

194. Abhängigkeit des kinetischen Isotopeneffektes der Azokupplung von Basenkonzentration und Diazokomponente¹⁾

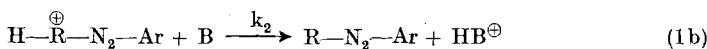
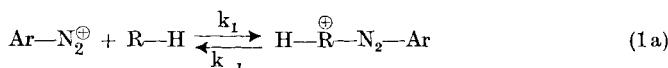
Zur Kenntnis der Kupplungsreaktion, 10. Mitteilung²⁾)

von Hch. Zollinger.

(12. VIII. 55.)

Kinetische Unterlagen liefern oft keinen eindeutigen Beweis für postulierte Reaktionsmechanismen, da häufig noch andere Reaktionswege auf den gleichen kinetischen Daten basieren können. Wir haben dies in der vorhergehenden Mitteilung dieser Reihe²⁾ für den mit der Basenkatalyse allein nicht ausschliessbaren *Hodgson'schen* Kupplungsmechanismus gezeigt.

Wir berichten deshalb im folgenden über Versuche, die Nachweise für den Stufenmechanismus mit stationärer Zwischenverbindung (1)-(2) zu erweitern und zu erhärten. Zu diesem Zweck untersuchen wir, inwiefern sich der kinetische Isotopeneffekt, d. h. das Kupplungsgeschwindigkeitsverhältnis von 1-D-2-Naphtol-6,8-disulfosäure („schweres G-Salz“) zu gewöhnlicher 2-Naphtol-6,8-disulfosäure mit verschiedenen substituierten Diazobenzolen und mit wechselnder Basenkonzentration ändert.



$$\frac{d[\text{R}-\text{N}_2-\text{Ar}]}{dt} = [\text{Ar}-\text{N}_2^{\oplus}] [\text{R}-\text{H}] \left(\frac{\frac{k_1}{k_{-1}} \cdot [B]}{1 + \frac{k_2}{k_{-1}} [B]} \right) \quad (2)^3)$$

Es darf mit Bestimmtheit angenommen werden, dass die Geschwindigkeiten der Anlagerung des Diazonium-Ions an das G-Salz (Konstante k_1) und ihrer Rückreaktion (k_{-1}) bei diesem grossen und relativ unsymmetrischen Naphtalinderivat nur wenig davon abhängig sind, ob am reagierenden Kohlenstoff ein H- oder D-Atom gebunden ist. Hingegen wird die Wasserstoffabspaltungsreaktion (k_2) durch die Isotopenart beeinflusst. Wie bereits erwähnt wurde⁴⁾,

¹⁾ Vorgetragen am XIV. Internationalen Kongress für reine und angewandte Chemie, Zürich 1955.

²⁾ 9. Mitteilung: Helv. **38**, 1597 (1955); im folgenden mit l. c. I bezeichnet.

³⁾ Bezeichnung wie l. c. I.

⁴⁾ L. c. I und besonders L. Melander, Arkiv för Kemi **2**, 213 (1950).

kann aus Infrarot-Daten für die C–D-Verbindung eine etwa fünf- bis achtmal langsamere Reaktion im Vergleich zum H-Analogen erwartet werden, wenn die C–D- (bzw. C–H)-Dissoziation allein geschwindigkeitsbestimmend ist.

Wir bezeichnen die Geschwindigkeitskonstanten der 2. Stufe für die beiden isotopen Naphtolkupplungen mit k_{2H} bzw. k_{2D} , die gemessenen Gesamtreaktionsgeschwindigkeitskonstanten wie in Tab. 1 der vorhergehenden Arbeit mit k_H bzw. k_D . Nach *Bodenstein* erhalten wir:

$$k_H = \frac{k_1 \frac{k_{2H}}{k_{-1}} [B]}{1 + \frac{k_{2H}}{k_{-1}} [B]} \quad (3); \quad k_D = \frac{k_1 \frac{k_{2D}}{k_{-1}} [B]}{1 + \frac{k_{2D}}{k_{-1}} [B]} \quad (4)$$

Wir betrachten zunächst die Kupplung von p-Chlor-diazobenzol mit schwerem und mit gewöhnlichem G-Salz in schwach sauren Phosphatpuffern ohne Zusätze von stark katalysierenden Basen (Pyridin etc.). In diesem pH-Gebiet sind die Kupplungskonstanten praktisch unabhängig von den Phosphat- und OH^\ominus -Ionenkonzentrationen (unter Berücksichtigung des vorgelagerten Gleichgewichtes Naphtol \rightleftharpoons Naphtolat!). Als Base wirkt deshalb in guter Näherung nur die H_2O -Moleköl.

Mit Hilfe der aus den pyridinkatalysierten Reaktionen berechneten Konstanten¹⁾ $k_1 = 205 \text{ l} \cdot \text{Mol}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1}$, $[B] = [\text{H}_2\text{O}] = 55,6 \text{ Mol} \cdot \text{l}^{-1}$, $k_H = 0,87 \text{ l} \cdot \text{Mol}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1}$ und $k_D = 0,133 \text{ l} \cdot \text{Mol}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1}$ lassen sich die Quotienten k_{2H}/k_{-1} bzw. k_{2D}/k_{-1} der Gleichungen (3)–(4) berechnen:

$$k_{2H}/k_{-1} = 0,77 \cdot 10^{-4} \text{ l} \cdot \text{Mol}^{-1}; \quad k_{2D}/k_{-1} = 0,117 \cdot 10^{-4} \text{ l} \cdot \text{Mol}^{-1}.$$

Daraus ergibt sich für den kinetischen Isotopeneffekt der 2. Stufe der Kupplung:

$$k_{2H}/k_{2D} = 6,58$$

Damit ist der Isotopeneffekt einer isolierten Kohlenstoff-Wasserstoff-Dissoziationsreaktion – befreit von allen Wirkungen irgendwelcher Vorstufen – bestimmt worden. Wir nennen deshalb im folgenden das Verhältnis k_{2H}/k_{2D} den „isolierten Isotopeneffekt“, im Gegensatz zum Gesamtreaktionsisotopeneffekt oder kurz „Gesamtisotopeneffekt“ k_H/k_D .

Wie gross sind nun der Gesamt- und der isolierte Isotopeneffekt bei pyridinkatalysierten Kupplungen der gleichen Komponenten? Wir haben zur Beantwortung dieser Frage die Geschwindigkeiten der Kupplung von schwerem und von gewöhnlichem G-Salz bei 2 verschiedenen Pyridinkonzentrationen gemessen. Das Resultat mag auf

¹⁾ Vgl. I. c. I, Tab. 1 und Seite 1606.

den ersten Blick überraschen: Mit zunehmender Pyridinmenge wird der Unterschied in den Reaktionsgeschwindigkeiten der beiden isotopen Naphtole kleiner – der Gesamtisotopeneffekt nimmt ab! Rechnen wir aber den isolierten Isotopeneffekt aus den Quotienten k_{2H}/k_{-1} und k_{2D}/k_{-1} aus, so zeigt sich, dass er – in Anbetracht der sich bei derartigen Rechenoperationen naturgemäß stark auswirkenden experimentellen Meßstreuungen – befriedigend konstant ist (Tab. 1). Das ist um so erstaunlicher, als die Quotienten k_{2H}/k_{-1} und k_{2D}/k_{-1} für die Pyridin- und Wasserreaktionen Werte haben, die sich um rund 4 Zehnerpotenzen unterscheiden! Dies stellt unseres Erachtens die stärkste Stütze für den zweistufig-quasi-stationären Mechanismus der Azokupplung, wie er in der vorhergehenden Mitteilung beschrieben wurde, dar¹⁾.

Tabelle 1.

Gesamt- und isolierter Isotopeneffekt der Kupplung p-Chlordiazobenzol + G-Salz mit verschiedenen Basenmengen.

Base	[B] Mol·l ⁻¹	G-Salz ²⁾	k_H bzw. k_D l·Mol ⁻¹ ·sec ⁻¹	$\frac{k_H}{k_D}$	$\frac{k_{2H}}{k_{-1}}$ bzw. $\frac{k_{2D}}{k_{-1}}$ l·Mol ⁻¹	$\frac{k_{2H}}{k_{2D}}$
Wasser ,,	55,6	H	0,87	6,55	$0,77 \cdot 10^{-4}$	6,58
	55,6	D	0,133		$0,177 \cdot 10^{-4}$	
Pyridin ,,	0,0232	H	6,01	6,01	1,30	6,16
	0,0232	D	1,00		0,211	
Pyridin ,,	0,905	H	110	3,62	1,28	6,67
	0,905	D	30,4		0,192	

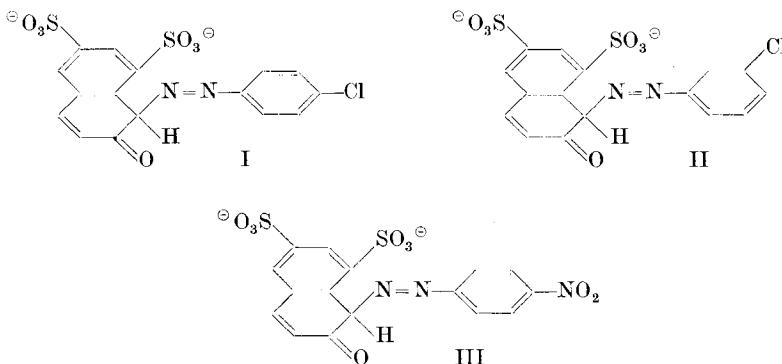
Der Gesamtisotopeneffekt ist für ein bestimmtes Paar isotoper Partikeln demnach bei derartigen Mechanismen keine nur von der Stärke der chemischen Bindung C–H bzw. C–D abhängige Grösse, sondern er wird noch durch andere Faktoren beeinflusst, z. B. wie oben durch die Basenkonzentration. Er kann aber auch durch weitere Ursachen verändert werden; allgemein durch jede Variation der Glieder [B], k_2 oder k_{-1} der allgemeinen kinetischen Gleichung (2), von der wir ausgingen.

Dies sei demonstriert durch die Verwendung verschieden substituierter Diazokomponenten zur Kupplung mit G-Salz. Wir verwenden neben dem bisher beschriebenen p-Chlordiazobenzol noch

¹⁾ Dass die Grösse des Gesamtisotopeneffektes von den relativen Werten der einzelnen Stufenreaktionsgeschwindigkeitskonstanten abhängt, haben bereits U. Berglund-Larsson & L. Melander [Arkiv för Kemi 6, 219 (1953), Diskussion der dortigen Gleichung (5)] vermutet.

²⁾ H = 2-Naphtol-6,8-disulfosäure; D = 1-D-2-Naphtol-6,8-disulfosäure.

m-Chlor- und p-Nitrodiazobenzol. Die Zwischenverbindungen, die bei der Reaktion mit G-Salz entstehen (I, II, III), werden durch die Substituenten chemisch beeinflusst. Z. B. ist p-Nitrophenol stärker sauer als m-Chlorphenol, dieses wiederum saurer als p-Chlorphenol. So wird auch in III die Bindung des reagierenden Naphthalinkohlenstoffatoms zum Wasserstoff leichter dissoziieren als in I.



Leichtere Spaltung der C–H-Bindung bedeutet, kinetisch gesehen, eine grössere Konstante k_2 . Dies wiederum bewirkt, dass der Quotient k_2/k_{-1} grösser wird. Wie in der 9. Mitteilung dieser Reihe ausgeführt, steht der Gesamtisotopeneffekt in einem umgekehrten Verhältnis zu k_2/k_{-1} .

Wir erwarten also, dass die stärker acidifizierenden Substituenten m-Cl und p-NO₂ kleinere Isotopeneffekte zur Folge haben. Dies ist tatsächlich durch die experimentelle Prüfung bestätigt (Tab. 2).

Tabelle 2.

Gesamtisotopeneffekt von Kupplungen verschiedener Diazobenzole mit 2-Naphthol-6,8-disulfosäure.

Diazokomponente	<chem>Clc1ccccc1[N+]#N</chem>	<chem>Clc1ccccc1[N+]#N</chem>	<chem>[O]([N+]#N)c1ccccc1</chem>
Geschwindigkeitskonstanten $l \cdot \text{Mol}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1}$	$k_H = 0,87$ $k_D = 0,133$	$k_H = 10,7$ $k_D = 1,95$	$k_H = 1550$ $k_D = 324$
k_H/k_D	6,55	5,48	4,78

Auf eine dritte Möglichkeit, den Gesamtisotopeneffekt zu variieren – Einfluss der Grösse der Rückreaktionsgeschwindigkeitskonstante k_{-1} – werden wir in einer andern Arbeit eingehen.

Experimenteller Teil.

1. Isotopeneffekte in Gegenwart von Pyridin. Die experimentellen Unterlagen der Kupplungsreaktion von p-Chlordiazobenzol mit 2-Naphtol-6,8-disulfosäure in einem Phosphatpuffer ohne Zusatz von Pyridin, die in Tab. I erwähnt ist, sind in loc. cit. I beschrieben.

Für die Kupplungen in Gegenwart von Pyridin wurden je $10,0 \text{ cm}^3$ einer wie üblich hergestellten $5 \cdot 10^{-3}$ -n. Lösung von p-Chlordiazobenzol mit je 495 cm^3 der folgenden Lösungen von gewöhnlichem bzw. schwerem G-Salz in bekannter Weise gekuppelt:

Lösung	I H bzw. I D	II H bzw. II D
2-Naphtol-6,8-disulfosäure bzw. 1-D-2-Naphtol-6,8-disulfosäure . . .	0,001-m.	0,00025-m.
Na ₂ HPO ₄ , 2H ₂ O	0,01-m.	0,01-m.
Na ₂ HPO ₄	0,01-m.	0,01-m.
KCl	0,204-m.	0,110-m.
Pyridin	0,025-m.	1,0-m.
1-n. HCl	2,5 cm ³ /l	100 cm ³ /l
pH (10,0°)	6,62	6,48
Effektive Pyridinbasenkonz. ¹⁾	0,0232	0,905

Die aus den kolorimetrischen Messungen berechneten Geschwindigkeitskonstanten stehen in der Tab. I des theoretischen Teils.

2. Isotopeneffekte der Kupplungen von m-Chlordiazobenzol und p-Nitrodiazobenzol mit 2-Naphtol-6,8-disulfosäure. a) *Herstellung der Farbstoffe*: 1-(m-Chlorbenzolazo)-naphtol-(2)-disulfosäure-(6,8) (A) und 1-(p-Nitrobenzolazo)-naphtol-(2)-disulfosäure-(6,8) (B) wurden in bereits beschriebener Weise²⁾ erhalten, aus Wasser umkristallisiert und papierchromatographisch auf ihre Einheitlichkeit geprüft. Gehaltsbestimmung durch Titration mit TiCl₃³⁾: Farbstoff A: 82,4% (M = 442,8); Farbstoff B: 81,2% (M = 453,4).

Extinktionsmaxima⁴⁾ in Phosphatpuffern (pH: 6,60): Farbstoff A: 478 m μ ; Farbstoff B: 495 m μ .

b) *Kinetische Messungen: Methodik*: Wie üblich (l. c. I und frühere Arbeiten).

Diazolösungen: Je 5 cm^3 einer 10^{-3} -n. Lösung von 3-Chlor- bzw. 4-Nitrodiazobenzol.

Kupplungslösungen: Je 495 cm^3 folgender G-Salz-Pufferlösungen:

Kupplungen mit 3-Chlordiazobenzol: 0,002 Mol 2-Naphtol-6,8-disulfosäure bzw. 1-D-2-Naphtol-6,8-disulfosäure, 0,01 Mol Na₂HPO₄, 2H₂O, 0,06 Mol Na₂HPO₄ und 0,06 Mol KCl auf 1000 cm^3 pH (10°): 7,28.

¹⁾ Berechnet aus der analytischen Pyridinkonzentration und den pK- und pH-Werten, wie in l. c. I.

²⁾ *Hch. Zollinger & C. Wittwer, Helv.* **35**, 1218 (1953).

³⁾ Die Mikrotitrationen wurden im Mikroanalytischen Laboratorium der CIBA (Leitung: Dr. H. Gubser) durchgeführt.

⁴⁾ Die Absorptionskurven wurden im Physik-Laboratorium der CIBA (Leitung: Dr. E. Ganz) mit einem *General Electric Recording Spektrophotometer* aufgenommen.

Kupplungen mit 4-Nitrodiazobenzol: 0,0001 Mol 2-Naphtol-6,8-disulfosäure bzw. 1-D-2-Naphtol-6,8-disulfosäure, 0,02 Mol NaH_2PO_4 , $2\text{H}_2\text{O}$, 0,02 Mol Na_2HPO_4 und 0,17 Mol KCl auf 1000 cm^3 pH (10^0): 6,65.

Die aus den Messungen berechneten Geschwindigkeitskonstanten sind in Tab. 2 zusammengestellt.

3. Fehlergrenzen der Isotopeneffekte. Für die sogenannten Gesamtisotopeneffekte, die in dieser und der vorhergehenden Mitteilung beschrieben sind, fallen die Fehlerquellen, die sich aus der Aciditätskonstantenbestimmung der Naphole und der pH-Messung der Kupplungslösung ergeben, praktisch weg; für die Vergleichsmessungen von gewöhnlichem und von schwerem G-Salz werden ja Diazo- und Pufferlösungen aus dem gleichen Ansatz verwendet. Hingegen ergibt sich — wie bereits erwähnt¹⁾ — eine neue Fehlerquelle bei der Herstellung des schweren G-Salzes (Abspaltung von Sulfogruppen; Nebenprodukte, die nicht vollständig entfernt wurden). Wir glauben, dass diese Ursachen einen Fehler des Gesamtisotopeneffektes von maximal $\pm 20\%$ bewirken. Für den isolierten Isotopeneffekt der Protonolyse dürfte er bei $\pm 25\%$ liegen.

SUMMARY.

1. The kinetic hydrogen isotope effects of azo coupling reactions vary in dependence on three factors, namely the numerical values of k_2 , k_{-1} and $[B]$ in the general kinetic equation for electrophilic aromatic substitutions:

$$\frac{d[\text{Ar}-\text{H}]}{dt} = [\text{Ar}-\text{H}][\text{X}] \frac{\frac{k_1}{k_{-1}} \frac{k_2}{[B]}}{1 + \frac{k_2}{k_{-1}} [B]}$$

2. This is experimentally shown: a) for the decrease of the isotope effect of couplings of 4-chloro-diazobenzene with 2-naphtol-6,8-disulphonic acid with increasing concentration of base (water and pyridine);

b) for the decrease of the isotope effect of couplings of 2-naphtol-6,8-disulphonic acid with three substituted diazobenzenes of increasing acidity (increasing value of k_2).

Wissenschaftliche Laboratorien des Farbendepartements,
CIBA Aktiengesellschaft, Basel.

¹⁾ L. c. I.