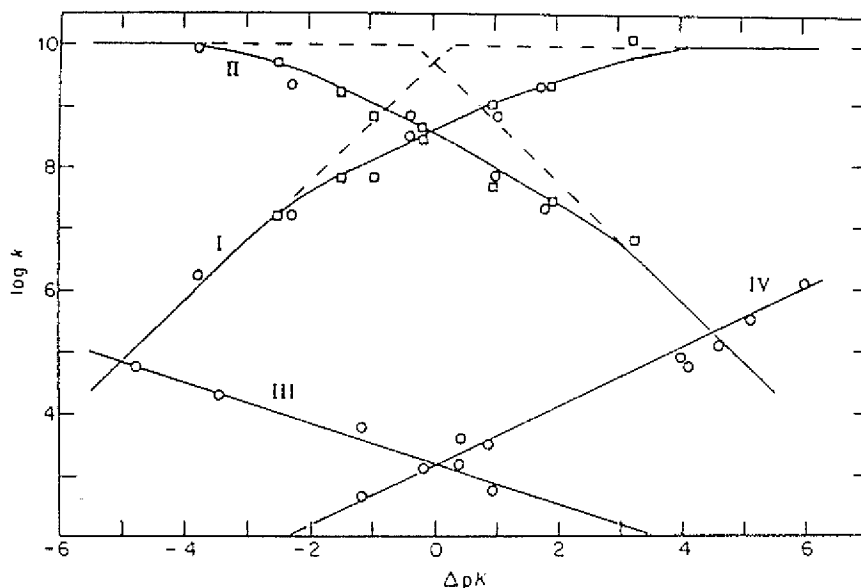
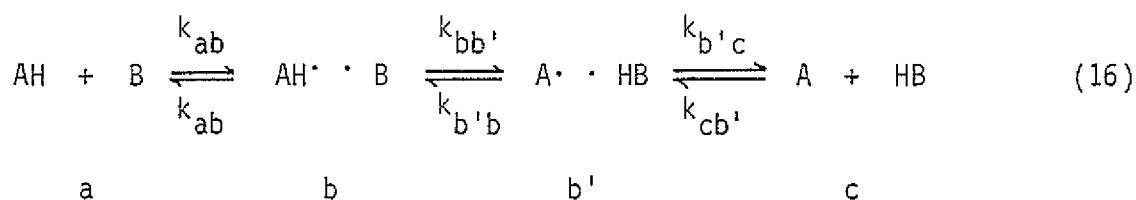


Abb. 10 Brønsted-Eigen-Beziehungen nach Gl. (15). I. Quadrate: Protonierung des Acetations durch Sauerstoffsäuren; Kreise: Protonierung von Imidazol durch Ammoniumionen. II: Rückreaktion zu I. III: Protonenübertragung von der Ketoform des Acetylacetons auf Oxyanionen. IV: Rückreaktion zu III. Aus l.c.¹⁷⁴⁾.

Das unterschiedliche Verhalten der OH- und CH-Säuren kann mit einem detaillierten Mechanismus für die Protonenübertragung interpretiert werden¹⁰⁰⁾:



Das Schema 16 ist für Reaktionen mit beliebigem Ladungstyp gültig; deshalb wurden keine Ladungssymbole verwendet. Die Komplexe (b) und (b') liegen in sehr kleiner (stationärer) Konzentration vor. Bei Reaktionen des Protons ist der erste Schritt geschwindigkeitsbestimmend; das gleiche gilt, wenn AH und B normale Säuren und Basen sind. Wenn die Energiedifferenz zwischen AH und BH klein ist, ist die Reaktion nicht diffusionsbestimmt. Die möglichen Ursachen für dieses

Verhalten werden in l.c.¹⁰⁰⁾ und ¹⁰²⁾ ausführlich diskutiert. Hier sollen nur die Effekte aufgezählt werden, die beim Vergleich von Reaktionen zwischen mehreren strukturähnlichen Basen (Säuren) und einer Säure (Base) zu berücksichtigen sind: 1.) Sterische Behinderung der Bildung des Komplexes (b); 2.) Die Umorientierung der Solvathüllen in der Umgebung des Reaktionszentrums und 3.) Änderungen der Molekülstruktur bei der Protonierung eines Anions, wenn dessen Ladung weitgehend delokalisiert ist.

Bei den meisten C-H-Säuren wird die Protonenübertragung (b) → (b') als geschwindigkeitsbestimmend angesehen ^{101,169)}. Das nicht-ideale Verhalten dieser Verbindungen wird einerseits darauf zurückgeführt, daß ihre Fähigkeit zur Wasserstoffbrückenbildung sehr gering ist, zum anderen auf die oben diskutierten Effekte 2 und 3^{100,101,169,170)}.

Man kann mit Hilfe einer Theorie von Marcus¹⁷¹⁾ die freie Aktivierungsenthalpie der Protonenübertragungsreaktion nach Gl. (16) in Terme für die einzelnen Reaktionsschritte aufspalten:

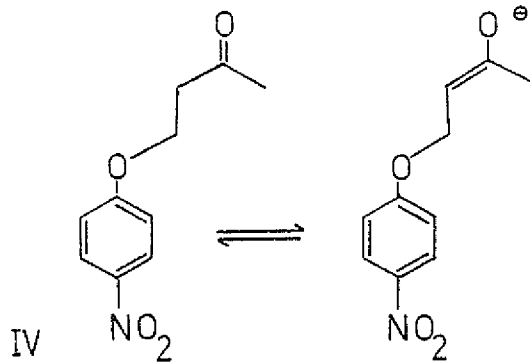
$$\Delta G^\ddagger = W_R + \left(1 + \frac{\Delta G_R^0}{\lambda}\right)^2 \cdot \frac{\lambda}{4} \quad \text{wenn } 1 > \frac{\Delta G_R^0}{\lambda} > -1 \quad (17a)$$

$$\Delta G^\ddagger = W_R \quad \text{wenn } -1 > \frac{\Delta G_R^0}{\lambda} \quad (17b)$$

$$\Delta G^\ddagger = W_R + \Delta G_R^0 \quad \text{wenn } \frac{\Delta G_R^0}{\lambda} > 1 \quad (17c)$$

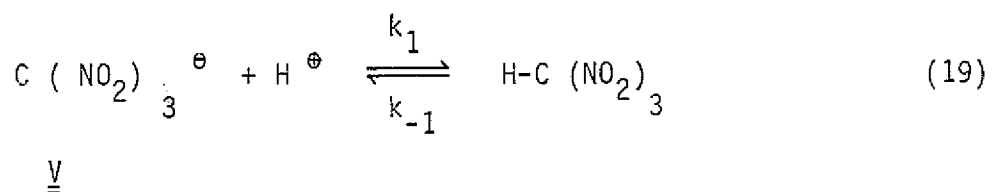
Das Arbeitsglied W_R berücksichtigt die bei der Annäherung der Reaktionspartner und der Umorientierung ihrer Solvathüllen geleistete Arbeit. Der zweite Term hängt von der freien Reaktionsenthalpie ΔG_R^0 und der Höhe des Potentialschwelle λ zwischen den beiden Gleichgewichtslagen des Protons ab. Mit Gl. (17) lassen sich aus gekrümmten Brönsted-Eigen-Plots Zahlenwerte für W_R und λ ableiten¹⁷²⁻¹⁷⁵⁾.

wenn das Arbeitsglied W_R innerhalb einer Reihe von Reaktionen als konstant angesehen wird¹⁷⁵⁾. Vor kurzem wurde nachgewiesen, daß diese vereinfachende Betrachtungsweise im Falle der basenkatalysierten Enolisierung von IV in alkalischer Lösung nicht zutrifft¹⁷⁶⁾. Vielmehr zeigte sich hier, daß die Umoorientierungs-



arbeit der Solvathülle vom pK-Wert der Base abhängt¹⁷⁶⁾, wie es nach der Arnett-schen Interpretation⁹²⁾ der Säuredissoziation in wässriger Lösung (vgl. S. 23) zu erwarten ist.

In den Anionen vieler CH-Säuren ist die negative Ladung weitgehend delokalisiert. Bei diesen Anionen ist die Protonierung mit einer Änderung der räumlichen Molekülstruktur verbunden. Manche Autoren betrachten daher die Ladungsdelokalisierung als Ursache für die hohe Aktivierungsenergie der Protonierung von Carbanionen (169,170,177). Andererseits sind die Geschwindigkeiten dieser Reaktionen sehr lösungsmittelabhängig¹⁷⁴⁾. Die Protonierung des Trinitromethidions V verläuft in 2-Methylpropanol und in Cyclohexanol 10^5 mal schneller als in Wasser¹⁷⁸⁾ und ist in diesen Lösungsmitteln diffusionskontrolliert. Da die Ladungsdelokalisierung von V



bei der Protonierung in allen Lösungsmitteln aufgehoben wird, sollte überall eine Aktivierungsenergie beobachtet werden. Der experimentelle Befund läßt dagegen den Schluß zu, daß zumindest bei dieser Verbindung die Ladungsdelokalisierung im Anion die Geschwindigkeit der Protonierung nicht beeinflußt. Versuche von Kresge, kinetische Auswirkungen der Elektronendelokalisierung in Stickstoffverbindungen nachzuweisen, blieben erfolglos^{170,179}). Es erscheint demnach als wahrscheinlich, daß die Ladungsdelokalisierung in Anionen für die Kinetik von Protonenübertragungsreaktionen in Wasser von geringerer Bedeutung ist, als bisher angenommen wurde.

3.3.2. Die Kinetik von Säure-Basen-Reaktionen in inerten Lösungsmitteln

In jüngster Zeit wurde von Caldin und Mitarbeitern gezeigt, daß die Brönsted-Beziehung (15) und das Schema (16) zur Beschreibung von Säure-Basen-Reaktionen in Lösungsmitteln mit geringer Polarität (inerten Lösungsmitteln²) nicht geeignet sind¹⁸⁰⁻¹⁸⁵).

2,4-Dinitrophenol bildet mit aliphathischen Aminen in Chlorbenzol Ionenpaarkomplexe:



Die Geschwindigkeitskonstanten k_f der (exothermen) Reaktionen betragen $2,8 \times 10^7 \leq k_f(20-25^{\circ}\text{C}) \leq 3 \times 10^9 \text{ (M}^{-1}\text{sec}^{-1}\text{)}$. Zwischen k_f und der Gleichgewichtskonstanten der Komplexbildung oder den pK-Werten der Basen in Wasser besteht kein erkennbarer Zusammenhang^{180,181a,182,183}). Für die Bildung von Ionenpaaren aus Tetrabromphenolphthaleinäthylester (Bromophthalein Magenta E) und tertiären aliphathischen Aminen sowie 2,4,6-Trimethylpyridin in Chlorbenzol wurden ebenfalls Geschwindigkeitskonstanten $5 \times 10^8 \leq k_f \leq 2 \times 10^9 \text{ (M}^{-1}\text{sec}^{-1}\text{)}$ gefunden^{181b,184}). Weiterhin wurde untersucht, wie sich die Geschwindigkeitskonstante ändert, wenn bei konstant gehaltener Base die Säure variiert wird. Die Base 5-Phenylamino-9-diäthylamino-benzo(α)-phenoxazin (Nilblau) wurde in Chlorbenzol mit Trichlor-

essigsäure und Pikrinsäure umgesetzt; k_f bei 25°C beträgt $1,50 \times 10^9$ bzw. $1,3 \times 10^9$ ($M^{-1}sec^{-1}$)¹⁸⁵).

In fast allen bisher untersuchten Fällen liegen die beobachteten Geschwindigkeitskonstanten k_f um Faktoren zwischen 10 und 300 unter dem Grenzwert $k_D = (1-2) \times 10^{10}$ ($M^{-1}sec^{-1}$), der mit plausiblen Abschätzungen für die Reaktionsradien R_{AB} und die Diffusionskoeffizienten D_{AH} und D_B in der Smoluchowski-Formel (4) erhalten wird. Abweichungen in dieser Größenordnung lassen sich nicht mit Mängeln der einfachen Theorie erklären.

Dagegen erscheint es plausibel, die Verringerung der Geschwindigkeitskonstanten k_f auf einen sterischen Faktor σ zurückzuführen. Dieser könnte wegen der komplizierten Struktur der verwendeten Säuren und Basen die erforderliche Größenordnung aufweisen. Die Ergebnisse von Caldin und Mitarbeitern können jedoch nicht mit Hilfe eines solchen Faktors σ gedeutet werden. Bei den Reaktionen von Magenta E mit verschiedenen Basen in Chlorbenzol ist k_f durchweg größer als bei den Reaktionen von 2,4-Dinitrophenol mit den gleichen Basen im gleichen Lösungsmittel, während σ für letztere Säure größer sein müßte¹⁸⁴).

Im Rahmen des Modells, das für die Ableitung der Smoluchowski-Formel verwendet wurde - die Moleküle werden als Kugeln betrachtet, die sich in einem Kontinuum bewegen - sind Diffusionskoeffizient D und Molekülradius r über die Stokes-Einstein Beziehung miteinander verknüpft. Für Moleküle, deren Größe mit derjenigen der Lösungsmittelmoleküle vergleichbar ist, gilt¹⁸⁴):

$$D = \frac{RT}{4\pi\eta r} \quad (21)$$

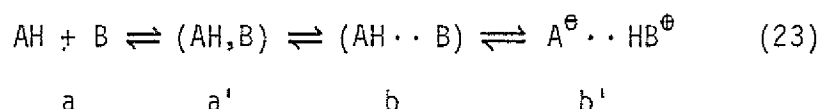
Um die Brauchbarkeit von Gl. (21) zu testen, bestimmten Caldin und Mitarbeiter die Diffusionskoeffizienten von Magenta E und von Tri-n-butylamin mit einer Diaphragmazelle. Ihre experimentellen Werte stimmen innerhalb 30 bzw. 10% mit solchen überein, die nach Gl. (21) mit einer plausiblen Abschätzung der Molekülradien erhalten wurden¹⁸⁴).

Aus Gl. (4) und Gl. (24) lässt sich mit der Annahme $r_A = r_B$, $R_{AB} = r_A + r_B$, eine einfache Beziehung zwischen k_f und der Viskosität des Lösungsmittels herleiten:

$$k_f = \frac{4RT}{\eta} \quad (22)$$

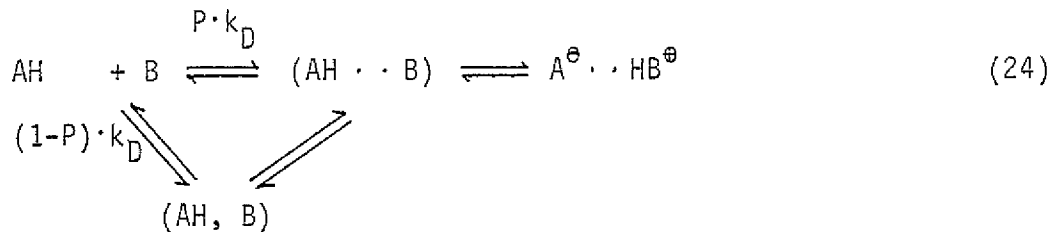
Diese Gleichung wurde für vier der oben genannten Reaktionen in den Lösungsmitteln Jod-, Brom- und Chlorbenzol, n-Butyl- und n-Pentylchlorid getestet. In allen Fällen wurde die inverse Beziehung zwischen k_f und η voll bestätigt. Die Steigungen in der Auftragung $k_f^{-1} = f(\eta)$ betragen jedoch das 7 - 28 fache¹⁸⁴⁾ der theoretischen Steigung $\frac{1}{4RT}$. Auch dieses Ergebnis belegt, daß keine diffusionskontrollierte Einstufenreaktion vorliegt. Den stärksten Beweis gegen einen Einstufenmechanismus liefert jedoch der Befund, daß die Aktivierungsenthalpien der Reaktionen von 2,4-Dinitrophenol mit Tri-n-butylamin^{182b)} und Tri-n-octylamin¹⁸³⁾ negative Zahlenwerte annehmen.

Die experimentellen Resultate lassen sich am besten mit einem dreistufigen Schema erklären, in dem ein Begegnungskomplex AH, B der Bildung eines Wasserstoffbrückenkomplexes $AH \cdots B$ vorausgeht¹⁸⁴⁾:



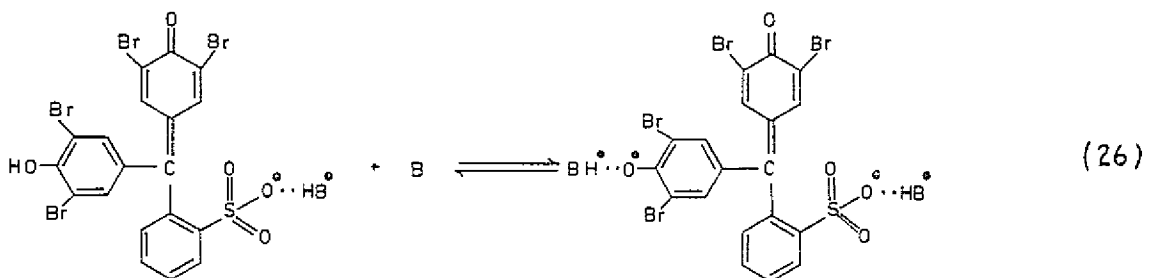
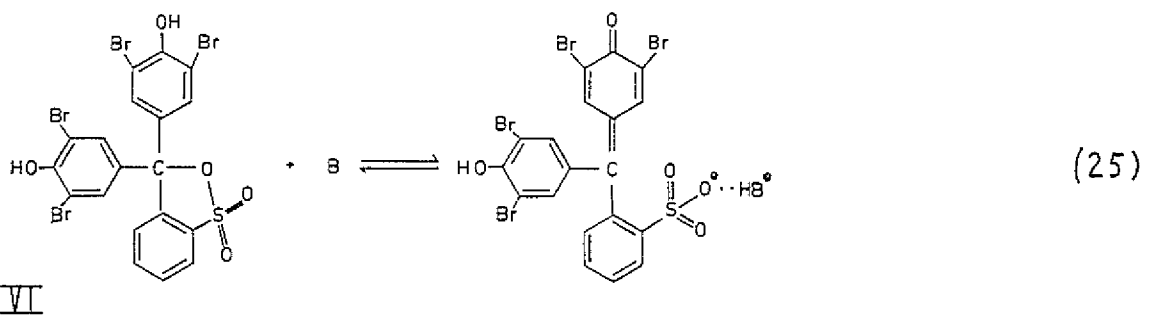
Es wird angenommen, daß im Begegnungskomplex die Reaktanten zunächst nicht die für die Protonenübertragung notwendige Orientierung aufweisen. Die Rotation im Komplex, die zur geeigneten Orientierung führt, wird durch sperrige Substituenten am Amin behindert. So läßt sich die Abnahme von k_f mit zunehmender Kettenlänge desamins erklären. Die Protonenübertragung (b) \rightarrow (b') ist dem geschwindigkeitsbestimmenden Schritt nachgelagert, da die Geschwindigkeitskonstanten nicht mit den Gleichgewichtskonstanten korreliert sind.

Gegen das Schema (23) ist einzuwenden, daß es die Möglichkeit zur direkten Bildung des Wasserstoffbrückenkomplexes beim Zusammentreffen der Reaktionspartner nicht berücksichtigt. Ein entsprechend modifiziertes Schema wurde vorgeschlagen (182b,186).



Hier ist P ein geometrischer Faktor < 1 , der den Bruchteil aller Begegnungen mit der richtigen Orientierung angibt. Mit dem Schema (24) können die Ergebnisse von Caldin und Mitarbeitern nur dann erklärt werden, wenn $P \ll 1$ angenommen wird. Damit werden die beiden Mechanismen (24) und (23) identisch. Die beobachteten negativen Aktivierungsenthalpien lassen sich nur dann verstehen, wenn die Bildung der Komplexe (AH, B) mit mehreren kcal/mol exotherm ist¹⁸³⁾.

Von besonderem Interesse sind die Reaktionen des Indikators Bromphenolblau VI mit Aminen, da VI selbst in inerten Lösungsmitteln eine zweibasige Säure ist¹⁸⁷⁾.



Die erste Stufe der Reaktion verläuft extrem langsam für eine Protonenübertragungsreaktion und ermöglichte aus diesem Grund die erste Anwendung einer Laser-T-Sprungapparatur¹⁸⁸⁾ und in neuerer Zeit der Drucksprungtechnik¹⁸⁹⁾ zur Untersuchung einer Säure-Basereaktion. Wie Gl. (25) zeigt, handelt es sich in diesem Fall nicht um eine einfache Protonenübertragung. Vielmehr wird die Struktur des Indikatormoleküls verändert und die Base wechselt die Haftstelle im Komplex.

Bei der Umsetzung von Bromphenolblau mit 3-Cl-Pyridin in Chlorbenzol konnte die Existenz des Wasserstoffbrückenkomplexes im Gleichgewicht mit dem Ionenpaar indirekt spektroskopisch nachgewiesen werden^{187a)}. Aus der Tatsache, daß k_f in den Reaktionen von VI mit 2-Methyl-, 2,6-Dimethyl- und 2,4,6-Trimethylpyridin mit zunehmender Temperatur abnimmt, konnte geschlossen werden, daß der Wasserstoffbrückenkomplex auch in diesen Systemen vorhanden ist und daß seine Gleichgewichtskonstante in k_f eingeht¹⁸⁸⁾.

Im Gegensatz dazu ist der zweite Reaktionsschritt, der als einziger untersucht werden kann, wenn aliphatische Amine als Basen eingesetzt werden, eine normale Protonenübertragung. Die Geschwindigkeitskonstanten k_f für diese Reaktion¹⁸⁷⁾ liegen in der Größenordnung $10^8 - 10^9 \text{ (M}^{-1}\text{sec}^{-1}\text{)}$.

3.3.3. Zum Mechanismus der Protonenübertragung in polaren aprotischen Lösungsmitteln

In allen Lösungsmitteln sind Geschwindigkeiten der Protonenübertragung zwischen normalen organischen Säuren und Basen beobachtet worden, die um Beträge der gleichen Größenordnung unter der Diffusionsgrenze bleiben. Den Reaktionsmechanismen in Wasser und in den inerten Lösungsmitteln ist gemeinsam, daß der Übergang des Protons im Reaktionskomplex nicht geschwindigkeitsbestimmend ist. Das gleiche läßt sich am System Pikrinsäure-Dimethylaminoazobenzol II auch für Reaktionen in Acetonitril zeigen.

Wenn beim Übergang des Protons im Reaktionskomplex eine Potentialschwelle zu überwinden ist, wie bei der langsamen Deprotonierung von C-H-Säuren, werden große Deuteriumisotopeneffekte beobachtet. Hierfür sind zwei Gründe verantwortlich:

1. Die Nullpunktenergien von X-H- und X-D-Bindung (X = O, N oder C) unterscheiden sich um Beträge ΔE_0 zwischen 1,1 und 1,4 kcal/mol¹⁰¹⁾. Da diese Bindungen im Übergangszustand der Protonenübertragung geschwächt sind, tritt ein kinetischer Isotopeneffekt der Größe $e^{-\Delta E_0/kT} \approx 7-10$ auf. Eine detaillierte Diskussion findet sich in l.c.¹⁰¹⁾.
2. Wenn das Proton durch Tunneleffekt übertragen wird, vergrößert sich der Isotopeneffekt zusätzlich um den Unterschied zwischen den Tunnelhäufigkeiten beider Isotope^{101,190)}. Bei der Deprotonierung von 4-Nitrophenyl- α -nitro- bzw. - α -cyanomethan VII mit Stickstoffbasen in aprotischem Milieu sind kinetische Isotopeneffekte bis zu $\frac{k_H}{k_D} = 45$ gefunden worden¹⁹¹⁾.



VII

X = CN, NO₂ B = verschiedene neutrale Stickstoffbasen

L = H, D

Der von uns beobachtete Isotopeneffekt ist so klein, daß er eine Potentialschwelle zwischen den beiden Zuständen, in denen das Proton bzw. Deuteron sich einmal am Sauerstoffatom der Pikrinsäure, zum anderen am Stickstoff des Azomoleküls aufhält, als Ursache für die Reaktionshemmung ausschließt. Eine Potentialschwelle wäre in diesem System zu erwarten, wenn die mit dem Übergang des Protons verbundenen Strukturänderungen der Reaktionspartner - sowohl das Pikration wie die protonierte Indikatorbase stellen Ionen mit delokalisierte Ladung dar - für die Kinetik bedeutsam wären. Daß kein derartiger Effekt auftritt, ist im Einklang mit den am Beispiel des Trinitromethidions dargelegten Argumenten und mit der Tatsache, daß

die Protonierung des Pikrations in Methanol (s. Abschn. 5) diffusionskontrolliert abläuft.

Ein Hinweis auf den Mechanismus der Reaktion zwischen Pikrinsäure und II ergibt sich daraus, daß nur in der Protonenübertragung zwischen den Ionen (Rückreaktion) ein Deuteriumisotopeneffekt beobachtet wird. Es ist nicht anzunehmen, daß der Ersatz eines Protons durch Deuterium die Diffusionseigenschaften der Pikrinsäure oder der konjugierten Säure von II in Translation oder Rotation merklich beeinflußt. Insofern ist die Reaktion der Neutralmoleküle (Hinreaktion) mit dem Caldinschen dreistufigen Mechanismus (23) in Einklang zu bringen, der nur Translations- und (gehinderte) Rotationsbewegungen enthält. Caldin und Mitarbeiter fanden keinen Deuterium-Isotopeneffekt in der Reaktion zwischen Trichloressigsäure und Nilblau in Chlorbenzol¹⁸⁵). Die Rückreaktion im System Pikrinsäure/ II in Acetonitril kann dagegen nicht ausschließlich durch Diffusionsprozesse bestimmt sein. Der Isotopeneffekt auf die Geschwindigkeitskonstante der fast diffusionskontrollierten, exergonischen Reaktion kann vielmehr nur mit der Annahme erklärt werden, daß vor dem geschwindigkeitsbestimmenden Schritt ein Gleichgewicht auftritt, dessen Lage sich bei der Isotopensubstitution ändert.

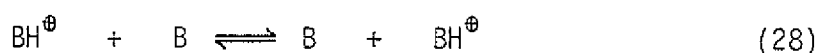
Aus dem Befund, daß der kinetische Isotopeneffekt die gleiche Größenordnung hat wie der Gleichgewichts-isotopeneffekt, ist zu entnehmen, daß der Übergangszustand wesentliche Eigenschaften mit dem Reaktionsprodukt, in diesem Fall der Pikrinsäure, gemeinsam hat. Insbesondere müssen die Nullpunktsenergien der OH- und der OD-Bindung jeweils in Pikrinsäure und im Übergangszustand gleich sein. Wäre im Übergangszustand die OH- bzw. OD-Bindung geschwächt, so müßte auch in der Hinreaktion ein Isotopeneffekt auftreten.

Als geschwindigkeitsbestimmender Vorgang bei der Rückreaktion kommt nach dem eben Gesagten das Aufbrechen einer Wasserstoffbrückenbindung zwischen der Pikrinsäure und der Base infrage. Im Übergangszustand ist die Pikrinsäure nicht mehr gebunden.

Die Differenz der freien Energien von Übergangs- und Endzustand (= freie Aktivierungsenergie der Hinreaktion) beträgt 9 - 10 (kJ/mol); sie kann als Energie der Solvation am Reaktionszentrum gedeutet werden.

Angesichts des allzu beschränkten experimentellen Materials ist diese Interpretation des Reaktionsmechanismus als Arbeitshypothese anzusehen. Sie ist im Einklang mit dem Befund, daß für die exotherme Bildung von Ionen aus Acridinorange und 4-Nitrobenzoesäure ebenfalls eine Aktivierungsenergie aufgebracht werden muß.

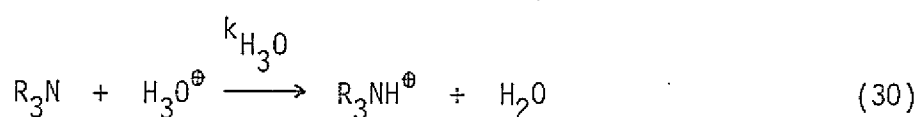
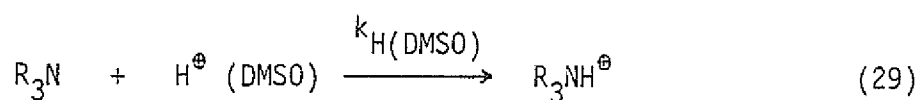
Der Protonenaustausch zwischen Di- und Trimethylammoniumchlorid und den entsprechenden Aminen ist NMR-spektroskopisch untersucht worden¹⁹²). Hier sind die Geschwindigkeitskonstanten der Reaktion:



um einen Faktor 13 kleiner als in Wasser⁹²). Eine Interpretation des Befundes ist noch nicht möglich, da noch keine ausreichende Untersuchung über das Assoziationsverhalten der verwendeten Ionen in den verhältnismäßig konzentrierten Lösungen der Studie vorliegt.

Ein Vergleich der Protonenübertragungsreaktionen in Acetonitril mit solchen in dem wesentlich basischeren Lösungsmittel DMSO läßt beträchtliche Unterschiede erkennen.

Der Austausch des NH-Protons von substituierten Tribenzylaminen kann in DMSO in der NMR-Skala beobachtet werden¹⁹³). Wasser wirkt als Katalysator. Die Geschwindigkeitskonstanten für die exergonischen Reaktionen (29) und (30):

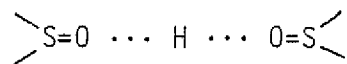


variieren bei 8 Aminen R_3N zwischen $2,2 \times 10^3$ und 10^6 für $k_{H(DMSO)}$ und $1,9 \times 10^4 - 8 \times 10^7$ für k_{H_3O} ¹³⁹). Beide Geschwindigkeitskonstanten liegen deutlich unter den Grenzwerten für Diffusionskontrolle und sind mit der Basizität des Amins korreliert. In allen Fällen ist $k_{H_3O} > k_{H(DMSO)}$. Das ist plausibel, da die Solvatationsenergie des Protons in DMSO größer ist als in Wasser. Ähnliche Beobachtungen wurden am Protonenaustausch substituierter Benzylalkohole gemacht (194,195). Hibbert untersuchte die Protonierung von meso-Tetraphenylporphin in DMSO-Wasser Mischungen mit 80-94 vol% DMSO mit den T-Sprungverfahren ¹⁹⁶). Die Reaktionsgeschwindigkeit ist gering und fällt mit zunehmendem DMSO-Gehalt des Lösungsmittels. Die Verlangsamung der Reaktion ist im wesentlichen auf die Beimengung des DMSO zurückzuführen ¹⁹⁷), da eine analoge Protonierungsreaktion eines Porphyrinderivats in Wasser um Größenordnungen schneller abläuft ¹⁹⁸). In DMSO ist die Geschwindigkeitskonstante für den Angriff des Protons auf das BH_4^- -Ion um einen Faktor 10^6 kleiner als in Wasser ¹⁹⁹). Diese Tatsache ist von praktischem Interesse, da sie es ermöglicht, in DMSO säurekatalysierte Reaktionen mit Natriumborant durchzuführen, die in Wasser wegen der schnellen Hydrolyse des BH_4^- -Ions nicht zugänglich sind ²⁰⁰).

Die erwähnten Reaktionen sind exergonisch. Der schnelle Ablauf ihrer Analoga in Wasser läßt darauf schließen, daß die Potentialschwelle für die Protonenübertragung niedrig ist. In der Theorie von Marcus (vgl. S. 52) bedeutet das: λ ist klein, für die betrachteten Reaktionen gilt Gl. (17b): $\Delta G^\ddagger = W_R$, d.h. ihre freie Aktivierungsenthalpie ist als Umordnungsarbeit für die Solvathülle des Protons zu deuten. Im Gegensatz dazu verlaufen Reaktionen, in denen die Protonenübertragung geschwindigkeitsbestimmend ist (Gl. 17a oder 17c gilt), in DMSO nur wenig langsamer als in Wasser und sie werden durch Zusatz geringer Mengen Wasser zu DMSO nicht beschleunigt, sondern verlangsamt ²⁰¹).

Warum ist die freie Aktivierungsenthalpie für die Protonenübertragung in DMSO um ca. 38 - 50 kJ/mol größer als in Wasser? Das Proton bildet in DMSO eine extrem

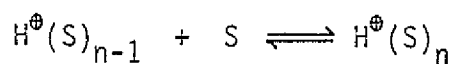
starke Wasserstoffbrückenbindung zu zwei Molekülen des Lösungsmittels aus²⁰²⁾:



Kreevoy nimmt an, daß dieser Komplex fast die gesamte Solvatationsenthalpie des Protons enthält. Im Komplex ist das Proton weitgehend abgeschirmt. Die Hälfte seiner Solvathülle muß unter Aufbringung der Aktivierungsenthalpie durch den Reaktionspartner ersetzt werden, wenn eine zur Protonenübertragung geeignete Konfiguration erreicht werden soll. Diese Überlegungen werden durch den Befund gestützt, daß die Abstraktion eines Protons aus einem Neutralmolekül durch eine Base in DMSO mit fast diffusionskontrollierter Geschwindigkeit erfolgen kann¹⁹⁵⁾. Nur die Reaktionen des freien Protons sind in DMSO besonders verlangsamt.

Anders als in Dimethylsulfoxid ist die Solvatationsenthalpie des Protons in Acetonitril geringer als in Wasser (vgl. S. 10). Andererseits ist die Protonenaffinität des Acetonitrilmoleküls größer als die des Wassermoleküls und auch die erste Solvathülle mit zwei Acetonitrilmolekülen ist thermodynamisch stabiler als das $\text{H}_5\text{O}_2^{\oplus}$ - Ion (Tabelle 11).

Tab. 11 Protonenaffinitäten von Acetonitril, DMSO und Wasser, sowie Solvatationsenthalpien des Protons in der Reaktion



in der Gasphase. Daten aus l.c.⁹³⁾.

S	CH ₃ CN	H ₂ O	DMSO
n		- ΔH ^{a)}	
1	900	815; 820	1002
2	145 ^{b)}	154	
3	45 ^{b)}	96	

a) in kJ/mol

b) aus l.c.²⁰³⁾

Die große Stabilität des Protons in Wasser ist auf die Mitwirkung einer großen Anzahl von Wassermolekülen an der Solvataion zurückzuführen. In Acetonitril ist mit dem zweiten Lösungsmittelmolekül eine Solvathülle abgeschlossen: der Energiegewinn bei Anlagerung des dritten Acetonitrilmoleküls ist deutlich geringer.

Für die Kinetik ergibt sich aus diesen thermodynamischen Daten die Konsequenz, daß die Solvathülle des Protons in Acetonitril wegen des Fehlens kooperativer Wechselwirkungen zwischen den Lösungsmittelmolekülen schwer aufzubrechen sein sollte. Die experimentelle Überprüfung dieser Hypothese ist mit Schwierigkeiten verbunden, da Lösungen in Acetonitril, die freie Protonen enthalten, wenig beständig sind⁴²⁾. Beispielsweise treten an Lösungen des Hammett-Indikators o-Nitroaniliniumperchlorat, der nach Kolthoff in Acetonitril teilweise in die Base und HClO_4 dissoziiert¹²⁾, im elektrischen Feld irreversible Veränderungen auf, die eine kinetische Untersuchung unmöglich machen²⁰⁴⁾.

4. Die nucleophile Addition von Morpholin an Anthracen-9-carbaldehyd.

Ein Beispiel für Säurekatalyse in Acetonitril.

Eine Vielzahl von Reaktionen organischer Moleküle werden durch Säuren und Basen katalysiert. Wasser oder jedes andere protische Lösungsmittel kann als Protonendonator oder -akzeptor in diese Reaktionen eingreifen. Deshalb ist es mit großer Wahrscheinlichkeit in Wasser nicht möglich, eine Reaktion zu finden, an der die gleichzeitige katalytische Wirkung einer Säure und einer Base beobachtet werden kann²⁰⁵⁾. In protischem Milieu kann nicht festgestellt werden, ob das Lösungsmittel bei Reaktionsschritten mit intramolekularer Protonenübertragung mitwirkt. Für die Kenntnis der komplexen Reaktionsmechanismen auf molekularer Ebene ist es deshalb vorteilhaft, wenn solche Reaktionen auch unter aprotischen Bedingungen untersucht werden.

Die Addition von Aminen an Carbonylverbindungen:



ist von Interesse als Primärschritt bei der Bildung von Oximen, Hydrazone und Iminen²⁰⁶⁾, sowie bei der Desaminierung von Aminosäuren²⁰⁷⁾.

Der 1-Aminoalkohol ist im allgemeinen instabil^{x)} und reagiert unter Wasserabspaltung weiter. Mit sekundären Aminen wird langsam das 1,1-Diamin gebildet. In Abhängigkeit vom Nucleophil und vom pH-Wert entsteht der 1-Aminoalkohol in Wasser auf allgemein- oder spezifisch säurekatalysierten Wegen²¹²⁾. Im pH-Bereich 3-5 ist in der Reaktion zwischen p-substituierten Benzaldehyden und Phenylhydrazin-p-sulfonat oder Methoxyamin die intramolekulare Protonenübertragung:

x) Einige 1-Aminoalkohole konnten synthetisiert werden^{208,209)}, weitere kommen in der Natur vor^{210,211)}. Diesen ist gemeinsam, daß die Kohlenstoff-Stickstoffbindung Teil eines Ringsystems ist.



geschwindigkeitsbestimmend^{212,213}). Zusätzlich wurde allgemeine Basenkatalyse beobachtet²¹⁴).

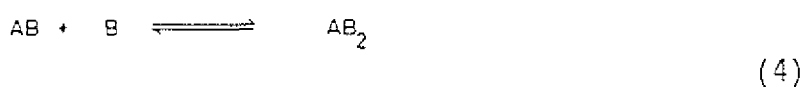
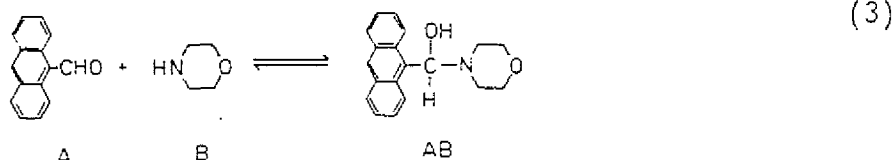
Im folgenden wird über die kinetische Untersuchung des Mechanismus der Reaktion (1) zwischen Morpholin und in 10-Stellung substituierten Anthracen-9-carbaldehyden in Acetonitril berichtet. Das Modellsystem wurde vor allem wegen der günstigen spektroskopischen Eigenschaften der Anthracenaldehyde gewählt. Ihr chemisches Verhalten ist dem der Benzaldehyde, die in wässriger Lösung hauptsächlich als Modellsubstanzen gedient haben, sehr ähnlich.

Über die Bildung von 1-Aminoalkoholen in polaren aprotischen Lösungsmitteln liegen bisher keine Untersuchungen anderer Autoren vor.

4.1. Gleichgewichte zwischen Anthracen-9-carbaldehyd und Morpholin in organischen Lösungsmitteln

Bei Zugabe von Morpholin zu einer Lösung von Anthracen-9-carbaldehyd IX in Acetonitril erfolgt in der längstwelligen UV-Absorptionsbande des Aldehyds ein schneller geringer Extinktionsabfall, an den sich ein weiterer, langsamer anschließt. Bei einem Überschuß an Amin wird der Aldehyd in mehreren Tagen fast vollständig verbraucht. Das Produkt der langsamen Reaktion wurde isoliert und als 1,1-Diamin identifiziert²¹⁵). In der schnellen Reaktion stellt sich ein Gleichgewicht ein, aus dem der Aldehyd zurückgewonnen werden kann. Das (nicht isolierbare) Produkt der schnellen Reaktion wird daher, in Übereinstimmung mit der Literatur²⁰⁶), als das Additionsprodukt aus Morpholin (B) und dem Aldehyd (A), der 1-Aminoalkohol (AB) angesehen (Gl.3). Dieser steht mit einer weiteren, nicht isolierbaren Substanz im

Gleichgewicht, deren Konzentration mit zunehmender Konzentration an Base zunimmt. Da auch das tertiäre Amin Triäthylamin, das nicht mit dem Aldehyd reagiert, die Konzentration an dieser Substanz erhöht, ist sie als Wasserstoffbrückenkomplex (AB_2) aus 1-Aminoalkohol und Base anzusehen.



$$K_A = \frac{c_{AB}}{c_A c_B} \qquad K_B = \frac{c_{AB_2}}{c_{AB} c_B}$$

Für die Abnahme der Aldehydkonzentration sind beide Produkte verantwortlich:

$$c_A^0 - c_A = c_{AB} + c_{AB_2}$$

Daraus ergibt sich:

$$\frac{c_A^0 - c_A}{c_A c_B} = K' = K_A + K_A K_B c_B \quad (5)$$

Gleichung (5) ermöglicht die gleichzeitige Bestimmung beider Konstanten aus der linearen Beziehung zwischen K' und c_B . In Benzol, Benzonitril, Acetonitril und Äthanol nimmt K_A bei 20° den gleichen Wert an, während K_B lösungsmittelabhängig ist²¹⁵⁾ (Tab. 12).

Tab. 12 Gleichgewichtskonstanten für die Aminoalkoholbildung K_A und für die Komplexbildung K_B bei 20°C.

Lösungsmittel	K_A a) l/mol	K_B a) b) l/mol
Benzol	$0,025 \pm 0,003$	$7,0 \pm 0,9$
o-Dichlorbenzol	$0,028 \pm 0,004^c)$	$3,9 \pm 0,6^d)$
Benzonitril	$0,020 \pm 0,003$	$3,3 \pm 0,4$
Acetonitril	$0,023 \pm 0,003$	$2,9 \pm 0,3$
Äthanol	$0,023 \pm 0,002$	$1,7 \pm 0,2$

a) Die angegebenen Fehler sind Standardabweichungen

b) Bezogen auf mittlere Werte von $K_A = 0,0023 \pm 0,003$ l/mol der Messungen bei 20°C

c) Bei $21,0 \pm 0,2^\circ\text{C}$

d) Bezogen auf $K_A = 0,028$ l/mol

Bei den substituierten Aldehyden mit Cl, CH₃ und OCH₃-Gruppen in 10-Stellung werden in Acetonitril ebenfalls beide Gleichgewichte gefunden (Tab. 13)²¹⁶. Für

Tab. 13 Die Bildungskonstanten K_A und K_B von 1-Aminoalkohol und Wasserstoffbrückenkomplex aus 10-substituierten Anthracen-9-carbaldehyden und Morpholin in Acetonitril bei 20°C.

R	K_A (l/mol)	K_B (l/mol)
Cl	$0,10 \pm 0,01$	$1,8 \pm 0,2$
H	$0,023 \pm 0,003$	$2,9 \pm 0,3$
CH ₃	$0,008 \pm 0,003$	$3,4 \pm 1,6$
OCH ₃	$0,009 \pm 0,003$	$3,0 \pm 1,2$

die drei erstgenannten Aldehyde läßt sich eine Hammett-Beziehung zwischen den σ -Konstanten der Substituenten und K_A aufstellen. Die Reaktionskonstante $\rho = 2,03$ ist vergleichbar mit $\rho = 1,83$ bei der Bildung des 1-Aminoalkohols aus Semicarbazid und substituierten Benzaldehyden²¹⁷). ρ -Werte sind weitgehend unabhängig von der Art des Nucleophils²¹⁸), nehmen aber mit abnehmender Polarität des Lösungsmittels zu²¹⁹). Mit der verwendeten UV-spektroskopischen Methode kann äußerstenfalls eine Konstante $K = 0,005$ bestimmt werden. Da die Meßeffekte und Zahlenwerte von K_A beim methyl- und methoxysubstituierten Aldehyd diese Grenze nur wenig überschreiten, überrascht es nicht, daß die Hammett-Beziehung beim methoxysubstituierten Aldehyd nur knapp innerhalb des Fehlerbereichs erfüllt ist.

Zahlenwerte und Substituentenabhängigkeit der Bildungskonstanten K_A der 1-Aminoalkohole entsprechen den Erwartungen. Dagegen zeigt das Auftreten des zweiten Komplexes, daß neben den früher erwähnten Ionen und typischen Vertretern der Säuren und Basen auch weniger polare Substanzen sich in organischen Lösungsmitteln durch Wasserstoffbrückenbindungen mit gelösten Stoffen stabilisieren.

Die Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichte wurde mit dem unsubstituierten Aldehyd in Benzonitril im Temperaturbereich 6 - 30°C untersucht. Für die Bildung des 1-Aminoalkohols wurde $\Delta H_A = -(59 \pm 17)$ (kJ/mol) und $\Delta S_A = -(226 \pm 50)$ (J/gradmol) gefunden. Die erhebliche Fehlerbreite erklärt sich daraus, daß K_A im ganzen Temperaturbereich klein ist. Da die Fehler von ΔH_A und ΔS_A in die Bestimmung von ΔH_B und ΔS_B eingehen, konnten nur grobe Abschätzungen für diese Größen erhalten werden: $\Delta H_B = +(17 \pm 34)$ (kJ/mol) und $\Delta S_B = +(59 \pm 84)$ (J/gradmol). Trotz ihrer geringen Genauigkeit erlauben diese Daten interessante Rückschlüsse auf die Struktur des 1-Aminoalkohols. Die Reaktionsentropie des ersten Reaktionsschrittes ist ungewöhnlich stark negativ. Andererseits sind Bildungsenthalpie und -entropie des Wasserstoffbrückenkomplexes höchstwahrscheinlich positiv, im Gegensatz zur sonstigen Erfahrung. Daß der 1-Aminoalkohol eine

intermolekulare Wasserstoffbrückenbindung unter Entropievermehrung ausbildet, läßt sich nur dann verstehen, wenn man annimmt, daß im 1-Aminoalkohol bereits eine intramolekulare Wasserstoffbrückenbindung zwischen der OH-Gruppe und dem Sauerstoffatom des Morpholinrestes vorliegt. Diese verleiht dem Molekül eine beträchtliche Starrheit. Bei der Assoziation mit weiterer Base wird die intramolekulare Wasserstoffbrückenbindung durch eine intermolekulare ersetzt. Unter diesen Bedingungen kann sich eine positive Reaktionsentropie und eine ebenfalls positive Reaktionsenthalpie ergeben.

4.2. Die Kinetik der säurekatalysierten Reaktion

Die Bildung des 1-Aminoalkohols wird in Acetonitril durch Verunreinigungen aus der Laborluft und im Lösungsmittel in extremer Weise katalysiert. In Meßlösungen, die mit hochgereinigtem Lösungsmittel in einer der in Abschnitt 3.1. beschriebenen Apparaturen hergestellt wurden, tritt jedoch im Zeitbereich des Temperatursprungverfahrens kein Relaxationssignal auf. Die Relaxationszeit beträgt unter diesen Bedingungen mehr als 3 sec. Unter Bedingungen pseudo-erster Ordnung, $(2-5) \times 10^{-4} \text{M}$ Aldehyd und $0,4 - 2 \text{M}$ Morpholin, werden bei Verwendung von $10^{-3} - 10^{-2} \text{M}$ einer schwachen Säure als Katalysator Relaxationszeiten $\tau = 7-200$ (msec) erhalten.

Die beobachtete katalytische Wirksamkeit der Säuren nimmt zu in der Reihe HBr, Salicyl-, 3,5-Dinitrobenzoesäure- und 4-Nitrobenzoesäure, hat den größten Wert bei Benzoesäure und fällt bei 4-Cyanphenol und Phenol so stark ab, daß die Reaktionsgeschwindigkeit bei Zusatz von Phenol wiederum nicht mit unserer Temperatursprungsapparatur meßbar ist. Aufgrund der pK-Werte der verwendeten Säuren (Tab. 3) und von Morpholin (pK = 16,61, l.c.⁸) ist Katalyse durch freie Protonen unter den Meßbedingungen ausgeschlossen. Als Katalysatoren kommen dann alle an den Säure-Base-Gleichgewichten (2, 1-4) beteiligten Stoffe mit acidem Proton in Betracht.

Das sind die freien Säuren AH, das Morpholiniumion BH^{\oplus} und das homokongjugate Morpholiniumion BH^{\ominus} , Assoziante und Ionenpaare AHB und eventuell homokongjugate Anionen AHA^{\ominus} . Das Geschwindigkeitsgesetz für die katalysierte Bildung des 1-Aminoalkohols lautet:

$$\frac{dc_{AH}}{dt} = \sum_i k_A^i c_A c_B c_i - \sum_i k_{-A}^i c_{AB} c_i \quad (6)$$

wobei mit k^i die katalytischen Konstanten von $i = AH, BH^{\oplus}, BHB^{\oplus}, AHB, AHA^{\ominus}$ bezeichnet werden. In Gl. (6) braucht die unkatalysierte Reaktion wegen ihres langsamen Ablaufs nicht berücksichtigt werden.

a) Bestimmung der katalytischen Konstanten von BH^{\ominus} und BHB^{\oplus}

Bei Katalyse durch HBr ist die reziproke Relaxationszeit $1/\tau$ proportional zur Einwaagekonzentration an Säure c_{AH}^0 , zeigt aber nur eine geringe Abhängigkeit von der Konzentration der Base (Abb.11).

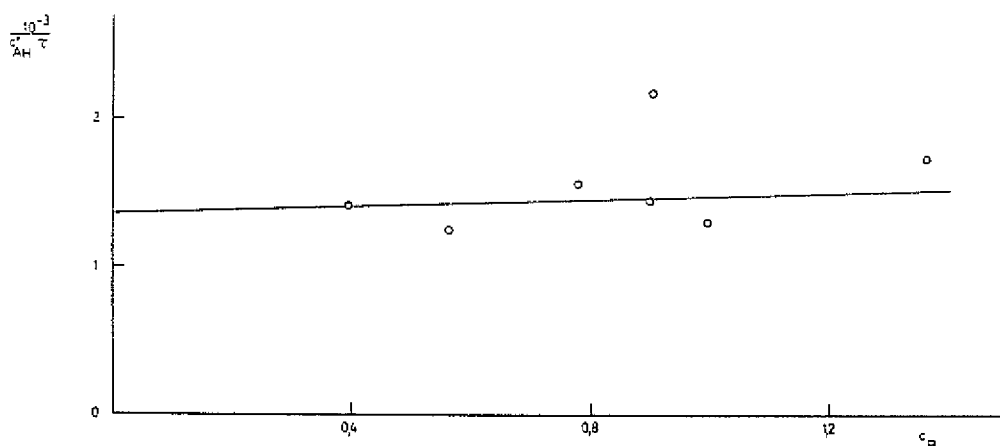


Abb. 11 Katalyse der Addition von Morpholin an Anthracen-9-carbaldehyd durch das Morpholiniumion bei $20,5^{\circ}C$, Ionenstärke 0,1M. Auftragung von $1/\tau c_{AH}^0$ gegen c_B zur Bestimmung von k_A^{BH} und k_{-A}^{BH} nach Gleichung (7).

In Lösungen, die einen Überschuß an Morpholin enthalten, ist HBr vollständig dissoziiert. Wir nehmen näherungsweise an, daß in unseren verdünnten Lösungen

($c_{\text{HBr}}^0 = (0,5 - 4) \times 10^{-2} \text{M}$) die Konzentration an Ionenpaaren vernachlässigt werden kann. Dann ist die beobachtete Katalyse auf das Morpholiniumion BH^\oplus und das komokonjugate Morpholiniumion BHB^\oplus zurückzuführen. Es ist wegen der geringen Abhängigkeit zwischen $1/\tau$ und der Basenkonzentration nicht möglich, die Geschwindigkeitskonstanten der durch BH^\oplus und BHB^\oplus katalysierten Reaktionen getrennt zu bestimmen. Sie werden daher als innerhalb der Fehlergrenzen gleich behandelt: $k_A^{\text{BH}} = k_A^{\text{BHB}}$; $k_{-A}^{\text{BH}} = k_{-A}^{\text{BHB}}$. Außerdem gilt bei vollständigem Umsatz: $c_{\text{BH}} + c_{\text{BHB}} = c_{\text{AH}}^0$. Damit erhält man aus Gl. (6) unter Bedingungen pseudo-erster Ordnung ($c_B \gg c_A, c_{\text{AB}}$) den Ausdruck für die Relaxationszeit:

$$1/\tau = (k_A^{\text{BH}} c_B + k_{-A}^{\text{BH}}) c_{\text{AH}}^0 \quad (7)$$

Auswertung der experimentellen Daten mit Gl. (7) ergibt:

$$k_A^{\text{BH}} = k_A^{\text{BHB}} = 91 \pm 11 \text{ (M}^{-1}\text{sec}^{-1}\text{)}$$

$$k_{-A}^{\text{BH}} = k_{-A}^{\text{BHB}} = 1\,370 \pm 160 \text{ (M}^{-2}\text{sec}^{-1}\text{)}$$

Das Morpholiniumion und das homokonjugate Morpholiniumion sind keine Katalysatoren im üblichen Sinne. Die Gültigkeit von Gl. (7) beweist, daß das Ion, welches in der Reaktion ein Proton auf das Substrat überträgt, als Assoziationspartner im nachgelagerten Wasserstoffbrückenkomplex verbleibt. Andernfalls müßte wegen des Wasserstoffbrückengleichgewichts die kinetische Gleichung eine andere Form annehmen (s. unten), die mit den experimentellen Befunden nicht in Einklang zu bringen ist.

b) Katalyse durch Benzoesäuren und Phenole

Zur Auswertung von Relaxationsdaten, die mit Benzoesäuren oder 4-Cyanphenol als Katalysatoren erhalten wurden, ist eine zu Gl. (7) analoge Form nicht geeignet. Man erhält nur dann sinnvolle Beziehungen zwischen den Konzentrationen und der Relaxationszeit, wenn das Wasserstoffbrückengleichgewicht zwischen dem 1-Amino-

alkohol und Morpholin als schnelle Folgereaktion (s. Gl. 4) berücksichtigt wird. Mit diesem Ansatz erhält man aus Gl. (6) den Ausdruck für die langsamere der beiden Relaxationszeiten im gekoppelten System:

$$\frac{1}{\tau} = \sum_i \left(k_A^i c_B + \frac{k_{-A}^i}{1 + K_B c_B} \right) c_i = \sum_i \frac{1}{\tau_i} \quad (8)$$

Die reziproke Relaxationszeit ist die Summe formal gleicher Ausdrücke für die katalysierten Einzelreaktionen.

Wir nehmen an, daß neben BH^\oplus und BHB^\oplus die freien Säuren und die Assoziate mit Morpholin katalytisch wirken - $i = AH, AHB$ - und verwenden Gl. (8) entsprechend in der Form:

$$\frac{1}{\tau} - \frac{1}{\tau_{BH}} = \left(K_A c_B + \frac{1}{1 + K_B c_B} \right) k_{-A}^{AHB} \cdot c_{AHB} + \left(K_A c_B + \frac{1}{1 + K_B c_B} \right) k_{-A}^{AH} \cdot c_{AH} \quad (9)$$

Hier ist der Anteil der Reaktion, der auf Katalyse durch BH^\oplus und BHB^\oplus zurückzuführen ist, als $\frac{1}{\tau_{BH}}$ berücksichtigt. c_{AHB} kann durch c_{AH} ausgedrückt werden:

$c_{AHB} = K_f c_{AH} c_B$. Durch Umformung erhält man:

$$F(c) \cdot \frac{1}{\tau} = \frac{\frac{1}{\tau} - \frac{1}{\tau_{BH}}}{K_f c_{AH} \left(K_A c_B + \frac{1}{1 + K_B c_B} \right)} = k_{-A}^{AHB} \cdot c_B + \frac{k_{-A}^{AH}}{k_f} \quad (10)$$

Zur Berechnung von $F(c) \cdot 1/\tau$ werden neben der Relaxationszeit die vier Gleichgewichtskonstanten, welche die Konzentration an freier Säure c_{AH} bestimmen, sowie die beiden Gleichgewichtskonstanten des Aldehyd-Morpholin-Systems benötigt. Mit Gl. (10) können die katalytischen Konstanten des Ionenpaares k_{-A}^{AHB} und der freien Säure k_{-A}^{AH} aus Steigung und Achsenabschnitt einer Geraden erhalten werden (Abb. 12).

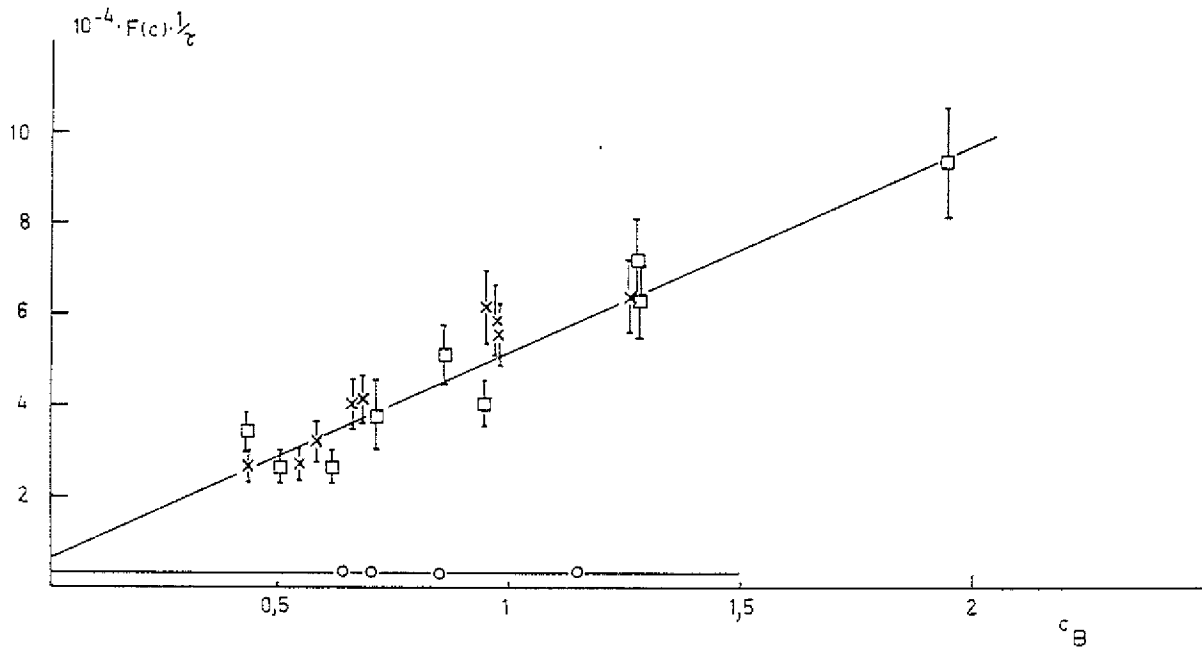


Abb. 12 Katalyse der Addition von Morpholin an Anthracen-9-carbaldehyd durch Säuren bei 20,5°C, Ionenstärke 0,1M: \square = Benzoesäure, \times = 4-Nitrobenzoesäure, \circ = 4-Cyanphenol. Auftragung von $F(c) \cdot \frac{1}{\tau}$ nach Gleichung (10) gegen c_B .

4-Cyanphenol ist nur als freie Säure katalytisch wirksam. Das Assoziat mit Morpholin verhält sich inert. Dies ergibt sich aus der Geraden nach Gl. (10), die parallel zur Abszisse verläuft (Abb. 12). Dagegen katalysieren bei Benzoe- und p-Nitrobenzoesäure sowohl die freie Säure wie das Ionenpaar $A^{\ominus}HB^{\oplus}$. Beide Säuren erfüllen die gleiche Beziehung nach Gl. (10). Das bedeutet, daß die katalytischen Konstanten der Ionenpaare $A^{\ominus}HB^{\oplus}$ beider Säuren gleich sind (Abb. 12, Tab. 14).

3,5-Dinitrobenzoesäure setzt sich mit Morpholin fast vollständig zum Ionenpaar $A^{\ominus}HB^{\oplus}$ und den Ionen (A^{\ominus} und AHA^{\ominus}) um. Bei Ausgangskonzentrationen von $10^{-3}M$ lagen in unseren Meßlösungen weniger als $3 \times 10^{-8}M$ an freier Säure vor. Merkliche Katalyse durch die freie Säure ist unter diesen Bedingungen nicht zu erwarten. In diesem Fall wird Gl. (8) auf die Katalyse durch AHB angewendet.

Tab. 14 Die Geschwindigkeitskonstanten k^{AHB} und k^{AH} der durch Ionenpaare und Säuren katalysierten Addition von Morpholin an Anthracen-9-carbaldehyd in Acetonitril (bei 20,5°C, I = 0,1M Tetrabutylammoniumhexafluorophosphat (TBFP))

Säure	$10^{-3} k_A^{AHB}$ (M ⁻² sec ⁻¹)	$10^{-4} k_{-A}^{AHB}$ (M ⁻¹ sec ⁻¹)	$10^{-5} k_A^{AH}$ (M ⁻² sec ⁻¹)	$10^{-6} k_{-A}^{AH}$ (M ⁻¹ sec ⁻¹)
Salicyl-	1,6 ± 0,24	7,0 ± 1,0	6,6 ± 6,5	29 ± 28
3,5-Dinitrobenzoe-	1,0 ± 0,30	4,5 ± 1,3	---- a)	---- a)
4-Nitrobenzoe-	1,03 ± 0,11 ^{b)}	4,5 ± 0,5 ^{b)}	2,0 ± 1,5	8,8 ± 6,7
Benzoe-	1,02 ± 0,11	4,45 ± 0,48	0,38 ± 0,29	1,6 ± 1,2
4-Cyanphenol	---- c)	---- c)	0,169 ± 0,04	0,73 ± 0,17
Phenol	----	----	<0,0002 ^{d)}	<0,0009 ^{d)}

a) Wegen zu geringer Säurekonzentration nicht bestimmbar

b) Mittelwert aus den Zahlenwerten für Benzoe- und 3,5-Dinitrobenzoesäure

c) Nicht katalytisch wirksam

d) Oberer Grenzwert, da keine Katalyse beobachtet

$$\frac{\frac{1}{\tau} - \frac{1}{\tau_{BH}}}{c_{AHB}c_B} = k_A^{AHB} + \frac{k_{-A}^{AHB}}{(1 + K_B c_B)c_B} \quad (11)$$

Mit Gl. (11) können k_A und k_{-A} aus Achsenabschnitt und Steigung einer Geraden-auftragung bestimmt werden. Die Ausgleichsgerade, welche der Bedingung

$$\frac{k_A}{k_{-A}} = K_A \quad (12)$$

genügt (Abb. 13), ergibt bei 3,5-Dinitrobenzoesäure denselben Zahlenwert der katalytischen Konstanten k_{-A}^{AHB} , der bereits für die wesentlich schwächeren 4-Nitrobenzoesäure und Benzoesäure erhalten wurde (Tab. 14).

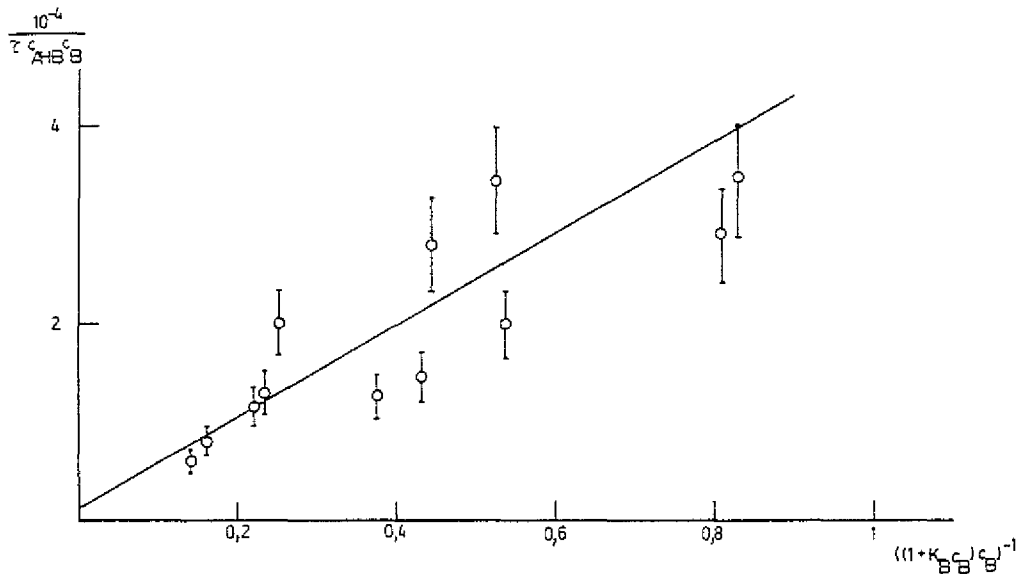


Abb. 13 Relaxationsdaten für die durch Morpholinium-3,5-Dinitrobenzoat katalysierten Addition von Morpholin an Anthracen-9-carbaldehyd bei 20,5°C, Ionenstärke 0,1M. Auftragung nach Gl. (11).

Bei Katalyse durch Salicylsäure ist k_{-A}^{AHB} deutlich größer als bei den anderen Benzoesäuren. Die Änderung liegt - trotz der geringeren Genauigkeit der experimentellen Daten - außerhalb der Fehlerbreite.

Bei allen untersuchten Systemen, in denen Benzoesäuren als Katalysatoren verwendet wurden, betragen die Konzentrationen an freier Säure im Gleichgewicht weniger als $10^{-6}M$. Die Feststellung, daß die Säuren katalytisch wirksam sind, stützt sich auf die Tatsache, daß in allen Fällen mit der Ausnahme bei 3,5-Dinitrobenzoesäure die Ausgleichsgeraden nach Gl. (10) positive Achsenabschnitte aufweisen. Infolge der experimentellen Gegebenheiten sind jedoch nur die Größenordnungen für die Zahlenwerte der katalytischen Konstanten zu erhalten.

Bei Verwendung von Phenol als Katalysator wurde keine Beschleunigung der Reaktion beobachtet. Deshalb kann für die katalytischen Konstanten von Phenol nur eine obere Grenze angegeben werden (Tab. 14).

c) Der Einfluß von Substituenten am Aldehyd auf die Reaktionsgeschwindigkeit
 Wichtige Informationen über den Reaktionsmechanismus sind dadurch zu erhalten, daß die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von Substituenten am Aldehyd untersucht wird. Mit Benzoesäure als Katalysator wurde die Addition von Morpholin an 9-Cl-Anthracen-10-carbaldehyd, 10-Methyl- und 10-Methoxy-anthracen-9-carbaldehyd relaxationskinetisch untersucht. Auch hier wird Katalyse durch Assoziat und freie Säure beobachtet (Abb. 14).

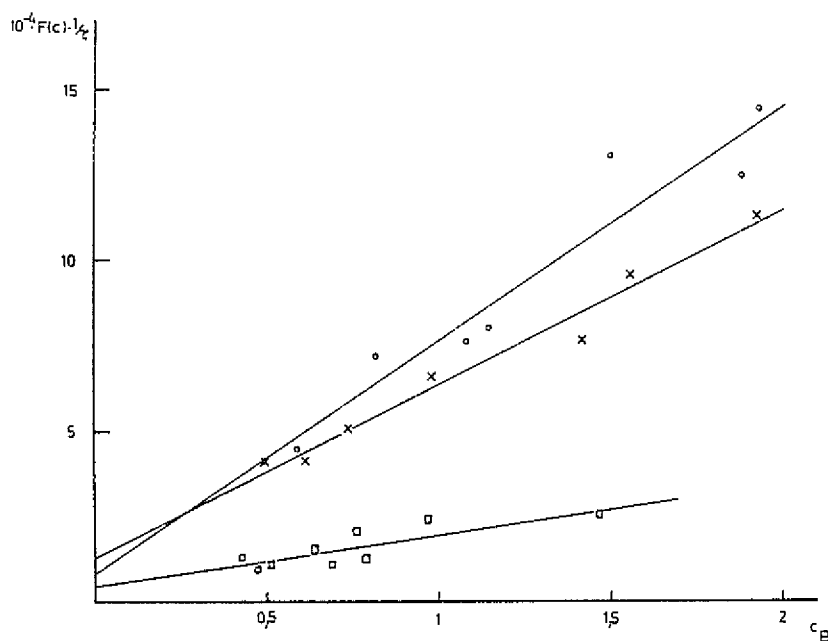


Abb. 14 Katalyse der Addition von Morpholin an substituierte Anthracen-9-carbaldehyde durch Benzoesäure und Morpholoniumbenzoat bei 20,5°C, Ionenstärke 0,1M. Auftragung nach Gl. (10).

□ = 10-Cl-, x = 10-CH₃O-, ○ = 10-CH₃-Anthracen-9-carbaldehyd

Sowohl die vom Ionenpaar als auch die von Säure beschleunigte Bildung des 1-Aminoalkohols werden durch Chlorsubstitution am Aldehyd beschleunigt, durch die elektronenreicheren Methyl- und Methoxysubstituenten verlangsamt. Umgekehrt wird die Rückreaktion, der Zerfall des 1-Aminoalkohols, verlangsamt, wenn der Aldehyd einen elektronenziehenden Substituenten trägt und beschleunigt durch Methyl- und Methoxysubstituenten (Tab. 15).

Tab. 15 Die Geschwindigkeitskonstanten k^{AHB} und k^{AH} der durch Morpholiniumbenzoat und Benzoesäure katalysierten Addition von Morpholin an 10-substituierte Anthracen-9-carbaldehyd (bei 20,5°C, I = 0,1 M TBFP)

R	$10^{-2} k_A^{AHB}$ ($M^{-2} \text{sec}^{-1}$)	$10^{-4} k_{-A}^{AHB}$ ($M^{-1} \text{sec}^{-1}$)	$10^{-4} k_A^{AH}$ ($M^{-2} \text{sec}^{-1}$)	$10^{-6} k_{-A}^{AH}$ ($M^{-1} \text{sec}^{-1}$)
OCH ₃	4,5 ± 0,4	5,06 ± 0,4	3 ± 1	3,3 ± 1,1
CH ₃	5,5 ± 0,8	6,8 ± 0,9	2 ± 2	2,2 ± 2
Cl	15,4 ± 4	1,5 ± 0,4	11 ± 7	1,1 ± 0,7

d) Zur Frage der Basenkatalyse

Bei der Addition von Piperazin und Sarkosin an Pyridin-4-aldehyd in Wasser wurde allgemeine Basenkatalyse beobachtet²¹⁴), ebenso in einer Anzahl weiterer Reaktionen, bei denen die Entfernung eines Protons aus einem Zwischenprodukt mit tetraedrisch koordiniertem Kohlenstoffatom geschwindigkeitsbestimmend ist²²⁰⁻²²²). In Acetonitril nimmt dagegen die Bildungsgeschwindigkeit des 1-Aminoalkohols drastisch ab, wenn bei konstanter Ionenstärke I = 0,1M ein Teil des inerten Leitelektrolyten durch Tetraäthylammoniumbenzoat ersetzt wird (Abb. 15). Die Abnahme der Reaktionsgeschwindigkeit beweist, daß das Benzoat und das homokonjugate Anion nicht katalytisch wirken. Zur Erklärung des Effekts des Anions genügt es jedoch nicht, wenn die Verringerung der Konzentration an freier Säure durch Bildung von homokonjugaten Anionen in Betracht gezogen wird. Der hyperbolische Verlauf der Beziehung zwischen reziproker Relaxationszeit und Benzoatkonzentration weist darauf hin, daß der 1-Aminoalkohol in analoger Weise wie mit Morpholin auch mit Benzoationen einen Wasserstoffbrückenkomplex bildet:

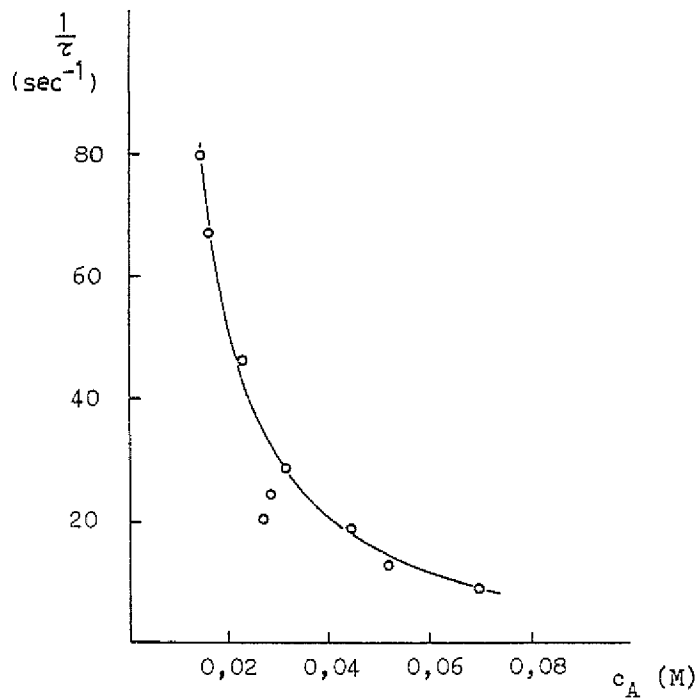


Abb. 15 Reziproke Relaxationszeit der durch Benzoesäure katalysierten Addition an Anthracen-9-carbaldehyd bei konstanter Ausgangskonzentration an Säure und Base in Abhängigkeit von der Konzentration an Benzoationen c_A . Temperatur $20,5^{\circ}\text{C}$, Ionenstärke $0,1\text{M}$. Durchgezogene Kurve: berechnet mit Gl. (14).



$$K'_A = \frac{c_{\text{ABA}}}{c_{\text{AB}} c_{\text{A}^-}}$$

Wenn der Konstanten K_A^I der Wert $K_A^I = 300 \text{ M}^{-1}$ zugeordnet wird, lassen sich die Relaxationsdaten quantitativ mit der analog zu (10) abgeleiteten Formel:

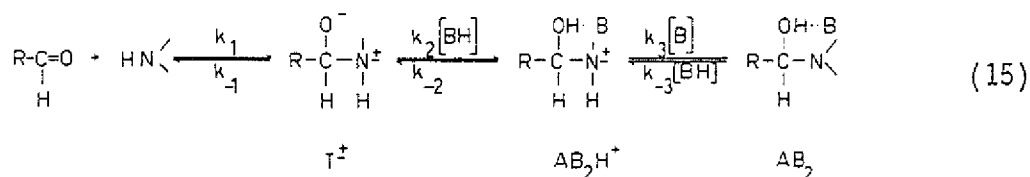
$$\frac{1/\tau}{c_{\text{AH}} \left(K_A^I c_B + \frac{1}{1 + K_B c_B + K_A^I c_A} \right)} = k_{-A}^{\text{AHB}} K_f c_B + k_{-A}^{\text{AH}} \quad (14)$$

ohne Änderung der Konstanten k_{-A}^{AH} erklären. Die theoretische Kurve ist in Abb. (15) eingetragen.

Das Folgeggleichgewicht (13) spielt bei den in den vorigen Abschnitten beschriebenen Messungen keine Rolle. Wegen der geringen Konzentrationen an Säureanionen werden unter den dort verwendeten experimentellen Bedingungen die Relaxationszeiten durch das Gleichgewicht (13) um weniger als 0,3% verändert.

4.3. Der Mechanismus der Additionsreaktion von Morpholin mit Anthracen-9-carbaldehyden in Acetonitril

Ein möglicher Mechanismus für die Addition von Morpholin an Anthracenaldehyde unter Katalyse durch das Morpholiniumion ist in Schema (15) dargestellt:

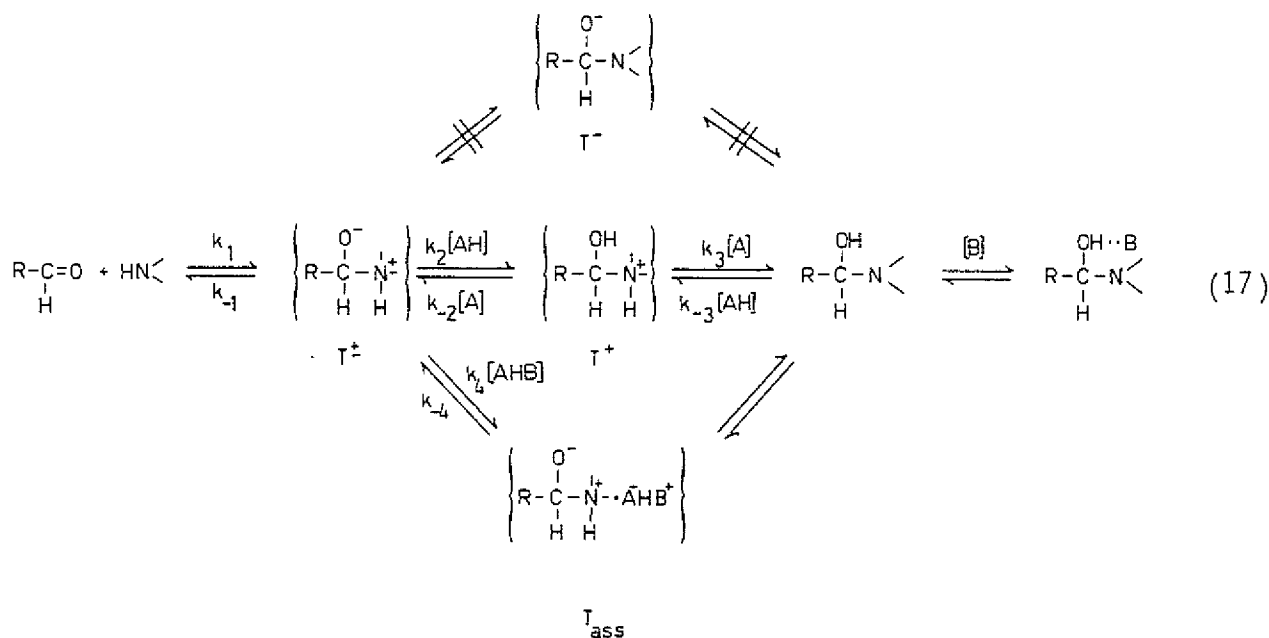


Der Mechanismus erklärt den Befund, daß die Reaktion in diesem Fall direkt zum Komplex AB_2 führt. Die beobachtete Katalyse durch BH^{\oplus} setzt voraus, daß Bildung und Zerfall von T^{\ddagger} schnell gegenüber der Weiterreaktion erfolgen. Dann ist der Ausdruck für die beobachtete Geschwindigkeitskonstante der Hinreaktion für stationäres T^{\ddagger} und AB_2H^{\oplus} gegeben durch

$$k_1^{BH} = \frac{k_1}{k_{-1}} k_2 \frac{k_3 c_B}{k_{-2} + k_3 c_B} = K_T k_2 \frac{k_3 c_B}{k_{-2} + k_3 c_B} \quad (16)$$

Da die experimentellen Daten keine der Beziehungen befriedigen, die eine der nach (16) möglichen Abhängigkeiten von c_B aufweisen, muß $k_3 c_B \gg k_{-2}$ gelten. Geschwindigkeitsbestimmend ist die Protonenübertragung von BH^\oplus auf T^\pm .

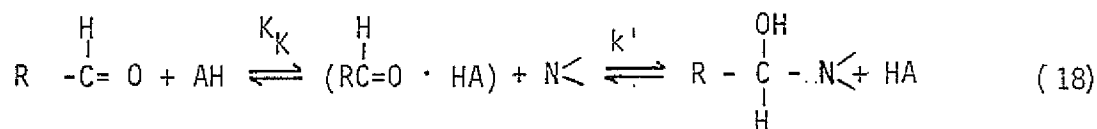
Für die durch Benzoesäuren und Phenole katalysierte Reaktion muß das Schema (15) erweitert werden:



In diesem Fall ist der 1-Aminoalkohol AB das erste Produkt. Der Komplex AB_2 wird in einem nachgelagerten Gleichgewicht gebildet. Diesen Ablauf belegt das Zeitgesetz, welches für die säurekatalysierten Reaktionen gültig ist. Ein zusätzlicher Beweis liegt darin, daß der Einfluß des Säureanions auf die Reaktionsgeschwindigkeit nur mit der konkurrierenden Anlagerung von A^\ominus und B an AB erklärbar ist. Bildung und Zerfall der Zwischenstufe T^\pm erfolgen nach Schema (17) schnell gegenüber der Protonenübertragung zu T^+ bzw. der Reaktion mit AHB zu T_{ass} . Die Existenz der zwitterionischen Zwischenstufe T^\pm ist postuliert worden

bei der Addition von Methoxyamin an Benzaldehyd²¹³⁾, von Aminen an 4-Pyridinaldehyd²¹⁴⁾ und Formaldehyd²²³⁾, als Zwischenstufe der Aminolyse von Estern²²⁰⁾ und der Hydrolyse von Amiden²²⁴⁻²²⁶⁾, sowie bei weiteren Reaktionen von Carbonyl- und Acylgruppen²²⁷⁾.

Die Existenz dieser Zwischenstufe in Reaktion (1) wird nahegelegt durch die beobachtete Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Substitution am Aldehyd. Die Hinreaktion wird durch elektronenziehende Substituenten beschleunigt, zugleich wird K_A vergrößert. Nach dem in Schema (17) dargestellten Mechanismus ist die Geschwindigkeitskonstante der Hinreaktion $k_A = K_T k_2$ (vgl. Gl. 16). Die Geschwindigkeitskonstante k_2 der Protonenübertragung sollte durch Substituenten wenig beeinflußt werden. Da die Stabilität von T^\ddagger sich in der gleichen Weise ändern sollte wie die von AB, ist die beobachtete Substituentenabhängigkeit von k_A im Einklang mit (17). Bei "konzertierter" Bildung von AB, d.h. wenn gleichzeitig mit der Knüpfung der C-N-Bindung die Protonenübertragung vom N- zum O-Atom erfolgte, wäre k_A unempfindlich gegenüber Substituenten am Aldehyd²¹²⁾. Dieser Reaktionsweg wird vor allem in der säurekatalysierten Addition von sehr schwach basischen Aminen besprochen^{212, 227c)}. Ebenfalls auszuschließen ist die Alternative, daß sich zunächst ein Komplex aus Aldehyd und Säure bildet und im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt konzertierte Anlagerung des Morpholins und Protonenübertragung erfolgt:



Die katalytische Konstante k_A hat in diesem Fall die Form:

$$k_A = K_K \cdot k' \quad (19)$$

Mit abnehmender Basizität des Aldehyds wird K_K kleiner, während k' wenig beeinflußt werden sollte. Dieser Mechanismus würde zu einer Substituentenabhängigkeit von k_A führen, die der beobachteten entgegengesetzt ist.

Die katalytischen Konstanten der Carbonsäuren und des 4-Cyanphenols stehen in einer Beziehung zu ihren pK_a -Werten, die als Brönsted-Eigen-Kurve gedeutet werden kann (Abb. 16). Eine solche Kurve wird immer dann beobachtet, wenn eine

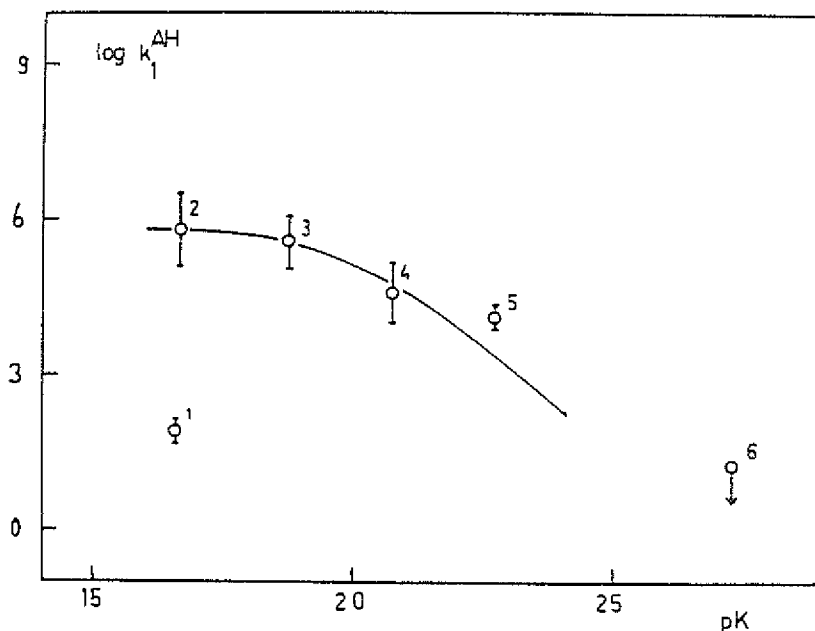


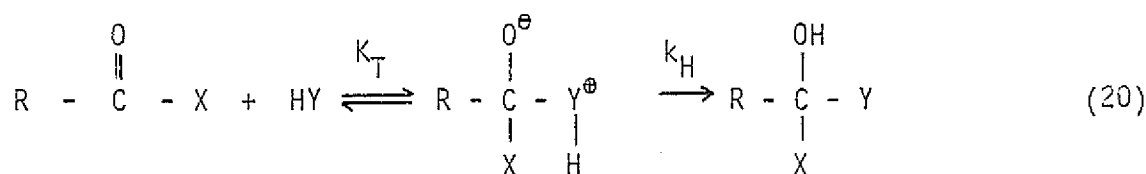
Abb. 16 Brönsted-Eigen-Beziehung für die Säurekatalyse der Addition von Morpholin an Anthracen-9-carbaldehyd in Acetonitril. (1) Morpholiniumion, (2) Salicylsäure, (3) 4-Nitrobenzoesäure, (4) Benzoessäure, (5) 4-Cyanphenol, (6) Phenol

Protonenübertragung geschwindigkeitsbestimmend ist und der pK -Wert des Substrats zwischen denjenigen verschiedener katalysierender Säuren liegt²²¹). Dieser Befund verlangt ebenso wie die bereits erwähnte Substituentenabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit, daß die Reaktion über eine Zwischenstufe verläuft. 4-Nitrobenzoesäure und Salicylsäure unterscheiden sich im pK -Wert um zwei Einheiten, während ihre katalytischen Konstanten die gleiche Größenordnung aufweisen. Wenn man annimmt, daß die Protonenübertragung bei diesen Säuren mit maximaler Geschwindigkeit erfolgt, läßt sich die Stabilität von T^\ddagger abschätzen. Neutralsäuren übertragen ihr Proton in Acetonitril nach der bisherigen Erfahrung mit Geschwindigkeitskonstanten $k_2 < 10^9 (M^{-1} \text{ sec}^{-1})$. Mit $k_A \approx 5 \times 10^5 (M^{-2} \text{ sec}^{-1})$ erhält man aus Gl. (16) einen Wert

$K_T \approx 5 \times 10^{-4} (M^{-1})$. Die Gleichgewichtskonstante K_H für die Umwandlung des Zwitterions in den 1-Aminoalkohol beträgt demnach ca. $K_H \approx 50$. K_H ist sehr von der Basizität des Amins abhängig²¹⁹⁾ und sollte durch das Lösungsmittel beeinflusst werden. Für die Additionsprodukte aus Piperazin und Sarkosin an Pyridin-4-aldehyd in Wasser wurde $K_H = 250$ bzw. 400 abgeschätzt²¹⁴⁾.

Die Relaxationszeit der unkatalysierten Reaktion läßt sich, da mit dem T-Sprungverfahren kein Signal erhalten wurde, zu $\tau > 3$ sec angeben. Daraus ergibt sich $k_A < 0,02 (M^{-1}sec^{-1})$. Mit dem oben angegebenen Wert für K_T wird die Geschwindigkeitskonstante k_H des intramolekularen Protonenübergangs (Gl. 2) zu $k_H < 40(sec^{-1})$ abgeschätzt. Die Reaktion kann in wässriger Lösung nicht untersucht werden. Extrapolation von Relaxationsdaten, die in Acetonitril-Wasser-Mischungen erhalten wurden²²⁸⁾, führt auf einen Wert $k_A \approx 10 (M^{-1}sec^{-1})$. Mit Hilfe der Taft-Gleichung²¹⁹⁾ kann für wässrige Lösung $K_T = (5 \pm 1) \times 10^{-7} (M^{-1})$ abgeschätzt werden²²⁹⁾.

Demnach hätte für das System Morpholin/Anthracen-9-carbaldehyd in wässriger Lösung k_H den Wert $\approx 2 \times 10^7 (sec^{-1})$. Ähnliche Werte werden für vergleichbare Systeme in wässriger Lösung abgeschätzt:



1) Aminolyse von Alkylacetaten²²⁰⁾ ($R = CH_3$, $X = O\text{-Alkyl}$, $HY = \text{Amin}$);

$$k_H \approx 10^6 - 10^7 (sec^{-1}).$$

2) Addition von Methoxyamin an substituierte Benzaldehyde²¹³⁾ ($R = \text{Aryl}$, $X = H$,

$$Y = HNOCH_3); k_H = (2,2 - 9,1) \times 10^6 (sec^{-1}).$$

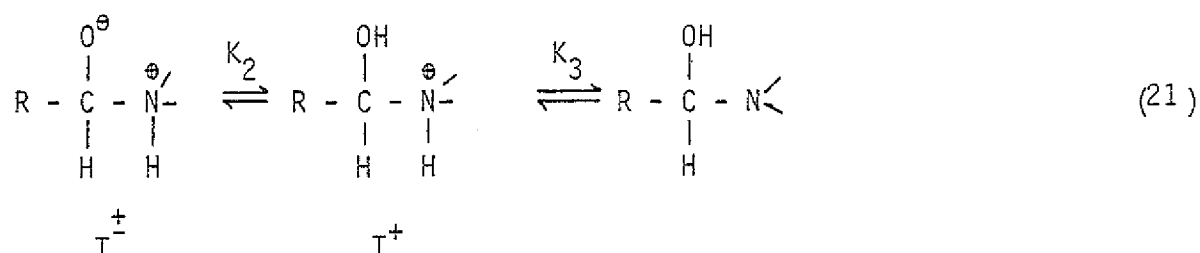
3) Addition von Anilinderivaten an Formaldehyd²²³⁾ ($R = X = H$, $Y = HN\text{-Aryl}$);

$$k_H = (1-5) \times 10^7 (sec^{-1}).$$

Auch der - direkt meßbare - Protonenaustausch zwischen Amino - und Thiolgruppe von Cystein und verwandten Verbindungen läuft im Zeitbereich von $10^{-8} - 10^{-9}$ sec

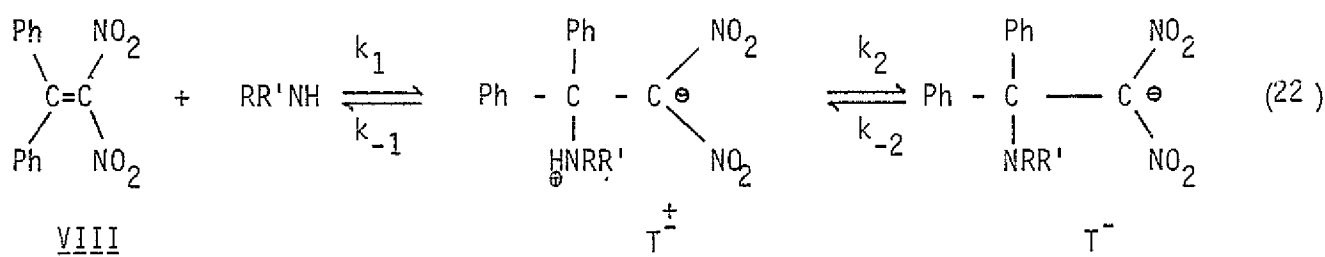
ab²³⁰⁾. Alle zitierten Autoren vermuten, daß die Protonenübertragung intermolekular unter Beteiligung von Wasserbrücken verläuft. Unser Ergebnis bestätigt diese Annahme. Durch Wasser wird die Protonenübertragung vom N- auf das O-Atom um einen Faktor 5×10^5 beschleunigt; der Effekt entspricht zahlenmäßig der katalytischen Wirkung von Benzoesäuren in Acetonitril.

Die Protonenübertragung von Benzoesäure und 4-Cyanphenol auf T^{\pm} erfolgt nicht mit der maximalen Geschwindigkeit (Abb. 16). Demnach liegt der pK-Wert von T^{\pm} für Protonierung am O^-



im Bereich $19 < pK_2 < 22$, d.h. $pK_2 \approx 20,5 \pm 1,5$. Mit $K_H \approx 50$ gilt für die Protonierung des 1-Aminoalkohols $pK_3 \approx 18,8$. Es ist bemerkenswert, daß der Stickstoff im 1-Aminoalkohol basischer ist als in Morpholin ($pK = 16,6$). In Wasser wird der pK-Wert für die Protonierung am Stickstoff durch die benachbarte R-C-OH - Gruppe erniedrigt^{219, 231-233}). Das dürfte im wesentlichen darauf zurückzuführen sein, daß durch den raumerfüllenden organischen Rest die Solvataion des Ammoniumions in Wasser eingeschränkt wird. Der Effekt hat demnach ähnliche Ursachen wie die bekannte Anomalie der Basizitäten von primären, sekundären und tertiären aliphatischen Aminen in Wasser²³⁴⁻²³⁹).

Daß eine sterische Behinderung der Solvataion die Erniedrigung des pK-Werts von T^{\pm} in wässriger Lösung verursachen kann, bestätigen die Reaktionen von VIII:



Ph = Phenyl, RR'NH = Morpholin, Piperidin, n-Butylamin, Anilin

Durch die sperrigen Alkylgruppen wird die Annäherung von Protonendonatoren und -akzeptoren an die Zwischenstufen T^{\ddagger} und T^- in Reaktion (22) so behindert, daß die Rekombination des solvatisierten Protons (in 50% DMSO-50% Wasser-Gemisch) mit dem Morpholin-addukt T^- um mindestens drei Größenordnungen verlangsamt ist²⁴⁰⁾. Die pK-Werte der Zwischenstufen T^{\ddagger} liegen um 4,78 Einheiten tiefer als die der freien Ammoniumionen²⁴⁰⁾, obwohl hier, im Gegensatz zu den entsprechenden Zwischenstufen der Aminoalkoholbildung, in T^{\ddagger} kein elektronegatives Atom in α -Stellung zur NH^{\oplus} -Gruppe vorhanden ist.

Die Geschwindigkeit für den säurekatalysierten Zerfall des 1-Aminoalkohols k_{-1}^{AH} nimmt mit abnehmender Basizität des Aldehyds ab. Demnach ist bei zunehmender Stabilität von T^{\ddagger} gleichzeitig die Protonierung des 1-Aminoalkohols erschwert; pK_1 - und pK_2 -Werte nehmen ab. Aufgrund der ungünstigen experimentellen Bedingungen können k_1^{AH} und k_{-1}^{AH} für die substituierten Aldehyde nur größenordnungsmäßig abgeschätzt werden; die berechneten Zahlenwerte gehen parallel mit k_1^{AHB} bzw. k_{-1}^{AHB} .

Das Morpholiniumion ist ein im Vergleich mit den Sauerstoffsäuren auffallend schlechter Katalysator (Tab.14). Bei der Protonierung von T^{\ddagger} durch das Morpholiniumion wird der protonierte Wasserstoffbrückenkomplex AB_2H^{\oplus} gebildet (Schema 15). Dieser Reaktionsweg sollte energetisch nicht ungünstiger sein als der für die Benzoesäuren und Phenole nach Schema (17). Deshalb kann die relativ langsame Reaktion des Morpholiniumions nur auf eine spezifische Hemmung der Protonenübertragung bei dieser Substanz zurückgeführt werden. Es wurde bereits erwähnt, daß der "symmetrische" Protonenaustausch zwischen Ammoniumionen und Aminen in Acetonitril langsamer erfolgt als in Wasser (vgl. S.61). Eine Erklärung für dieses Verhalten der NH^{\oplus} -Säuren kann beim derzeitigen Kenntnisstand noch nicht gegeben werden.

In der durch Ionenpaare katalysierten Reaktion wird die gleiche Abhängigkeit von Substituenten am Aldehyd beobachtet wie in der durch die Säure katalysierten (Tab. 15). Daher verläuft auch dieser Reaktionsweg über die Zwischenstufe T^{\ddagger} . Es ist anzunehmen, daß aus T^{\ddagger} und dem Ionenpaar zunächst ein Komplex gebildet

wird, in dem dann die Protonenübertragung erfolgt. Da der neutrale Wasserstoffbrückenkomplex aus 4-Cyanphenol und Morpholin offenbar nicht katalytisch wirkt, ist möglicherweise elektrostatische Anziehung die Ursache der Komplexbildung. Damit läßt sich auch das Fehlen einer Abhängigkeit der katalytischen Wirksamkeit der Ionenpaare von der Struktur der Anionen (mit Ausnahme bei Salicylsäure) erklären. Im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt wird nicht eine Wasserstoffbrückenbindung gebildet - etwa zwischen dem Carboxylat und der NH^{\oplus} - Gruppe oder zwischen einer durch schnelle Tautomerisierung zurückgebildeten Carbonsäure und dem Sauerstoffatom von T^{\ddagger} . In diesem Fall wäre eine Abhängigkeit der katalytischen Konstanten von der Säurestärke mit einem Brönstedtschen $\alpha \approx 0,2$ zu erwarten^{81,241}). Eine solche Abhängigkeit wird nicht beobachtet. Die um ca. 50% erhöhte katalytische Wirksamkeit von Morpholiniumsalicylat könnte dagegen darauf zurückgeführt werden, daß die OH-Gruppe des Salicylats durch Wasserstoffbrückenbindung die Komplexbildung mit T^{\ddagger} verstärkt.

Der Mechanismus der durch Ionenpaare katalysierten Reaktion unterscheidet sich wesentlich von dem "Präassoziationsmechanismus"^{227,233,241,242}), in dem die Entstehung eines Komplexes aus Katalysator, Aldehyd und Base vor der Ausbildung der C-N Bindung angenommen wird. Dieser Reaktionsweg erklärt die Kinetik der Addition schwacher Nucleophile wie Methylmercaptoacetat, p-Methoxythiophenolat und Pentafluorthiophenolat an Acetaldehyd²⁴¹), sowie von Semicarbazid an 4-Methoxyphenylformiat in wässriger Lösung²⁴²). Weitere Beispiele bringt Jencks, l.c.^{227c}). In diesen Reaktionen ist die Stabilität des Zwischenprodukts so gering, daß es schneller zerfallen muß als der Katalysator abdiffundieren kann. Reaktion kann unter diesen Umständen nur eintreten, wenn der Katalysator bereits vor dem Entstehen der Zwischenstufe, in diesem Fall über eine Wasserstoffbrücke, an den Aldehyd gebunden ist^{227c}).

In unserer Reaktion muß jedoch die Zwischenstufe T^{\ddagger} eine endliche Lebensdauer aufweisen, da sonst die in der säurekatalysierten Reaktion beobachtete Abhängigkeit

der Geschwindigkeitskonstanten von der Substitution am Aldehyd und von der Säurestärke nicht erklärbar wäre. Auch aufgrund der Basizität von Morpholin ist die Existenz und eine gewisse Stabilität von T^{\pm} plausibel.

Anstelle der Katalyse durch das Ionenpaar könnte auch eine -formal gleiche- konzentrierte Katalyse durch Säure und Base angenommen werden, da die Beziehung

$$c_{AHB} = K_f c_{AH} c_B$$

gilt. Für die konzentrierte Katalyse durch AH und B gilt dann $k_1^{AH,B} = k_1^{AHB} \cdot K_f$ und $k_{-1}^{AH,B} = k_{-1}^{AHB} \cdot K_f$. Im Falle der 3,5-Dinitrobenzoesäure ist $k_{-1}^{AH,B} = 5 \times 10^9$ ($M^{-1}sec^{-1}$), größer als die Geschwindigkeitskonstante der schnellsten bisher beobachteten Protonenübertragung. Da im Zerfallsmechanismus des 1-Aminoalkohols unter Katalyse durch das 3,5-Dinitrobenzoation eine thermodynamisch ungünstigen Protonenübertragung auftritt, ist eine Interpretation als konzentrierte Katalyse durch Säure und Base nicht möglich.

Bei den Reaktionen der Carbonylgruppe in wässriger Lösung, die in Abhängigkeit vom Nucleophil über einen weiten pH-Bereich von Werten der H_0 -Skala bis $pH = 10,78$ untersucht worden sind, tritt allgemeine Base-Katalyse auf, wobei durch das Reaktionsmedium bestimmt wird, welche überwiegt. In Acetonitril wird dagegen mit der starken Base Benzoation keine Katalyse beobachtet. (Das Benzoation ist in Acetonitril eine stärkere Base als alle aliphatischen Mono- und Diamine). Das bedeutet, daß hier der andere denkbare, von T^{\pm} ausgehende Reaktionsweg über eine negative geladene Zwischenstufe T^- blockiert ist (vgl. Schema 17). Acetonitril solvatisiert Anionen wesentlich schlechter als Kationen; insbesondere solche mit lokalisierter Ladung werden schlecht solvatisiert (vgl. S.13.). Da in der Zwischenstufe T^- die negative Ladung vor allem am Sauerstoffatom konzentriert sein dürfte, ist T^- als energiereicher im Vergleich mit T^+ anzusehen.

An der Additionsreaktion von Morpholin an Anthracenaldehyde in Acetonitril werden einige allgemeine Gesichtspunkte deutlich, die für das Verhalten assoziations-

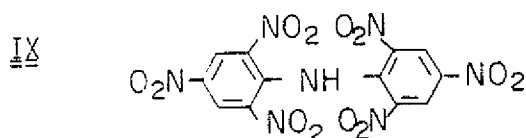
fähiger Systeme im aprotischen Milieu von Bedeutung sind. Diese Gesichtspunkte sollen nochmals kurz zusammengefaßt werden.

- 1.) Durch Wasserstoffbrückenassoziationen werden die Reaktionsprodukte verändert. Es ist daher wichtig, sich vor einer kinetischen Untersuchung Klarheit über alle auftretenden Gleichgewichte zu verschaffen.
- 2.) In Acetonitril treten die katalysierenden Säuren in vier verschiedenen Formen auf: als freie Säure und gebunden im Ionenpaar, Wasserstoffbrückenkomplex und homokonjugaten Anion. Von diesen Formen sind nur zwei: die freie Säure und das Ionenpaar, in der untersuchten Reaktion in unterschiedlichem Maße katalytisch wirksam. Das zeigt, wie wichtig eine vollständige Kenntnis der Säure-Basen-Gleichgewichte bei der Untersuchung eines Reaktionsmechanismus ist.
- 3.) Ein neuer Reaktionsweg, die Katalyse durch Ionenpaare, sowie das Fehlen des von wässrigen Lösungen her bekannten Weges über T^- lassen sich mit der Assoziationstendenz ionischer Systeme und der geringen Stabilität von Anionen in Acetonitril erklären. Änderungen von Reaktionsmechanismen können also als Folge charakteristischer Lösungsmiteleigenschaften erwartet werden.
- 4.) Es ist bemerkenswert, daß die Brönsted-Beziehung in Acetonitril gilt. Wie wir gesehen haben (vgl. S. 54), besteht in unpolaren aprotischen Lösungsmitteln keine Beziehung zwischen Geschwindigkeits- und Gleichgewichtskonstanten in Protonenübertragungsreaktionen. Die Gültigkeit der Brönsted-Beziehung, die sich auch in den Reaktionen von Pikrinsäure mit den Azoverbindungen andeutet, bestätigt, daß auch innerhalb der Klasse der aprotischen Lösungsmittel die Mechanismen der Protonenübertragung verschieden sind.

5. Die Dissoziationskinetik von Pikrinsäure und Dipikrylamin in Methanol. Ein Beitrag zur Kenntnis der kinetischen Auswirkungen von sterischer Hinderung und Ladungsdelokalisierung auf Reaktionen des solvatisierten Protons.

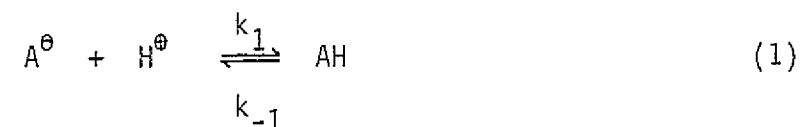
Die Frage, ob eine delokalisierte Ladungsverteilung die Protonierungsgeschwindigkeit von Anionen beeinflusst, stellt sich grundsätzlich nicht nur bei den C-H-Säuren, sondern auch bei normalen Säuren mit entsprechender Struktur.

Die Dissoziation von Pikrinsäure und von Dipikrylamin IX



wird beim Zumischen organischer Lösungsmittel zu wässrigen Lösungen weit weniger zurückgedrängt als die anderer organischer Säuren^{243,244}). Dipikrylamin dissoziiert in Wasser/Acetonmischungen mit bis zu 24 Gew.% Aceton sogar stärker als in Wasser, obwohl die Dielektrizitätskonstanten der Gemische mit zunehmendem Gehalt an Aceton abnehmen²⁴⁴). Daraus wird ersichtlich, daß die Anionen beider Säuren von organischen Lösungsmitteln durch Dispersionskräfte relativ gut solvatisiert werden²⁴³). Charakteristisch für Stoffe dieser Art ist, daß sie im protischen Milieu zur Ionenpaar-Assoziation neigen^{245,246}). Die Lichtabsorption in Lösungen der Alkalisalze von IX in Methanol¹⁰⁶) und in Wasser²⁴⁵) gehorcht daher nicht dem Lambert-Beerschen Gesetz, Tetraalkylammoniumsalze zeigen diesen Effekt nicht. Die Dissoziationskonstante K_D von IX in Methanol kann aus der Absorption des Anions bei $22\ 200\ \text{cm}^{-1}$ in verdünnten Lösungen ohne Zusätze unter Verwendung des mit dem Tetrabutylammoniumsalz gemessenen Extinktionskoeffizienten $\epsilon = 2,5 \times 10^4$ bestimmt werden.

Die Kinetik der Protonierung und Deprotonierung von Pikrinsäure



$$K_D = \frac{k_{-1}}{k_1}$$

und \underline{IX} wurde bei $25,0 \pm 0,1^{\circ}$ mit dem elektrischen Feldsprungverfahren untersucht. Der Relaxationsausdruck für das Gleichgewicht (1) ist gegeben durch¹²⁵⁾:

$$\frac{1}{\tau} = k_1^0 \Pi f (c_A + c_H) + k_{-1} \quad (2a)$$

bzw. die äquivalente Formel

$$\frac{1}{\tau} = k_1^0 (\Pi f (c_A + c_H) + K_D) \quad (2b)$$

Das Korrekturglied $\Pi f = \frac{f^2}{f^2}$ wurde mit dem Debye-Hückelschen Grenzgesetz für die Aktivitätskoeffizienten der Ionen mit einem Ionenradius $r = 5 \text{ \AA}$ berechnet. Im Falle von \underline{IX} ist die Standardabweichung der kinetischen Daten geringer als die der spektroskopisch bestimmten Gleichgewichtskonstanten. Daher wurde bei der Auswertung Gl. (2a) angewendet. Aus den kinetischen Daten läßt sich eine Gleichgewichtskonstante $K_D = \frac{k_1 f^2}{k_{-1}}$ berechnen, die mit der spektrophotometrisch erhaltenen übereinstimmt. Die Ergebnisse sind in Tab. 16 und Abb. 17, 18 dargestellt.

Tab. 16 pK-Werte und kinetische Daten der Dissoziation von Pikrinsäure und Dipikrylamin in Methanol bei 25°C .

	pK	$10^{-9}k_1(\text{M}^{-1}\text{sec}^{-1})$	$10^{-5}k_{-1}(\text{sec}^{-1})$	$\frac{k_1}{k_D}$
Pikrinsäure	3,67 ^{a)}	$43,3 \pm 3,5$	$92,1 \pm 7,5$	0,61
Dipikrylamin	4,25	$2,28 \pm 0,13$	$1,31 \pm 0,20$	<0,04

a) Juillard, J., Bull.Soc.Chim.France 1966, 1727

Für Pikrinsäure läßt sich k_D mit Hilfe der Einzelionen-Grenzleitfähigkeit des Protons²⁴⁷⁾, $1_0 = 146,2 (\text{cm}^2 \text{ M}^{-1} \text{ ohm}^{-1})$ und des Pikrations²⁴⁷⁾, $1_0 = 47,1 (\text{cm}^2 \text{ M}^{-1} \text{ ohm}^{-1})$ mit einem angenommenen Reaktionsabstand von 4 \AA in bekannter Weise zu $k_D = 6,9 \times 10^{10} (\text{M}^{-1} \text{ sec}^{-1})$ berechnen. Die Einzelionen-Grenzleitfähigkeit des Anions von \underline{IX} ist nicht bekannt. Da aber in der Formel von Debye-Smoluchowski

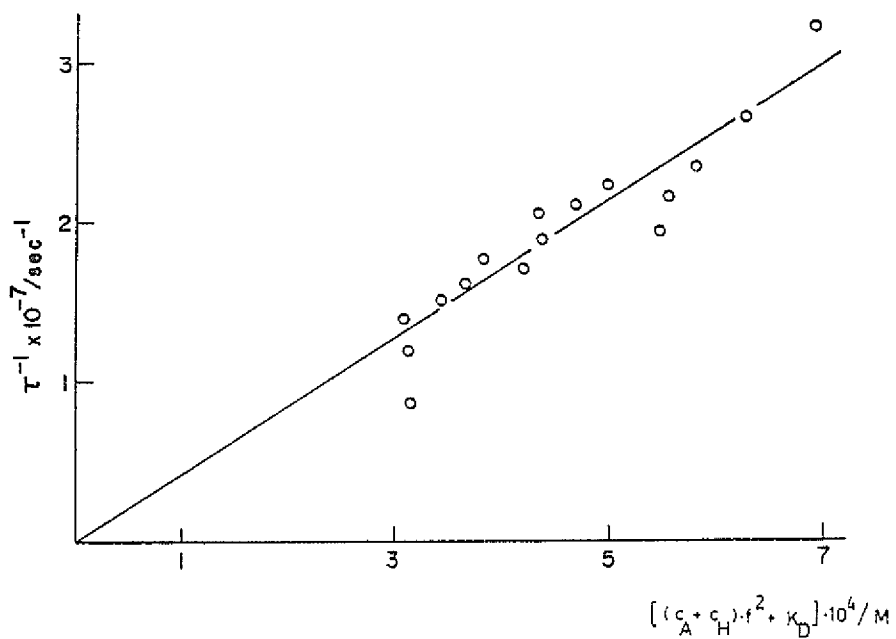


Abb. 17 Die Abhängigkeit der reziproken Relaxationszeit $1/\tau$ von der Konzentration an Pikrationen und Protonen in Methanol bei 25°C

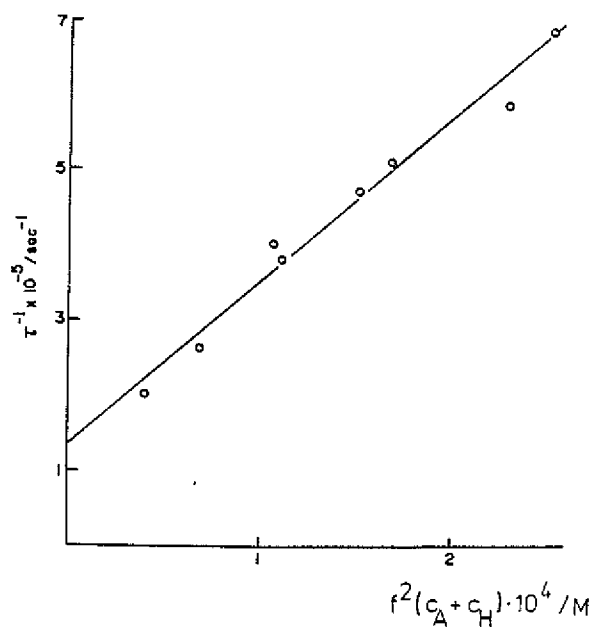


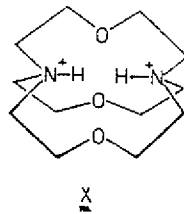
Abb. 18 Abhängigkeit der reziproken Relaxationszeit $1/\tau$ von der Konzentration an Dipikrylammin-Anionen und Protonen in Methanol bei 25°C .

(Gl. 3.4) die große Beweglichkeit des Protons den Diffusionsterm bestimmt, kann kein Wert für k_D kleiner als $k_D = 5 \times 10^{10} (\text{M}^{-1} \text{sec}^{-1})$ bei 25°C berechnet werden.

Aus den Daten in Tab. 16 ergibt sich eine überraschend gute Übereinstimmung der experimentellen Geschwindigkeitskonstante k_1 mit k_D für die Rekombinationsreaktion des Pikrations. Nach diesem Ergebnis beträgt der Oberflächenfaktor nach Weller σ für das Pikration mindestens $1/2$. Es ist kein Effekt der Ladungsdelokalisierung zu beobachten, obwohl letzterer, wie oben gezeigt wurde, für die Gleichgewichtslage von Bedeutung ist. Die Stabilisierung des Anions durch Ladungsdelokalisierung beeinflusst nur die Geschwindigkeitskonstante der Dissoziation k_{-1} .

Im Gegensatz dazu ist die Rekombination des Anions von Dipikrylamin mit dem Proton nicht im üblichen Sinne diffusionskontrolliert (Tab. 16). Die Geschwindigkeitskonstante k_1 beträgt nur etwa $1/20$ von k_D . Es ist gezeigt worden, daß die Protonierung neutraler Stickstoffverbindungen in Methanol diffusionskontrolliert verläuft^{103c,d,e}). Für den Übergang eines Protons von einem Methanolmolekül auf ein Stickstoffatom muß also keine Aktivierungsenergie aufgebracht werden. Angesichts der Tatsache, daß die Ladungsdelokalisierung keinerlei Auswirkung auf die Protonierungsgeschwindigkeit des Pikrations hat, ist nicht anzunehmen, daß sie bei IX den beobachteten großen Effekt verursachen kann. Das Stickstoffatom in IX wird durch die vier Nitrogruppen in den o-Stellungen der Arylreste weitgehend abgeschirmt. Der Raumwinkel, der für die Annäherung eines Protons zur Verfügung steht, ist sehr klein. Es ist daher anzunehmen, daß ein extrem kleiner sterischer Faktor für die relativ langsame Rekombination des Dipikrylamin-Anions mit dem Proton verantwortlich ist. Die langsame Rekombinationsreaktion macht IX zu einer stärkeren Säure, als aufgrund seiner Dissoziationsgeschwindigkeit zu erwarten wäre.

Über die langsame Protonierung einer sterisch stark behinderten Stickstoffbase in Wasser ist auf S.86 berichtet worden. Als extreme sterische Hinderung läßt sich auch der Einbau von Protonen in ein Kryptat der Struktur X auffassen²⁴⁸⁾.



Von X wird ein Proton selbst an starke Basen nur bei erhöhter Temperatur langsam abgegeben²⁴⁸⁾. Die extreme Reaktionshemmung kann allerdings teilweise auf die starke intramolekulare Wasserstoffbrückenbindung zurückgeführt werden. Die angeführten Beispiele zeigen, daß eine beträchtliche sterische Hinderung für Reaktionen des Protons möglich ist.

6. Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit befaßt sich mit Protonenübertragungsreaktionen zwischen "normalen" Säuren und Basen in polaren wasserfreien Lösungsmitteln, insbesondere Acetonitril. Im ersten Teil werden einige Charakteristika des Verhaltens der Säuren und Basen in diesen Medien dargestellt. Säuren sind in Acetonitril nur wenig dissoziiert. Ihre Reaktionen mit Basen sind in Acetonitril und vergleichbaren Lösungsmitteln dadurch gekennzeichnet, daß neben freien Ionen eine Anzahl verschiedener Assoziate auftreten. Qualitativ läßt sich die Assoziationstendenz eines gegebenen Systems mit Hilfe der folgenden Regeln abschätzen:

- 1) Die Stabilität von Komplexen nimmt mit zunehmender Basizität des Protonenakzeptors zu.
- 2) Die Assoziationstendenz nimmt ab, wenn bei einem Partner die Ladung über ein π - Elektronensystem delokalisiert oder durch eine intramolekulare Wasserstoffbrückenbindung stabilisiert ist.
- 3) Entsprechend nimmt die Assoziationstendenz von neutralen Molekülen mit zunehmender Polarisierbarkeit ab.
- 4) Elektrolyte mit komplexen Ionen sind stärker dissoziiert als solche mit einfachen Ionen.

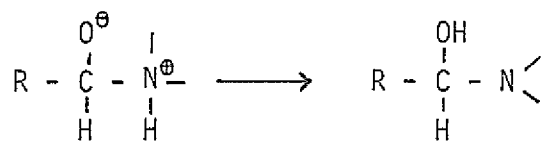
Die thermodynamischen Größen einer Säure-Basen-Reaktion setzen sich zusammen aus den Werten für die einzelnen Teilreaktionen. Am Beispiel der Umsetzung von Acridinorange mit verschiedenen Säuren wird gezeigt, daß die Bildung der Assoziate einen wesentlichen, in einzelnen Fällen den überwiegenden Teil zur Reaktionsenthalpie und freien Enthalpie beiträgt. Durch Verunreinigungen im Lösungsmittel, auch durch geringe Wassermengen, werden die Gleichgewichte stark beeinflusst. Dieses Verhalten führt zu erheblichen Schwierigkeiten bei thermodynamischen und insbesondere kinetischen Untersuchungen.

Im zweiten Teil der Arbeit wird eine neue experimentelle Technik zur Herstellung von Probenlösungen beschrieben, mit der Messungen an luftempfindlichen Systemen mit verhältnismäßig geringem Aufwand unter kontrollierten Bedingungen ausgeführt werden können. Nur mit Hilfe einer solchen Technik sind kinetische Untersuchungen an Säure-Basen-Systemen in Acetonitril möglich. In Bezug auf die kinetischen Experimente und ihre Auswertung bietet dagegen das Arbeiten im aprotischen Medium keine Besonderheiten.

Der Protonenaustausch zwischen Pikrinsäure und den Azoverbindungen Methylrot und Dimethylaminoazobenzol verläuft in beiden Richtungen nicht diffusionskontrolliert. Ein Vergleich mit Säure-Basen-Reaktionen in Wasser und in Lösungsmitteln mit geringer Polarität ("inerte") zeigt, daß in allen Medien Reaktionshemmungen von ungefähr gleicher Größenordnung auftreten, aber die Ursachen jeweils verschieden sind. In inerten Lösungsmitteln wird aus Säure und Base ein relativ stabiler Begegnungskomplex gebildet, dessen Weiterreaktion durch sterische Effekte beeinflusst wird. Dagegen beweist der kinetische Deuteriumisotopeneffekt $\frac{k_H}{k_D} = 1,27$ in der thermodynamisch begünstigten Reaktion zwischen protoniertem Dimethylaminoazobenzol und dem Pikration in Acetonitril, daß hier weder diffusionsbestimmte Vorgänge noch die Protonenübertragung geschwindigkeitsbestimmend sind. Der Befund macht es wahrscheinlich, daß in Acetonitril die Desolvatisierung der Reaktanten die beobachtete Reaktionshemmung hervorruft (ca. ein Faktor 3 in den Geschwindigkeitskonstanten). Auch die Reaktion zwischen Acridinorange und substituierten Benzoesäuren verläuft nicht diffusionskontrolliert. Dagegen bildet sich der Wasserstoffbrückenkomplex AHA^{\ominus} aus 4-Nitrophenol (AH) und 4-Nitrophenolat (A^{\ominus}) so schnell, daß Diffusionskontrolle anzunehmen ist.

Im dritten Teil der Arbeit wird der Mechanismus der Bildung des 1-Aminoalkohols aus Morpholin und Anthracen-9-carbaldehyd in Acetonitril untersucht. Die nucleophile Addition einer Stickstoffbase an einen Aldehyd wurde als Beispiel für eine

Protonenübergang im primären Additionsprodukt T^\ddagger



nur langsam erfolgt. Der entsprechende Reaktionsschritt verläuft in wässriger Lösung intermolekular über Wasserbrücken mindestens 10^5 mal schneller als intramolekular.

3) Als saure Katalysatoren wirken in Acetonitril freie Säuren und die Ionenpaare aus Benzoesäuren und Morpholin, nicht dagegen der neutrale Wasserstoffbrückenkomplex aus 4-Cyanphenol und Morpholin und die anionischen Komplexe der Säuren mit ihren Anionen. Daher ist eine vollständige Kenntnis der Säure-Basen-Gleichgewichte als Voraussetzung bei der Untersuchung von Reaktionsmechanismen im aprotischen Medium anzusehen.

4) Für die katalytische Wirksamkeit der Benzoesäure- und Phenolderivate gilt eine Brönsted-Beziehung. Das Morpholiniumion erfüllt diese Beziehung nicht. Sie trifft also nur für Säuren vom gleichen Ladungstyp und mit ähnlicher Struktur zu. Die Gültigkeit der Brönsted-Beziehung in Acetonitril ist bemerkenswert, weil in inerten Lösungsmitteln Geschwindigkeits- und Gleichgewichtskonstanten in Protonenübertragungsreaktionen nicht miteinander korreliert sind.

5) In Acetonitril wird in der nucleophilen Additionsreaktion keine Basenkatalyse beobachtet. Das läßt sich damit erklären, daß die negativ geladene Zwischenstufe T^- in Acetonitril weniger gut solvatisiert ist als die entsprechende positiv geladene T^+ . Dieser Befund und die beobachtete Katalyse durch Ionenpaare, die wahrscheinlich auf die Assoziationstendenz ionischer Systeme in Acetonitril zurückzuführen ist, können als Folge charakteristischer Eigenschaften des Lösungsmittels angesehen werden.

Im vierten Teil der Arbeit wird ein Beispiel für die bisher wenig beachtete Tatsache gebracht, daß Reaktionen des solvatisierten Protons im protischen Milieu durch sterische Effekte gehemmt werden können.

Literaturverzeichnis

- 1) Brönsted, J.N., Ber.dtsch.Chem.Ges. 1928, (61), 2049
- 2) Kolthoff, I.M., Anal. Chem. 1974, (46), 1992
- 3) Kolthoff, I.M. und Chantooni, M.K., J.Am.Chem.Soc. 1963, (85), 2195
- 4) Dieselben, ibid. 1969 (91), 4621
- 5) Pirson, D.J. und Huyskens, P.L., J.Solution Chem. 1974, (3), 507
- 6) Coetzee, J.F., Padmanabhan, G.R. und Cunningham, G.P., Talanta 1964, (11), 93
- 7) Ruĭinda, J.B. und Zeegers-Huyskens, Th., "Proceedings of the 12th European Congress on Molecular Spectroscopy 1975", Elsevier, Amsterdam 1976
- 8) Coetzee, J.F., Progr.Phys.Org.Chem. 1967, (4), 45
- 9) Chantooni, M.K. und Kolthoff, I.M., J.Phys.Chem. 1973, (77), 527
- 10) King, E.J., a) "Acid Base Equilibria", MacMillan, New York, 1965
b) in: Physical Chemistry of Organic Solvent Systems", ed.: Covington und Dickinson, Plenum Press, New York, 1973, Kap. 3
- 11) Davidson, W.R. und Kebarle, P., J.Am.Chem.Soc. 1976, (98), 6125
- 12) Kolthoff, I.M. und Chantooni, M.K., J.Am.Chem.Soc. 1965, (87), 4428
- 13) Kolthoff, I.M., Chantooni, M.K. und Bhowmik, S., Anal.Chem. 1967, (39), 315
- 14) Kolthoff, I.M. und Chantooni, M.K., J.Am.Chem.Soc. 1968, (90), 5961
- 15) Popovych, O., Crit.Rev.Anal.Chem. 1970, (1), 73
- 16) Kolthoff, I.M. und Chantooni, M.K., J.Am.Chem.Soc. 1971, (93), 3843
- 17) Bates, R.G., "Determination of pH, Theory and Practice", Wiley, New York, 1973, Kap. 8
- 18) Bjerrum, N. und Larsson, E., Z.Physik.Chem. 1927, (127), 358
- 19) Hepler, L.G., Austr.J.Chem. 1964, (17), 587
- 20) a) Alfenaar, M. und DeLigny, C.L., Rec.Trav.Chim. 1967, (86), 929
b) Bax, D., DeLigny, C.L. und Alfenaar, M., ibid. 1972, (91), 452
- 21) Latimer, W.M., Pitzer, K.S. und Slanski, C.M., J.Chem.Phys. 1939, (7), 108
- 22) Coetzee, J.F., Simon, J.M. und Bertozzi, R.A., Anal.Chem. 1969, (41), 766
- 23) Izmaylow, N.A., Zh.Fiz.Khim. 1960, (34), 2414; Dokl.Akad.Nauk. SSSR, 1959, (126), 1033
- 24) Pleskov, V.A., Usp.Khim. 1947, (16), 254
- 25) Strehlow, H. in: "The Chemistry of Nonaqueous Solvents", Band. 1, J.J.Lagowski, ed., Academic Press, New York 1966, Kap. 4

- 26) Grunwald, E., Baugham, G. und Kohnstamm, G., J.Am.Chem.Soc. 1960, (82), 5801
- 27) Popovych, O., Anal. Chem. 1966, (38), 558
- 28) Alexander, R. und Parker, A.J., J.Am.Chem.Soc. 1967, (89), 5539
- 29) Parker, J.A., Chem.Rev. 1969, (69), 1
- 30) Alfenaar, M., DeLigny, C.L. und Remijnse, A.G., Rec.Trav.Chim. 1967, (86), 986
- 31) a) Alexander, R., Parker, A.J., Sharp, J.H. und Waghorne, W.E., J.Am.Chem.Soc. 1972, (94), 1148
b) Cox, B.G. und Parker, A.J., *ibid.* 1973, (95), 402
- 32) Krishnan, C.V. und Friedman, H.L., in: "Solute-Solvent Interactions", Bd. 2, Kap. 9, ed. Coetzee, J.F. und Ritchie, C.D., Marcel Dekker, New York 1976
- 33) Kim, J.I., J.Phys.Chem. 1978, (82), 191
- 34) Berne, D.H. und Popovych, O., Anal.Chem. 1972, (44), 817
- 35) Kolthoff, I.M. und Chantooni, M.K., J.Phys.Chem. 1972, (76), 2024
- 36) Moelwyn-Hughes, E.A., "Physikalische Chemie", dt. Übersetzung, Thieme, Stuttgart 1970, S. 480
- 37) Arnett, E.M., Mitchell, E.J. und Murty, T.S.S.R., J.Am.Chem.Soc. 1974, (96), 3875
- 38) Wolf, J.F., Staley, R.H., Koppel, I., Taagepera, M., McIver, R.T., Beauchamp, J.L. und Taft, R.W., J.Am.Chem.Soc. 1977, (99), 5417
- 39) Yamdagni, R. und Kebarle, P., J.Am.Chem.Soc. 1976, (98), 1320
- 40) Coetzee, J.F. und Kolthoff, I.M., J.Am.Chem.Soc. 1957, (79), 6110
- 41) Kolthoff, I.M., Bruckenstein, S. und Chantooni, M.K., J.Am.Chem.Soc. 1961, (83), 3927
- 42) Kinugasa, M., Kishi, K. und Ikeda, S., J.Phys.Chem. 1972, (77), 1914
- 43) Domain, R., Rinfret, M. und Benoit, R.L., Can.J.Chem. 1976, (54), 2101
- 44) Cox, B.G., Hedwig, G.R., Parker, A.J. und Watts, D.W., Austr. J.Chem. 1974, (27), 477
- 45) Janz, G.J. und Ahmad, I., Electrochim.Acta 1964, (9), 1539
- 46) Janz, G.J., Ahmad, I. und Venkatesetty, H.J., J.Phys.Chem. 1964, (68), 889
- 47) Coetzee, J.F. und McGuire, D.K., J.Phys.Chem. 1963, (67), 1810
- 48) Chantooni, M.K. und Kolthoff, I.M., J.Phys.Chem. 1974, (78), 839
- 49) Clare, B., Cook, D., Ko, E., Mac, Y., und Parker, A.J., J.Am.Chem.Soc. 1966, (88), 1911

- 50) Hine, J. und Mookerjee, P.K., J.Org.Chem. 1975, (40), 292
- 51) Leo, A., Hansch, C. und Elkins, D., Chem.Rev. 1971, (71), 525
- 52) Fuchs, R. und Rodewald, R.F., J.Am.Chem.Soc. 1973, (95), 5897
- 53) Janz, G.J. und Tomkins (ed.), "Nonaqueous electrolytes Handbook", Academic Press, New York, 1972, Bd. 1
- 54) Kratochvil, B. und Yeager, H.L. in "Topics in current Chemistry", Springer Verlag, Berlin 1972, Bd. 27
- 55) Coetzee, J.F. und Cunningham, G.P., J.Am.Chem.Soc. 1965, (87), 2534
- 56) Yeager, H.L. und Kratochvil, B., Can.J.Chem. 1975, (53), 3448
- 57) Kabisch, G., Ber.Bunsenges.Phys.Chem. 1976, (80), 602
- 58) Kolling, O.W., Trans.Kans.Acad.Sci. 1974, (77), 121
- 59) D'Aprano, A., J.Phys.Chem. 1971, (75), 3290; 1972, (76), 2920
- 60) Perehygin, I.S. und Klimchuk, M.A., Russ.J.Phys.Chem. 1973, (47), 1138
- 61) Justice, J.-C., Elektrochim. Acta, 1971, (16), 701
- 62) a) Kolthoff, I.M. und Chantooni, M.K., J.Am.Chem.Soc. 1963, (85), 426; ibid. 1965, (87), 1024
b) Dieselben, J.Phys.Chem. 1966, (70), 856; ibid. 1976, (80), 1306
- 63) Huyskens, P.L. und Lambeau, Y.O., J.Phys.Chem. 1978, (82), 1886, 1892
- 64) Strohbush, F. und Magg, H., Veröffentlichung in Vorbereitung
- 65) Chantooni, M.K. und Kolthoff, I.M., J.Am.Chem.Soc. 1970, (92), 7025
- 66) Blume, R., Lachmann, H., Mauser, H. und Schneider, F., Z.Naturf. 1974, (29 b), 500
- 67) Smagowski, H., Zesz.Nauk.Wydz.Mat.Fiz.Chem.Uniw.Gdanski, Chem. 1972, (2), 57; C.A. 1972, (82), 8166x
- 68) Hine, J., "Structural Effects on Equilibria in Organic Chemistry" Wiley, New York 1975
- 69) Bell, C.L. und Barrow, G.M., J.Chem.Phys. 1959, (31), 1158
- 70) a) Scott, R., DePalma, D. und Vinogradov, S.N., J.Phys.Chem. 1968, (72), 3192, b) Hudson, R.A., Scott, R.M. und Vinogradov, S.N., Spectrochim. Acta 1970, (26A), 337
- 71) Robinson, B.H. in: "Proton Transfer Reactions", ed. Caldin und Gold, Chapman und Hall, London 1975
- 72) Lutskii, A.E., Klepanda, T.I., Sheina, G.G. und Batrakova, L.P., Zhur, Obsh.Khim. 1976, (46), 1356, 1361
- 73) Kreevoy, M.M. pers. Mitteilung 6. 1978
- 74) a) Davis, M.M., "Acid Base Behavior in aprotic Organic Solvents", NBS Monograph 105, 1968
b) Davis, M.M. in: "The Chemistry of Non-aqueous Solvents", ed. Lagowski, J.J. Academic Press, New York, Bd. 3, 1970, Kap. 1

- 75) Brooks, C.J.W., Eglinton, G. und Morman, F., J.Chem.Soc. 1961, 106
- 76) a) Lam, S.Y., Louis, C. und Benoit, R.L., J.Am.Chem.Soc. 1976, (98), 1156
b) Benoit, R.L. und Lam, S.Y., J.Am.Chem.Soc. 1974, (96), 7385
- 77) Coetzee, J.F. und Mei-Shun-Lok, R., J.Phys.Chem. 1965, (69), 2690
- 78) Strohbush, F. und Zimmermann, H. Ber.Bunsenges.Phys.Chem. 1967, (71), 567
- 79) Gramstad, T. und Simonsen, O.R., Spectrochim.Acta 1976, (32A), 723
- 80) Sherry, A.D., in: "Hydrogen bond", ed.Schuster, P., Zundel, G. und Sandorfy, C.; North Holland, 1976, Bd. 3, 1199
- 81) a) Gurka, D. und Taft, R.W., J.Am.Chem.Soc. 1969, (91), 4794
b) Taft, R.W., Gurka, D., Joris, L., von R.Schleyer, P. und Rakshys, J.W.,
ibid. 1969, (91), 4801
- 82) Vinogradov, S.N. und Linnell, R.H., "Hydrogen bonding", Van Norstrand 1971
- 83) Tuck, D.G., Progr.Inorg.Chem. 1968, (9), 161
- 84) Hamilton, W.C. und Ibers, J.A., "Hydrogen bonding in Solids", Benjamin,
New York 1968, Kap. 3.7
- 85) Kolthoff, I.M. und Bosch, W., J.Phys.Chem. 1932, (36), 1685
- 86) Strohbush, F. und Süttinger, R., unveröffentlicht
- 87) Cumming, J.B., French, M.A. und Kebarle, P., J.Am.Chem.Soc. 1977, (99),
6999
- 88) Kreevoy, M.M., Liang, T.M. und Chang, K.-C., J.Am.Chem.Soc. 1977, (99),
5207
- 89) Coetzee, J. F. und Padmanabhan, G.R., J.Am.Chem.Soc. 1965, (87), 5005
- 90) a) Clements, R. und Wood, J.L., J.Mol.Struct. 1973, (17), 265, 283;
1975, (26), 197
b) Clements, R., Dean, R.L. und Wood, J.L., ibid. 1973, (17), 291
c) Dean, R.L. und Wood, J.L. ibid. 1975, (26), 237
- 91) McMahon, T.B. und Kebarle, P., J.Am.Chem.Soc. 1974, (96), 4035;
1977, (99), 2222
- 92) a) Arnett, E.M., Small, L.E., Oancea, D. und Johnston, D., J.Am.Chem.
Soc. 1976, (98), 7346
b) Dieselben, Faraday Symposium Chem. Soc. 1975, 10
- 93) Kebarle, P., Ann.Rev.Phys.Chem. 1977, (28), 445
- 94) Forman, E.J. und Hume, D.N., Talanta 1964, (11), 123
- 95) a) Chantooni, M.K. und Kolthoff, I.M., J.Am.Chem.Soc. 1967, (89), 1582
b) Kolthoff, I.M. und Chantooni, M.K., Anal.Chem. 1967, (39), 1080.
- 96) Forman, E.J. und Hume, D.N., J.Phys.Chem. 1959, (63), 1949

- 97) Strohbusch, F. und Süttinger, R. unveröffentlicht
- 98) Eigen, M., Angew.Chem. 1968, (80), 892
- 99) Eigen, M., Kruse, W., Maaß, G. und DeMaeyer, L., Progr.Reaction Kinetics 1964, (2), 285
- 100) Eigen, M., Angew.Chem. 1963, (75), 589
- 101) Bell, R.P., "The Proton in Chemistry", 2. Aufl., Methuen 1973
- 102) "Comprehensive Chemical Kinetics", Vol.8, ed.Bamford, C.H. und Tipper, C.F.H., Elsevier (Amsterdam) 1977
- 103) a) Grunwald, E., Jumper, C.F. und Meiboom, S., J.Am.Chem.Soc. 1962, (84), 4664; 1963, (85), 522
b) Grunwald, E. und Meiboom, S., ibid. 1963, (85), 2047
c) Cocivera, M., Grunwald, E. und Jumper, C.F., J.Phys.Chem. 1964, (68), 3234
d) Grundwald, E., ibid. 1967, (71), 1846
e) Cocivera, M., ibid. 1968, (72), 2515
- 104) a) Cocivera, M. und Grundwald, E., J.Am.Chem.Soc. 1965, (87), 2070
b) Grunwald, E., Fong, D.W. und Ralph, E.K., Bull.Isr.Chem.Soc. 1971, (9), 287
- 105) a) Grunwald, E., Progr.Phys.Org.Chem. 1965, (3), 317
b) Grunwald, E. und Ralph, E.K., Acc.Chem.Res. 1971, (4), 107
c) Dieselben, in: "Dynamical Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy", ed. Jackman und Cotton, Academic Press, New York, 1975
- 106) Strohbusch, F., Marshall, D.B., Vasquez, F.A., Cummings, A.L. und Eyring, E.M., J.Chem.Soc.Faraday I, im Druck
- 107) Grunwald, E. und Eustace, D., in: "Proton Transfer Reactions", ed. Caldin und Gold, Chapman u. Hall, London 1975
- 108) Caldin, E.F. und Crooks, J.E., J.Sci.Inst. 1967, (44), 449
- 109) Simmons, E.L., Progr.Reaction Kinetics 1977, (8), 161
- 110) Crooks, J.E. und Robinson, B.H., unveröffentlicht. Persönl. Mitteilung von B.H. Robinson, Sept. 1975
- 111) Riddick, J.A. und Bunger, W.P. in: "Techniques of Chemistry", Bd. IIa, ed. Weißberger, A., Wiley, Now York, 1970
- 112) a) Coetzee, J.F., Cunningham, G.P., McGuire, D.K. und Padmanabhan, G.R., Anal.Chem. 1962, (34), 1139
b) Coetzee, J.F. Pure Appl.Chem. 1966, (13), 427
- 113) Janz, G.J. und Danyluk, S.S., J.Am.Chem.Soc. 1959, (81), 3846

- 114) O'Donnell, J.F., Ayres, J.T. und Mann, C.K., *Anal.Chem.* 1965, (37), 1161
- 115) Walter, M. und Ramalay, L., *Anal.Chem.* 1973 (45), 165
- 116) Hofmanova, A. und Angelis, K., *Chemicke Listy*, 1978, (72), 306
- 117) Strohbush, F., Süttinger, R. und Magg, H., unveröffentliche Versuche
- 118) Heinze, J., Schwart, K., Strohbush, F., Magg, H. und Süttinger, R., unveröffentlicht
- 119) Hoffmann, H., Janjic, T. und Sperati, R., *Ber.Bunsenges.Phys.Chem.* 1974, (78), 223
- 120) a) Yamagishi, A., *J.Phys.Chem.* 1976, (80), 1271
b) Yamagishi, A. und Yamada, M., *Bull.Chem.Soc.Japan* 1976, (49), 371
- 121) Yamagishi, A. und Sakamoto, M., *Bull.Chem.Soc.Japan* 1974, (47), 2152
- 122) Strohbush, F., Marshall, D. und Eyring, E.M., *J.Phys.Chem.* 1978, (82), 2447
- 123) Barthel, J., *Angew.Chem.* 1968, (80), 253
- 124) Olsen, S.L., Holmes, L.P. und Eyring, E.M., *Rev.Sci.Instrum.* 1974, (45), 859
- 125) Eigen, M. und DeMaeyer, L., in: "Techniques of Organic Chemistry", Bd. VIII, 2; ed. Weißberger, Wiley, New York 1963; "Techniques of Chemistry", Bd. VI, ed. Weißberger, Wiley, New York 1974
- 126) v. Smoluchowski, M., *Z.Phys.Chem.* 1917, (92), 129
- 127) Debye, P., *Trans.Electrochem.Soc.* 1942, (82), 265
- 128) Fawcett, N.C., und Caton, R.D., *Anal.Chem.* 1976, (48), 600
- 129) Springer, C.H., Coetzee, J.F. und Kay, R.L., *J.Phys.Chem.* 1969, (73), 471
- 130) Eyring, H. und Eyring, E.M., "Modern Chemical Kinetics", Reinhold, New York, 1963, S. 84
- 131) Reeves, R.L., *J.Am.Chem.Soc.* 1966, (88), 2240
- 132) Weller, A., *Progr.Reaction Kinetics*, 1961, (1), 189
- 133) Strohbush, F., Vortrag auf der Tagung der Fast Reactions Group of the Chemical Society, Aberystwyth 1978
- 134) I.c. 101, Kap. 11
- 135) Quick, A., Williams, D.J., Borah, B. und Wood, J.L., *J.Chem.Soc.Chem. Commun.* 1974, 891
- 136) Pristera, F., Halik, M., Castelli, A. und Fredericks, W., *Anal.Chem.* 1960, (32), 495
- 137) Noval, A. in: "Structure and Bonding" 1974, (8), 177
- 138) Bratan, S., Dissertation, Freiburg 1976
- 139) Bratan, S., Strohbush, F. und Hänsel, W., *Z.Naturf.* 1976, (31b), 1106

- 140) Strohmusch, F., und Süttinger, R., unveröffentlicht
- 141) Noyes, R.M., Progr.Reaction Kinetics 1961, (1), 129
- 142) Dainton, F.S., in:"Chemical Kinetics", ed. Polanyi, Phys.Chem. Ser. 1, Bd. 9, Kap. 6, Butterworths, London 1972
- 143) a) Collins, F.C. und Kimball, G.E., J.Colloid Sci. 1949, (4), 425
b) Collins, F.C., ibid, 1950, (5), 499
- 144) Monchick, L., J.Chem. Phys. 1975, (62), 1907
- 145) Egelstaff, P.A., "An Introduction to the Liquid State", Academic Press, London 1967, Kap. 10
- 146) Rothschild, W.G., J.Chem.Phys. 1970, (53), 3265
- 147) Felderhof, B.U. und Deutch, J.M., J.Chem.Phys. 1976, (64), 4551, 4559
- 148) Peak, D., Pearlman, K. und Wantuck, P.J., J.Chem.Phys. 1977, (65), 5538
- 149) Wolynes, P.G. und Deutch, J.M., J.Chem.Phys. 1976, (65), 450
- 150) Solc, K. und Stockmayer, W.H., J.Chem.Phys. 1971, (54), 2981; Int.J. Chem.Kinet. 1973, (5), 733
- 151) Nauwelaers, F., Heilemans, L. und Persoons, A., J.Phys.Chem. 1976, (80), 762
- 152) Persoons, A., in: "Protons and Ions in fast Dynamic Phenomena", ed. Laszlo, P., Elsevier, Amsterdam 1978
- 153) White, J.W., Ber. Bunsenges.Phys.Chem. 1971, (75), 379
- 154) Eigen, M., Ber.Bunsenges.Phys.Chem. 1963, (67), 753
- 155) Eigen, M., und DeMaeyer, L., Z.Elektrochem. 1955, (59), 986
- 156) Briere, G. und Gaspard, F., J.Chim.Phys. 1967, (64), 403
- 157) Ertl, G. und Gerischer, H., Z.Elektrochem. 1961, (65), 629
- 158) Barker, G.C. und Sammon, D.C., Nature 1967, (213), 65
- 159) Eigen, M., und Kustin, K., J.Am.Chem.Soc. 1960, (82), 5952
- 160) Albery, W.J., und Bell, R.P., Proc.Chem.Soc. 1963, 169
- 161) Eigen, M. und Kruse, W., Z.Naturf.B. 1963, (18), 857
- 162) Eyring, E.M., Adv.Chem.Phys. 1971, (21), 237 und frühere Arbeiten
- 163) Hibbert, F., J.Chem.Soc. Perkin II, 1974, 1862
- 164) Rose, M.C. und Stuehr, J.E., J.Am.Chem.Soc. 1968, (90), 7205;
1971, (93), 4350; 1972, (94), 5532
- 165) Permutter-Hayman, B. und Shinar, R., Int.J.Chem.Kinet. 1975,(7),
453, 798; 1977, (9), 1
- 166) Ahrens, M.-L. und Maaß, G., Angew.Chem. 1968, (80), 848
- 167) Eigen, M., Ilgenfritz, G. und Kruse, W., Chem.Ber. 1965, (98), 1623

- 168) Ahrens, M.-L., Eigen, M., Kruse, W. und Maaß, G., Ber.Bunsenges.Phys. Chem. 1970, (74), 380
- 169) Hibbert, F. in l.c. 102)
- 170) Kresge, A.J., Accounts Chem.Res. 1975, (8), 354
- 171) a) Marcus, R.A., J.Phys.Chem. 1968, (72), 891;
b) Cohen, A.O. und Marcus, R.A., *ibid*, 1968, (72), 4249
- 172) Murdoch, J.R., J.Am.Chem.Soc. 1972, (94), 4410
- 173) Kreevoy, M.M. und Oh, S., J.Am.Chem.Soc. 1973, (95), 4805
- 174) Crooks, J.E. in: "Proton Transfer Reactions", ed. Caldin und Gold, Chapman und Hall, London 1975
- 175) a) Hassid, A.I., Kreevoy, M.M. und Laing, T.-M., Faraday Symp. 1975, (10)
b) Kreevoy, M.M. und Konasewich, D., Adv.Chem.Physics 1971, (21), 241
- 176) Hupe, D.J. und Wu, D., J.Am.Chem.Soc. 1977, (99), 7653
- 177) Okuyama, T., Ikenouchi, Y. und Fueno, T., J.Am.Chem.Soc. 1978, (100), 6162
- 178) Chaudri, S.A. und Asmus, K.-D., J.Chem.Soc.Faraday Trans.I. 1972 (68), 385
- 179) Kresge, A.J. und Capen, G.L., J.Am.Chem.Soc. 1975, (97), 1795
- 180) Caldin, E.F. und Crooks, J.E., J.Chem.Soc. B 1967, 959
- 181) a) Caldin, E.F., Crooks, J.E. und O'Donnell, D., J.Chem.Soc. Faraday I, 1973, (69), 993
b) Dieselben, *ibid*. 1973, (69), 1000
- 182) a) Ivin, K.J., McGarvey, J.J. und Simmons, E.L., Trans.Faraday Soc. 1971, (67), 97
b) Ivin, K.J., McGarvey, J.J., Simmons, E.L. und Small, R., *ibid*. 1971, (67), 101; J.Chem.Soc.Faraday I 1973, (69), 1016
- 183) Caldin, E.F.und Tortschanoff, K., J.Chem.Soc.Faraday I 1978, (74), 1804
- 184) Burfoot, G.D., Caldin, E.F. und Goodman, H., J.Chem.Soc.Faraday I 1974, (70), 105
- 185) Burfoot, G.D. und Caldin, E.F. *ibid*. 1976, (72), 963
- 186) Simmons, E.L., Z.Phys.Chem.(Frankfurt) 1975, (96), 47
- 187) a) Crooks, J.E., Sheridan, P.J. und O'Donnell, D., J.Chem.Soc. B 1970, 1285
b) Crooks, J.E. und Robinson, B.H., Chem.Comm. 1970, 979
- 188) a) Crooks, J.E. und Robinson, B.H., Trans.Faraday Soc. 1970, (66), 1436
b) Dieselben, *ibid*. 1971, (67), 1707
- 189) Buschmann, H.-J., Knoche, W., Day, R.A. und Robinson, B.H., J.Chem. Soc.Faraday I 1977, (73), 675

- 190) Caldin, E.F., Chem.Rev. 1969, (69), 135
- 191) a) Caldin, E.F. und Wilson, C.J., Faraday Symp.Chem.Soc. 1975, (10), 121
b) Caldin, E.F., Parbhoo, D.M., Walker, A. und Wilson, C.J., J.Chem. Soc.Faraday I, 1976, (72), 1856, 2645
- 192) Bianchin, B. und Delpuech, J.J., Bull.Soc.Chim.France 1972, 2061
- 193) Kreevoy, M.M., und Wang, Y., J.Phys.Chem. 1977, (81), 1924
- 194) Menger, F.M., Rhee, H.K. und Rhee, J.U., J.Am.Chem.Soc. 1976, (98), 792
- 195) Bianchin, B., ChRismet, J., Delpuech, J.J., Deschamps, N.N., Nicole, D. und Serratrice, G. in: "Chemical and Biological Applications of Relaxation Spectroscopy", ed. Wyn-Jones, Reidel, Dordrecht 1975
- 196) Hibbert, F. und Hunte, P.P., J.Chem.Soc. Perkin II, 1977, 1624
- 197) Kreevoy, M.M., pers. Mitteilung
- 198) Pasternack, R.F., Sutin, N. und Turner, D.H., J.Am.Chem.Soc. 1976, (98), 1908
- 199) Abts, L.M., Langland, J.T. und Kreevoy, M.M., J.Am.Chem.Soc. 1975, (97), 3181
- 200) Langland, J.T. und Kreevoy, M.M. Text.Res.J. 1975, (45), 532
- 201) Kreevoy, M.M. und Williams, J.M., J.Am.Chem.Soc. 1968, (90), 6809
- 202) Williams, J.M. und Kreevoy, M.M., J.Am.Chem.Soc. 1967, (89), 5499
- 203) Meot-Ner, M., J.Am.Chem.Soc. 1978, (100), 4694
- 204) Strohbusch, F., unveröffentlichte Experimente
- 205) Jencks, W.P., J.Am.Chem.Soc. 1972, (94), 4731
- 206) Zabicky, J.: "The Chemistry of the Carbonyl Group", Interscience Publishers, New York 1970
- 207) Karlsson, P., "Biochemie", Thieme, Stuttgart, 1960, Kap. 4
- 208) Bochow, H., Dissertation, Freiburg 1975
- 209) Bunting, J.W. und Norris, D.J., J.Am.Chem.Soc. 1977, (99), 1190
- 210) Robinson, R., Angew.Chem. 1975, (69), 40
- 211) Freitag, H., Möller, F., Pieper, G. und Söll, H., in: Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie, Bd. IX, 2. Thieme, Stuttgart 1958
- 212) Sayer, J.M., Pinsky, B., Schonbrunn, A. und Washtien, W., J.Am.Chem.Soc. 1974, (96), 7998
- 213) Rosenberg, S., Silver, S.M., Sayer, J.M. und Jencks, W.P., J.Am.Chem.Soc. 1974, (96), 7986
- 214) a) Diebler, H. und Thorneley, R.N.F., J.Am.Chem.Soc. 1973 (95), 896
b) Thorneley, R.N.F., und Diebler, H., ibid. 1974, (96), 1072

- 215) Magg, H. und Strohbusch, F., Liebigs Ann.Chem. 1976, 1767
- 216) Magg, H. und Strohbusch, F., Veröffentlichung in Vorbereitung
- 217) Anderson, B.M. und Jencks, W.P., J.Am.Chem.Soc. 1960, (82), 1773
- 218) Sander, E.G. und Jencks, W.P., J.Am.Chem.Soc. 1968, (90), 6154
- 219) Fastrez, J., J.Am.Chem.Soc. 1977, (99), 7004
- 220) Satterthwait, A.C. und Jencks, W.P., J.Am.Chem.Soc. 1974, (96), 7018
- 221) Fox, J.P., Page, M.I., Satterthwait, A.C. und Jencks, W.P., J.Am.Chem. Soc. 1972, (94), 4729
- 222) Barnett, R.E. und Jencks, W.P., J.Am.Chem.Soc. 1969, (91), 2358
- 223) Abrams, W.R. und Kallen, R.G., J.Am.Chem.Soc. 1976, (98), 7777
- 224) Satterthwait, A. und Jencks, W.P., J.Am.Chem.Soc. 1974, (96), 7031
- 225) Drake, D., Schowen, R.L. und Jayaraman, H., J.Am.Chem.Soc. 1973, (95), 454
- 226) Aldersley, M.F., Kirby, A.J., Lancaster, P.W., McDonald, R.S. und Smith, C.R., J.Chem.Soc.Perkin Trans. 2 1974, 1487
- 227) Jencks, W.P., a) "Catalysis in Chemistry and Enzymology", McGraw Hill, New York, 1969
b) Chem.Rev. 1972, (72), 705
c) Acc.Chem.Res. 1976, (9), 425
- 228) Magg, H. und Strohbusch, F., unveröffentlicht
- 229) Magg, H., Dissertation, Freiburg 1978
- 230) Maaß, G. und Peters, F., Angew.Chem. 1972, (84), 430
- 231) Hine, J. und Kokesch, F.C., J.Am.Chem.Soc. 1970, (92), 4383
- 232) Hine, J., Craig, J.C., Underwood, J.G. und Via, F.A., J.Am.Chem.Soc. 1970, (92), 5194
- 233) Sayer, J.M. und Jencks, W.P., J.Am.Chem.Soc. 1973, (95), 5637
- 234) Bredig, G., Z.Phys.Chem. 1894, (13), 191
- 235) Brown, H.C., J.Am.Chem.Soc. 1945, (67), 1452
- 236) Clark, J. und Perrin, D.D., Quart.Rev.Chem.Soc. 1964, (18), 295
- 237) Condon, F.E., J.Am.Chem.Soc. 1965, (87), 4481, 4485, 4491, 4494
- 238) Jones, F.M. und Arnett, E.M., Prog.Phys.Org.Chem. 1974, (11), 263
- 239) Aue, D.H., Webb, H.M. und Bowers, M.T., J.Am.Chem.Soc. 1976, (98), 318
- 240) Bernasconi, C.F. und Carré, D.J., J.Am.Chem.Soc. im Druck
Persönl. Mitteilung von Prof. C.F. Bernasconi
- 241) Gilbert, H.F. und Jencks, W.P., J.Am.Chem.Soc. 1977, (99), 7931
- 242) Ortiz, J.J. und Cordes, E.H., J.Am.Chem.Soc. 1978, (100), 7080
- 243) Grunwald, E. und Price, E., J.Am.Chem.Soc. 1964, (86), 4517

- 244) Fong, D.W. und Grunwald, E., J.Phys.Chem. 1969, (73), 3909
- 245) Kolthoff, I.M. und Bendix, G.H., Ind.Eng.Chem.Anal.Ed. 1939, (11), 94
- 246) Kortüm, H. und Shik, H., Ber.Bunsenges.Phys.Chem. 1977, (81), 44
- 247) Spirò, M. in:"Physical Chemistry of Organic Solvent Systems", ed. Covington und Dickinson, Plenum Press, New York 1973, S. 673
- 248) Cheney, J. und Lehn, J.M., J.Chem.Soc.Chem.Comm. 1972, 487