

AZOFARBSTOFFE DURCH OXYDATIVE KUPPLUNG—XXVIII¹

KINETIK DER KUPPLUNG HETERO CYCLISCHER CARBONYL- UND SULFONYLAZO-QUARTÄRSALZE MIT PHENOLEN ZU DIAZAMERO CYANINEN

S. HÜNIG und G. KAUPP²

Aus dem Organisch-chemischen Institut der Universität Würzburg

(Received in Germany 13 June 1966; accepted for publication 6 July 1966)

Zusammenfassung—Die Kinetik der Kupplung der Azoquartärsalze I, II und III mit den Phenolen IV und V zu Diazamerocyaninen VI zeigt das Vorliegen von Zweistufenreaktionen mit intermediären Addukten. Das isolierbare Addukt XIV kann auf drei verschiedenen Wegen zum Diazamerocyanin VI abreagieren. Bei dem untersuchten Kupplungstyp liegt der seltene Fall vor, dass bei sehr ähnlicher Bruttoreaktion mehrere Möglichkeiten einer Zweistufenreaktion verwirklicht sind, nämlich

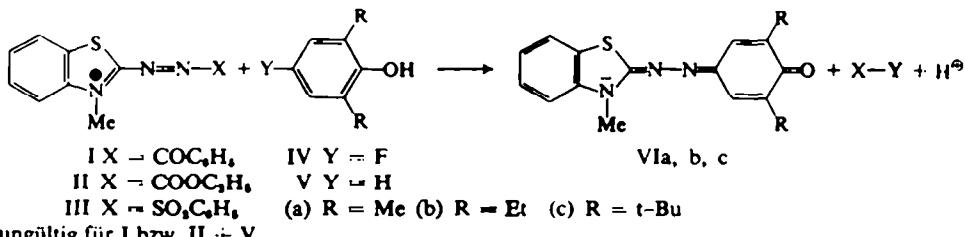
$$k_1 \ll k_2 \quad k_1 < k_2 \quad k_1 \approx k_2 \quad k_1 \gg k_2.$$

Abstract—Azoquaternary salts I, II and III react with phenols IV and V to give diazamerocyanines. A kinetic investigation proves this reaction to proceed in two steps via intermediate adducts. The isolated adduct XIV may yield the diazamerocyanine VI following three different reaction paths. The coupling reaction investigated presents one of the rather rare examples in which several possibilities of a two step reaction are realized although the overall reactions are very similar:

$$k_1 \ll k_2 \quad k_1 < k_2 \quad k_1 \approx k_2 \quad k_1 \gg k_2$$

1. Bisherige Befunde

Ein grosser Teil der vorangegangenen Mitteilungen befasst sich mit einer glatt verlaufenden Kupplungsreaktion der 2-Carbonylazo- und 2-Arylsulfonylazo-quartärsalze I¹, II² und III³ mit den Phenolen IV und V zu Diazamerocyaninen VI, die nach dem Schema abläuft. Die Reaktion wird erwartungsgemäss von Basen



¹ XXVII. Mitt.: S. Hünig und G. Kaupp, *Liebigs Ann.*

² Aus der Dissertation G. Kaupp, Universität Würzburg (1965).

³ XXVI. Mitt.: S. Hünig, H. Geiger, G. Kaupp und W. Kniess, *Liebigs Ann.*

katalysiert. Als Base eignet sich besonders das oxydationsstabile Pyridin. Zur Vermeidung von Nebenreaktionen sind aprotische Solventien vorteilhaft, wie z.B. Aceton oder Acetonitril.

Die Kupplung von I bzw. II mit V erzeugt nur 20-35% VI, das nicht nach dem genannten Schema entsteht, da die "Acylreste" im Gegensatz zum Sulfonylrest nicht in der Lage sind niedrigeren nucleofug, d.h. auf einer Oxydationsstufe, auszutreten. Vielmehr wirkt bei der Farbstoffbildung zusätzliches Azoquartärsalz I bzw. II als Oxydationsmittel.¹ Die Kinetik dieser Reaktionen bringt gegenüber den unten besprochenen Beispielen kaum neue Gesichtspunkte.² Da sie weniger genau ausgewertet werden kann, bleibt sie hier unberücksichtigt.

Weiterhin liess sich aus den präparativen Ergebnissen entnehmen, dass zumindest bei der Reaktion III + V → VI ein Addukt durchlaufen wird. Ziel der vorliegenden Untersuchung ist es, die einzelnen Stufen der Kupplungsreaktionen kinetisch zu erfassen und womöglich Zwischenstufen zu isolieren.

2. Vorklärungen

(a) *Wechselwirkungen zwischen Pyridin und den Phenolen.* Zunächst ist zu klären, ob in Acetonitril, dem gewählten Solvens, H-Brückenbindungen zwischen Pyridin und den einzusetzenden Phenolen vorliegen und ob mit teilweiser Ionisation dieser Komplexe zu rechnen ist. Im letzteren Falle ist eine deutliche Veränderung des UV-Spektrums gegenüber den Spektren der Komponenten zu erwarten. Abb. 1 zeigt die Spektren von Pyridin und 2,6-Diäthylphenol (Vb) sowie das Überlagerungsspektrum der unvermischten und der vermischten Komponenten. Wie man sieht, besteht zwischen beiden Überlagerungsspektren praktisch kein Unterschied.

Dagegen steigt die α -Bande des Pyridins bei $256 \text{ m}\mu$ auf die 2,6-fache Intensität, wenn statt der Base deren Hydroperchlorat⁴ eingesetzt wird. Ein Phenolzusatz bleibt ohne Einfluß. Die gleichen Verhältnisse gelten für die Phenole IVb, Va und Vc. Damit ist gesichert, dass in Acetonitril Pyridinium- und "Phenol"-Ionen praktisch keine Rolle spielen, im Gegensatz zu H-Brücken, die sich deutlich aus den IR-Spektren der Abb. 2 herauslesen lassen.

Da Nitrile gute H-Brückenakzeptoren sind, liegt Vb in Acetonitril völlig verbrückt vor, wie die einheitliche breite OH-Bande verrät. Die sperrigen t-Butylgruppen in Vc lassen jedoch nur eine teilweise Verbrückung zu; vorwiegend erscheint die Monomerenbande bei 2.75μ .

Im Gegensatz zum dipolaren Solvens⁵ darf man im apolaren Solvens Tetrachlor-kohlenstoff aus dem Grad der Verschiebung der H-Brückenbanden auf die relativen Bindungsenergien schließen.⁶ Das Ergebnis zeigt eindeutig, dass der Verbrückungsgrad für die Phenole Va, Vb und IVb etwa gleich ist, jedoch die Acceptorstärke für die H-Brücke in der Reihe



zunimmt. Nur die t-Butylgruppen in Vc vermögen die Brückenbildung weitgehend

⁴ F. Arndt und Mitarb., *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **59**, 447; 448 (1926).

⁵ A. Allerhand u.P. von R. Schleyer, *J. Amer. Chem. Soc.* **85**, 371 (1963); dort weitere Literatur.

⁶ Vergl. z.B. H. A. Staab, *Einführung in die theoretische organische Chemie*. Verlag Chemie, GmbH, Weinheim (1960).

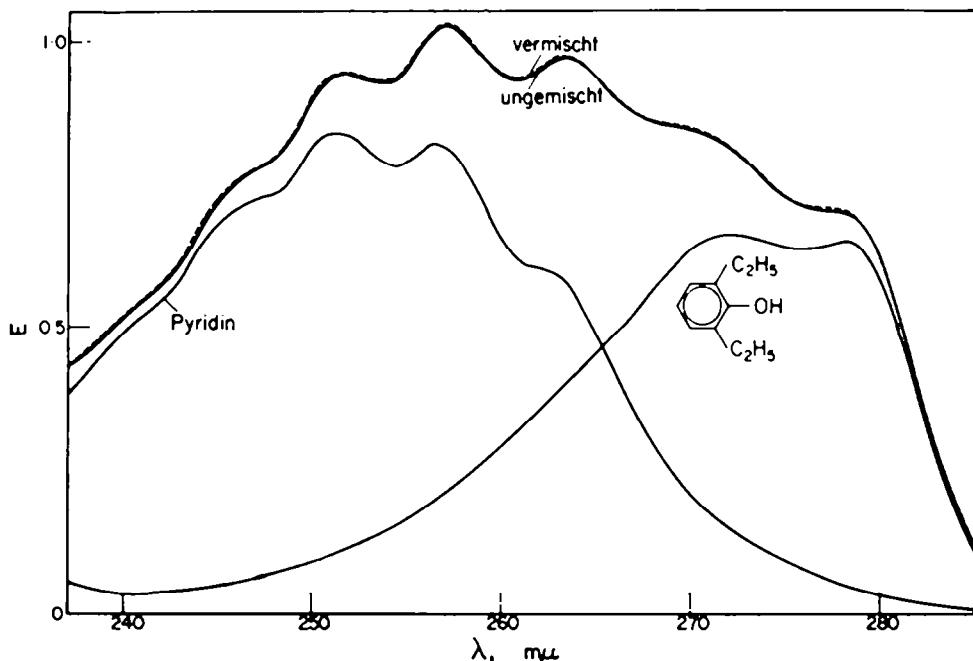
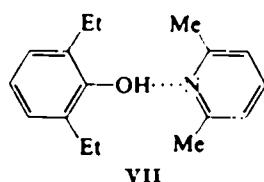


Abb. 1. Absorptionsspektren von Pyridin und 2,6-Diäthylphenol (getrennt; gemeinsam, jedoch getrennt; vermischt) in Acetonitril bei 20°.

Vor der Mischung: $c = 6 \cdot 10^{-4}$ Mol/l.;

nach der Mischung: $c = \frac{1}{2} \cdot 6 \cdot 10^{-4}$ Mol/l.

zu verhindern. Die gewinkelte Struktur der OH-Gruppe lässt also sogar in VII die höhere Basisität des 2,6-Lutidins⁷ zur Wirkung kommen.



(b) *Festlegung der Reaktionsbedingungen.* Obwohl überschüssiges "Phenol" und Pyridin die Farbstoffausbeuten nicht erhöhen, werden diese Komponenten in mindestens 20-fachem Überschuß eingesetzt. Abnahme der Azoquartärsalzkonzentration (I, II, III) und Zunahme der Farbstoffkonzentration (VI) erfolgen unter diesen Bedingungen nach (pseudo) 1. Ordnung. Die wahre Reaktionsordnung wird durch Konzentrationsänderung der Überschusskomponenten im Sinne der "systematic exploration"^{8,9} ermittelt.

Schwankungen der Messergebnisse infolge von Wasserspuren sind nicht zu befürchten, da selbst 0,1% Wasser in Acetonitril Reaktionsgeschwindigkeit und

⁷ A. Gero und J. J. Markham, *J. Org. Chem.* 16, 1835 (1952).

⁸ A. V. Harcourt und W. Esson, *J. Chem. Soc.* 20, 460 (1866).

⁹ A. Skrabal, *Homogenkinetik*, Verl. Th. Steinkopf, Dresden und Leipzig (1941).

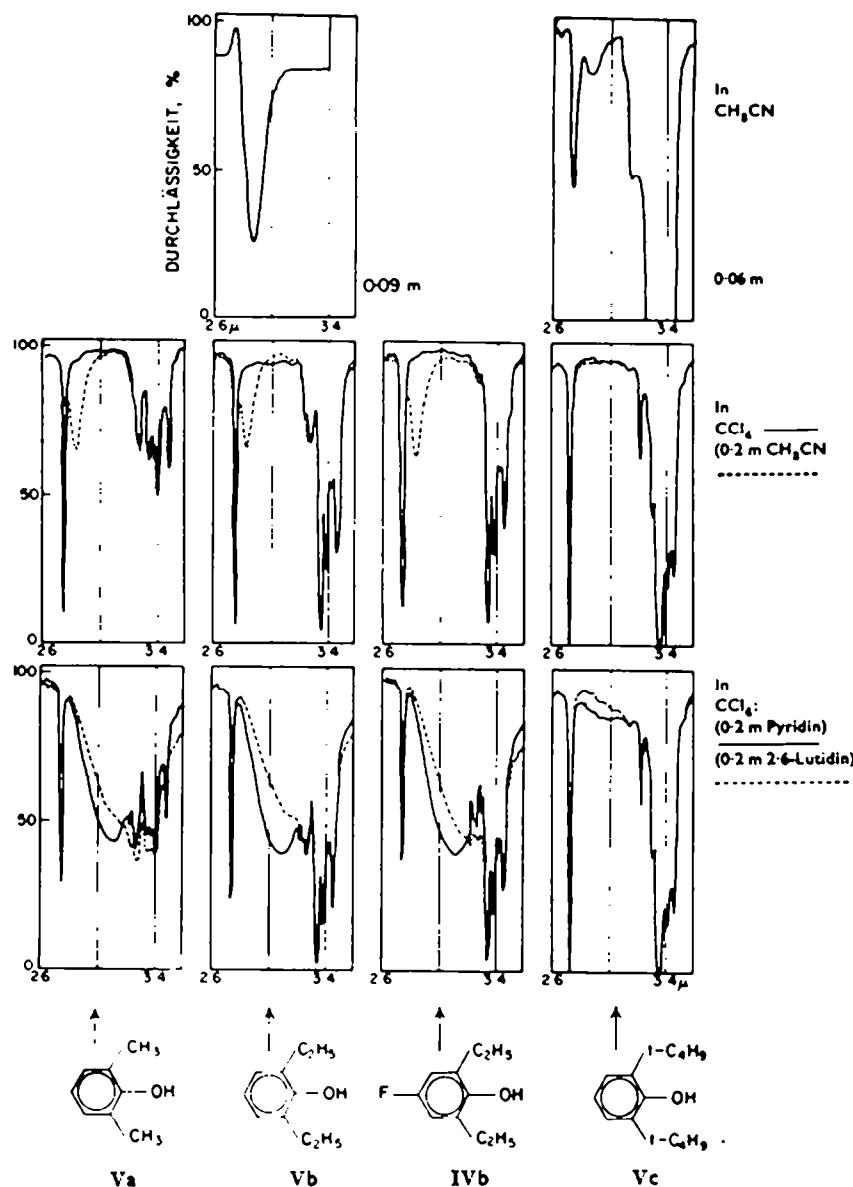


ABB. 2. IR-Spektren verschiedener *o,o'*-disubstituierter Phenole in Acetonitril und Tetrachlorkohlenstoff (bei CCl_4 0.1 Mol/l) teilweise bei Zugabe von Wasserstoffbrück-kenzeptoren. Schichtdicke 0.500 mm; Messung in Kompensation.

Ausbeute nicht beeinflussen. Desgleichen verändert überschüssiges Benzoylchlorid in Gegenwart von Pyridin die Extinktion der Farbstoffe auch nach Tagen nicht. Dieses Ergebnis ist wichtig, da als Reaktionsprodukt teilweise Acylierungsmittel (PhCOF , EtOCOF) auftreten. Schliesslich kann auf Grund der präparativen Erfahrung vorausgesetzt werden, dass die konkurrierenden Nebenreaktionen ausschliesslich mit Pyridin oder (und) Phenol erfolgen,¹ also ebenfalls nach pseudo 1.

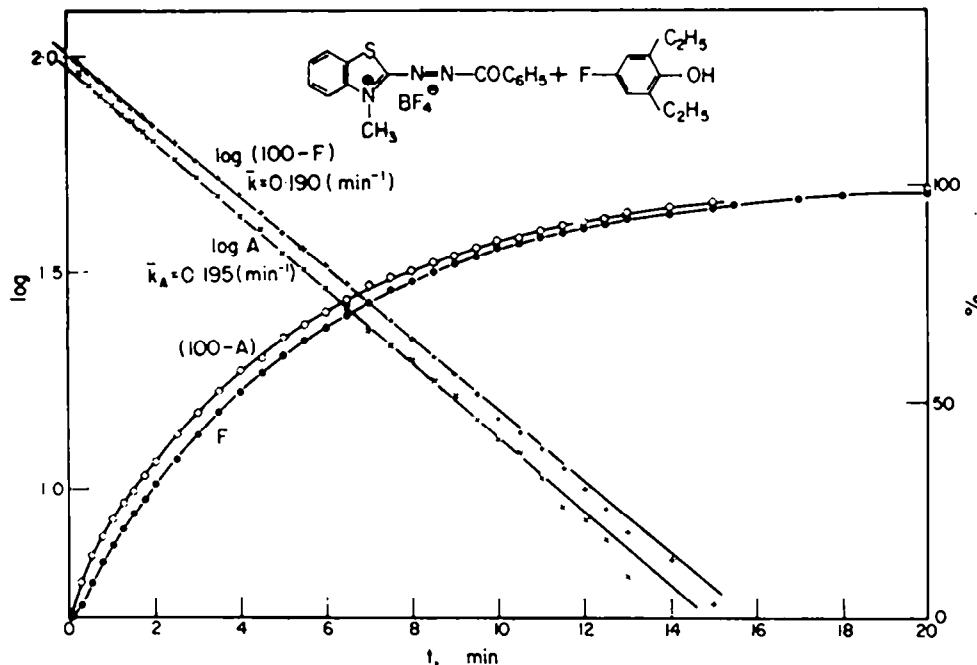


Abb. 3. Verlauf der Kupplung des Benzoylazoquartärsalzes I mit 2,6-Diäthyl-4-fluorophenol IVb und Pyridin (Vers. 18, Tab. 1 u. 12) in Acetonitril bei 20.0°.

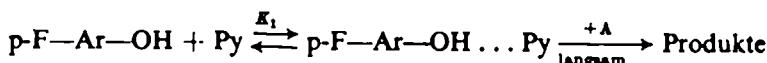
Ordnung verlaufen. Dadurch wird es möglich, mit den relativen Konzentrationen

$$100 \frac{c_A}{(c_A)_0} \equiv A \quad \text{und} \quad 100 \frac{c_F}{(c_F)_\infty} \equiv F \quad \begin{array}{l} A = \text{I, II oder III} \\ F = \text{VI} \end{array} \quad (\text{Gl.1})$$

zu rechnen. Durch diese Normierung werden die Geschwindigkeitskonstanten vom Ausmass der Nebenreaktionen gleicher Ordnung unabhängig.

3. Kinetik der Kupplungen mit 2,6-Diäthyl-4-fluorophenol (IVb)

(a) 2-Benzoylazo-3-methyl-benzthiazolium-tetrafluoroborat (I). In Abb. 3 sowie in allen folgenden Abbildungen ist jeweils die Zunahme des gebildeten Farbstoffs VI ($\equiv F$) sowie die Abnahme der betreffenden Azokomponente ($\equiv 100-A$) eingezeichnet; daneben erscheinen die zugehörigen logarithmischen Werte. Wie Abb. 3 lehrt, gehorchen beide Konzentrationsänderungen eindeutig dem Zeitgesetz 1. Ordnung. Eine nähere Diskussion setzt die Kenntnis der Reaktionsordnung des im Überschuss eingesetzten Pyridins und Phenols voraus. Nach Tab. 1 führt Konzentrationsverdoppelung dieser Komponenten nahezu zur Verdoppelung der Geschwindigkeitskonstante. Da also sowohl Pyridin als auch das Phenol IVb offenbar nach 1. Ordnung an der Reaktion teilnehmen und die Bildung eines H-Brückenkomplexes bereits nachgewiesen ist, dürfte eine allgemeine Basenkatalyse¹⁰ nach



¹⁰ A. A. Frost und R. G. Pearson, *Kinetik und Mechanismen homogener chemischer Reaktionen*, Verlag Chemie GmbH, Weinheim (1964).

TABELLE 1. VERSUCHE ZUR ERMITTLUNG DER REAKTIONSORDNUNG IN BEZUG AUF JEDEN EINZELNEN DER REAKTIONSPARTNER BEI DER UMSETZUNG VON BENZOYLATOQUARTÄRSALZ I MIT 2,6-DIÄTHYL-4-FLUORPHENOL IVb (p-F) UND PYRIDIN IN MeCN BEI 20-0°

Vers. Nr.	$(c_A)_0$ $\cdot 10^4$	$(c_{p-F})_0$ $\cdot 10^4$	$(c_{Py})_0$ $\cdot 10^4$	k^* (Min ⁻¹)	k_{rel}	Ausb.
(18 ₁)	2.51	53	53	0.154	1	79; 80%
(18 ₂)	2.59	53	106	0.271	1.76	77 %
(18 ₃)	2.59	53	212	0.529	3.44	80 %
(18 ₄)	2.50	106	53	0.290	1.88	68 %
(18 ₅)	2.56	212	53	0.494	3.21	59 %
(18 ₆)	2.56	58	58	0.190	1.23	76; 76%

* Ermittelt aus der Neigung der Geraden, die man beim Auftragen von $\log (100-F)$ gegen die Zeit t erhält.

vorliegen. In die Geschwindigkeitsgleichung 2 geht danach die praktisch konstante Konzentration an H-Brückenkomplex ein:

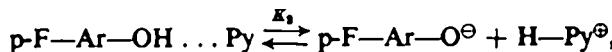
$$-\frac{dc_A}{dt} = \frac{\text{prop.}}{K_1} \cdot c_{(p-F-Ar-OH \dots Py)} \cdot c_A = K \cdot c_A \quad (\text{Gl.2})$$

Da laut IR-Befund die Assoziation nach

$$K_1 = \frac{c_{(p-F-Ar-OH \dots Py)}}{c_{p-F-Ar-OH} \cdot c_{Py}} \quad (\text{Gl.3})$$

bereits beträchtlich sein dürfte, verzweifacht sich die Konzentration an Assoziat nicht ganz, wenn die Konzentration einer Komponente verdoppelt wird. Eine genaue Verdoppelung der RGK pseudo 1. Ordnung (Tab. 1) ist daher auch nicht zu erwarten. Tab. 1 zeigt außerdem, daß der Phenolxydation durch das Azoquartärsalz I erhebliche Bedeutung zukommt. Es fällt nämlich die Endausbeute an VI mit steigender Phenolkonzentration, obwohl die Kupplungsgeschwindigkeit zunimmt. Dagegen beeinflusst wachsende Pyridinkonzentration die Farbstoffausbeute nicht.

Da im Laufe des Gesamtumsatzes ein Proton von Pyridin übernommen wird, muss geprüft werden, ob eine minimale Ionisation des H-Brückenkomplexes nach



die sich im Spektrum der Abb. 1 nicht bemerkbar macht, Voraussetzung für die Kupplung ist. Mit dieser Möglichkeit muss durchaus gerechnet werden, da Diazoiumsalze mit Phenolationen $\approx 10^4$ mal rascher kuppeln als mit Phenolen.¹¹ In einem solchen Falle müsste die Kupplung nach Gleichung 4

$$-\frac{dc_A}{dt} = k' \cdot c_{p-F-Ar-O^\ominus} \cdot c_A = k' \cdot K_2 \frac{c_{Py} \cdot c_{p-F-Ar-OH} \cdot c_A}{c_{Py} H^\oplus} \quad (\text{Gl.4})$$

verlaufen und demgemäß einem Massenwirkungseffekt unterliegen.¹² Ausserdem wäre wegen der Reaktion zweier entgegengesetzt geladener Teilchen ein negativer Salzeffekt zu erwarten.¹³ Tab. 2 zeigt, dass weder das in Acetonitril praktisch

¹¹ H. Zollinger, *Azo and Diazo-Chemistry*. Interscience, New York u. London (1961).

¹² E. S. Gould, *Mechanismus und Struktur in der organischen Chemie*. Verlag Chemie, GmbH, Weinheim (1962).

TABELLE 2. SALZEFFEKT UND MASSENWIRKUNGSEFFEKT IN MeCN BEI 20,0° (KONZ. IN Mol/l.)

Vers. Nr.	$(c_A) \cdot 10^4$	$c_{p-p} \cdot 10^4$	$c_{Py} \cdot 10^4$	$c_{Me_4NClO_4} \cdot 10^4$	$k^* \text{ (Min}^{-1}\text{)}$	Ausbeute an VI
(18 ₉)	2.72	53	53	—	0.155	78; 79%
(18 ₁₀)	2.71	53	53	53	0.156	77; 79%
(18 ₁₁)	2.69	53	53	106	0.162	76; 78%
(18 ₁₂)	2.62	53	53	318	0.155	78; 79%
				$c_{Py \cdot Me_4NClO_4}$		
(18 ₁₃)	2.64	54	54	54	0.132	81%
(18 ₁₄)	2.67	54	54	108	0.119	82%
(18 ₁₅)	2.67	54	54	216	0.117	81%

* vergl. Fussnote von Tab. 1.

quantitativ dissozierte Tetramethylammonium-perchlorat¹³ einen Salzeffekt noch Pyridin-hydroperchlorat einen Massenwirkungseffekt hervorruft. Eine reine Phenolat-kupplung würde verlangen, daß nach Tab. 2 gilt

$$k_{18_{13}} : k_{18_{14}} : k_{18_{15}} = 4 : 2 : 1.$$

Die Kupplung verläuft also *nicht* über das Phenolation. Für ein genaueres Bild des Kupplungsverlaufes sind außerdem die folgenden aus Abb. 3 zu entnehmenden Ergebnisse der Kinetik zu berücksichtigen:

(1) Die Abnahme an Azoquartärsalz A(=I) und die Zunahme an Farbstoff F(=VIb) folgt einem sehr ähnlichen, aber nicht identischen Kurvenverlauf.

(2) Die Gerade $\log A$ schneidet die Ordinate knapp *unterhalb* von 2.00. Das heisst, dass am Beginn der Reaktion kleine Mengen an I in einer unbekannten Nebenreaktion rasch verbraucht werden. Es ist zu betonen, dass ohne diesen Anfangseffekt die Kurven A und F in Abb. 3 noch dichter beieinander liegen würden. Wegen dieses praktisch gleichen Kurvenverlaufes stimmen die nach Gl.5 erhaltenen

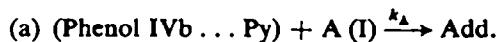
$$k_A = \frac{2.3}{(t_2 - t_1)} \log \frac{A_1}{A_2} \text{ bzw. } k = \frac{2.3}{(t_2 - t_1)} \log \frac{(100-F_1)}{(100-F_2)} \quad (\text{Gl.5})$$

mittleren Geschwindigkeitskonstanten

$$k_A = 0.195 \quad k = 0.190 \text{ Min}^{-1} \quad (\text{Zwischen 10 und 90% Umsatz.})$$

sehr gut überein. In den Tabellen 1 und 2 sind daher nur die optisch genauer bestimmbar Werte k eingesetzt worden.

(3) Die Farbstoffbildung setzt nach Abb. 3 verzögert ein. Demgemäß schneidet die Gerade $\log (100-F)$ die Ordinate knapp *oberhalb* 2.00. Zweifellos wird hier eine Induktionsperiode durchlaufen, die auf ein kurzlebiges Addukt schliessen lässt:



¹³ T. M. Lowry und W. T. John, *J. Chem. Soc.* 97, 2634 (1910).

Da in unserem Fall beide Schritte nach (pseudo) erster Ordnung verlaufen, erhält man nach Integration der entsprechenden Geschwindigkeitsausdrücke¹⁰ folgenden Zusammenhang zwischen c_F und t

$$\frac{100c_F}{(c_F)_\infty} = 100 + \frac{100}{(k_A - k_F)} (k_F e^{-k_A t} - k_A e^{-k_F t}) \quad (\text{Gl.6})$$

Auch wenn die erste Stufe merklich reversibel wäre, erhielte man eine Gleichung derselben Form.¹³ Es hätten dann nur die Konstanten eine andere Bedeutung. Bei genügend grossen Verhältnissen

$$\frac{k_F}{k_A}$$

wird nach einiger Zeit die zweite Exponentialfunktion gegenüber der ersten vernachlässigbar klein, Gl.6 entartet dann zu

$$\frac{100c_F}{(c_F)_\infty} = 100 + \frac{100k_F}{k_A - k_F} \cdot e^{-k_A t}. \quad (\text{Gl.7})$$

Dies ist aber nichts anderes als ein Reaktionsablauf nach erster Ordnung und die zugrundeliegende Geschwindigkeitskonstante ist k_A . (Gl.7) ist zu entnehmen, daß man beim Aufrägen von $\log \{100 - [100c_F/(c_F)_\infty]\}$ gegen t eine Gerade der Steigung $-(1/2 \cdot 303)k_A$ mit einem Ordinatenabschnitt bei $t = 0$ von $\log 100k_F/(k_F - k_A)$ erhält.

Aus dieser Beziehung lässt sich ein Anhaltspunkt über die Größenordnung der Farbstoffbildungskonstante k_F (Zerfallsgeschwindigkeit des Zwischenprodukts) gewinnen. Da das Verfahren ausserordentlich empfindlich ist (die in den folgenden Abschnitten verwendete Induktionszeitmethode ist wegen des besprochenen Anfangseffektes nicht anwendbar), wird eine Ausgleichsrechnung¹⁴ mit den Messwerten zwischen 1 und 9·5 Min. im Abstand von 0·5 Min. (zwischen 16·7 und 83·4% Farbstoffbildung) durchgeführt. Auf diesem Wege resultiert

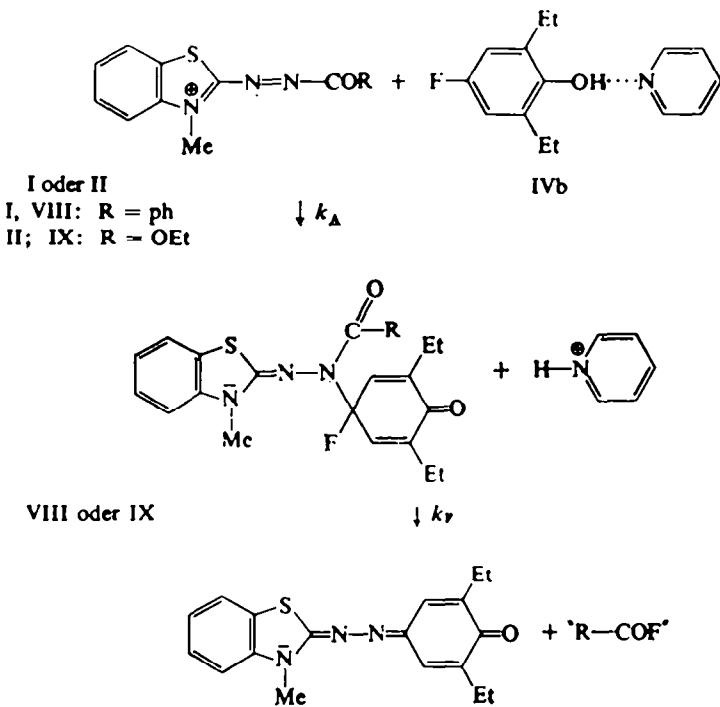
$$\log \frac{100k_F}{k_F - k_A} = 2 \cdot 0065 \quad \text{und} \quad \frac{k_A}{2 \cdot 3} = 0 \cdot 0825(\text{Min}^{-1})$$

Damit ist $k_A = 0 \cdot 190 \text{ Min}^{-1}$ und $k_F = 13 \text{ Min}^{-1}$. Nun überzeugen wir uns, dass der Übergang von (Gl.6) auf (Gl.7) nicht zu früh angesetzt wurde, indem wir mit diesen Werten (Gl.6) ausrechnen.

Bei $t = 0 \cdot 5 \text{ Min.}$ ergibt sich $k_F \cdot e^{-k_A t} = 11 \cdot 81$ und $k_A e^{-k_F t} = 0 \cdot 0003$. Man sieht, dass k_F gegenüber k_A so gross ist, dass es nur ganz am Anfang der Reaktion zu "sehen" und nur der Größenordnung nach zu bestimmen ist.

¹⁴ F. W. Küster, A. Thiel und K. Fischbeck, *Logarithmische Rechentafeln*. Walter de Gruyter, Berlin (1958).

Aus den bisher gewonnenen Daten lässt sich für $R = ph$ folgender Reaktionsablauf ableiten:



Wegen der Unsicherheit des Wertes für k_F (bei $R = ph$) bleibt es ungewiss, ob die Benzoylgruppe und Fluor intramolekular synchron oder unter Mithilfe der Lösungsgenossen Pyridin und (oder) des Phenols IVb eliminiert werden.

Es sei hinzugefügt, dass 2,6-Lutidin an Stelle von Pyridin die Adduktbildungskonstante um etwa den Faktor 8 erhöht (Tab. 3). In Übereinstimmung mit den

TABELLE 3. KUPPLUNG DES BENZOYLZOQUARTÄRSALZES I MIT 2,6-DIÄTHYL-4-FLUORPHENOL IVb UND 2,6-LUTIDIN BZW. PYRIDIN IN MeCN BEI 20,0° (KONZ. IN Mol/l.)

Vers. Nr.	$(c_A)_0$ $\cdot 10^4$	c_{p-F} $\cdot 10^4$	c_{Lat} $\cdot 10^4$	c_{Fy} $\cdot 10^4$	k_A Min $^{-1}$	Ausb. an VI
(18 ₁₀)	2.02	41	41	—	1.24	78; 78%
(18 ₁)	2.51	53	—	53	0.154	79; 80%

* Die Kurvenverläufe entsprechen Abb. 3.

IR-Spektren der Abb. 2 macht sich nicht die sterische Wirkung der beiden zum N-Atom nachbarständigen Methylgruppen bemerkbar, sondern die erhöhte Basizität des Lutidins.⁷

(b) 2-(*ω*-Carbäthoxy-azo)-3-methyl-benzthiazolium-tetrafluoroborat (II). Erwartungsgemäss ändert sich das Kupplungsverhalten gegenüber 2,6-Diäethyl-4-fluorphenol (IVb) nur wenig, wenn im Azoquartärsalz die Benzoyl- gegen die Carbäthoxygruppe ausgetauscht wird. Wie Tab. 4 zu entnehmen ist, tritt auch II mit dem Phenol-Pyridin-H-Brückenaddukt in Reaktion. Desgleichen wirkt das Azoquartärsalz II

TABELLE 4. KUPPLUNG DES AZOQUARTÄRSALZES II MIT VERSCHIEDENEN ÜBERSCHÜSSEN AN
2,6-DIÄTHYL-4-FLUORPHENOL IVb UND PYRIDIN IN ACETONITRIL BEI 20°

Vers. Nr.	$C_{\text{O}_\Delta} \cdot 10^4$	$C_{\text{O}_\text{P}-\text{P}} \cdot 10^4$	$C_{\text{O}_\text{P}} \cdot 10^4$	k_{A}^* Min^{-1}	t_{ind} (Min)	Add_{max} (%)	k_{B}^{\dagger} Min^{-1}	Ausb. VI(%)
(18 ₁₇)	2.49	50	50	0.095	2	7	1.3	83; 84
(18 ₁₈)	2.44	100	50	0.199	1.3	12.5	1.6	72; 74
(18 ₁₉)	2.52	200	50	0.331	0.85	13	2.4	60; 60
(18 ₂₀)	2.39	50	100	0.214	1.3	13.7	1.6	83; 84
(18 ₂₁)	2.49	50	200	0.338	0.85	15.5	2.2	83; 83
(18 ₂₂)	2.43	100	100	0.362	0.8	16	2.3	73; 74
(18 ₂₃)	2.70	53	53	0.115				80; 80
(18 ₂₄)	2.86	58	58	0.145				78; 80

* aus der Neigung der Geraden $\log A$ gegen t bestimmt.

† berechnet aus t_{ind} , Add_{max} und k .

in einer Konkurrenzreaktion (oxydierend¹) auf das Phenol IVb ein, denn die Endausbeute an Farbstoff VI sinkt wiederum mit steigender Phenolkonzentration (IVb) trotz erhöhter k_A - und k_F -Werte.

Aus Abb. 4 ist außerdem zu erschen, dass die Farbstoffbildung deutlich verzögert einsetzt, dem intermediären Addukt also eine grössere Lebensdauer zukommt. Gegenüber den Verhältnissen beim Azoquartärsalz I sinkt nämlich k_F auf $\frac{1}{18}$ ab, k_A dagegen nur auf $\frac{1}{2}$. (Vergl. Tab. 1, 18₈ und Tab. 4, 18₁₇.)

Der Unterschied der beiden Kurven (100-A) und F in Abb. 4 ist bereits so gross,

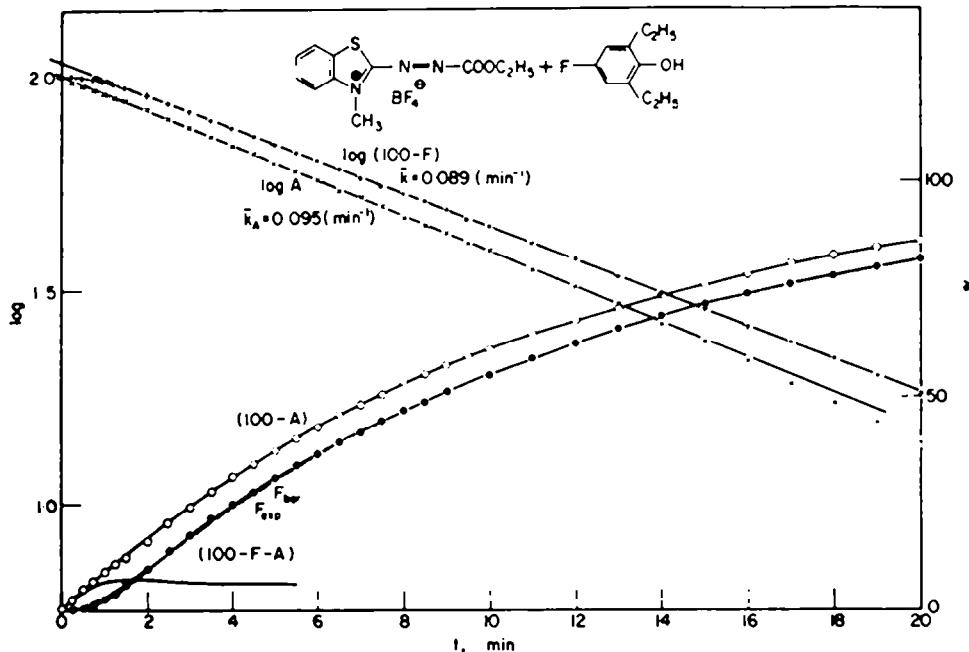


ABB. 4. Kupplung von II mit 2,6-Diäthyl-4-fluorphenol IVb und Pyridin (Vers. 18, Tab. 4 u. 13) in Acetonitril bei 20°.

dass die Differenzkurve (100-A-F) den Konzentrationsverlauf des Adduktes befriedigend wiedergibt. Nunmehr lässt sich der Zeitpunkt maximaler Konzentration an Addukt, die Induktionszeit¹⁰ nach Gl.8 ermitteln,

$$c_{\text{Add}} = c_{A_0} \frac{k_A}{k_F - k_A} (e^{-k_A t} - e^{-k_F t}) \quad (\text{Gl.8})$$

Für $(dc_{\text{Add}}/dt) = 0$ resultiert die Induktionszeit,¹⁰

$$t_{\text{ind}} = \frac{2 \cdot 3}{k_F - k_A} \log \frac{k_F}{k_A} \quad (\text{Gl.9})$$

die z.B. für Versuch 18₁₇ (Tab. 4) 2 Minuten beträgt. Mit den zu diesem Zeitpunkt vorliegenden Konzentrationen an A und F errechnet sich nach Gl.10 die Maximalkonzentration an Addukt.¹⁰

$$c_{\text{Add}_{\text{max}}} = c_{A_0} \left(\frac{k_F}{k_A} \right)^{(k_F/(k_A - k_F))} \quad \text{bzw.} \quad \frac{100 c_{\text{Add}_{\text{max}}}}{c_{A_0}} = 100 \left(\frac{k_F}{k_A} \right)^{(k_F/(k_A - k_F))} \quad (\text{Gl.10})$$

In unserem Beispiel beträgt sie $(100\text{-A-F})_{\text{max}} = 7\%$. Setzt man diese Werte, zusammen mit $k_A = 0.095 \text{ Min}^{-1}$ (aus Neigung der Kurve $\log A$) in die quadratische Gleichung 11 ein, so wird k_F zugänglich.¹⁵

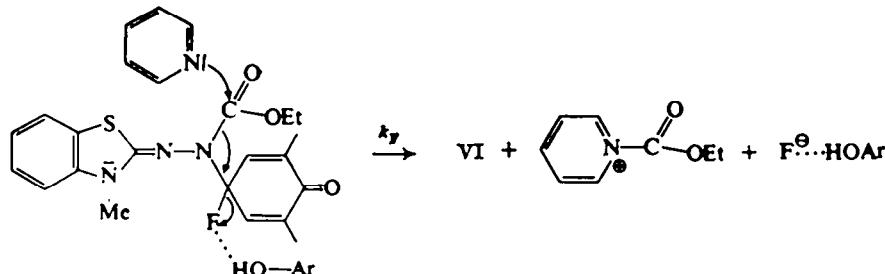
$$k_F^2 - k_F \left(k_A - \frac{2 \cdot 3}{t_{\text{ind}}} \log \frac{c_{\text{Add}_{\text{max}}}}{c_{A_0}} \right) - \frac{2 \cdot 3 k_A}{t_{\text{ind}}} \log \frac{c_{\text{Add}_{\text{max}}}}{c_{A_0}} = 0 \quad (\text{Gl.11})$$

Als Ergebnis erscheinen die Werte $k_F = 1.327$ und $0.095 (\text{Min}^{-1})$. Mit dem zweiten Wert ist Gl. 6 nicht definiert. (Auf diese Weise sind die k_F -Werte der Tab. 4 ermittelt.) Rechnet man Gl.6 mit $k_F = 1.3 (\text{Min}^{-1})$ durch, so zeigt sich, dass $k_A e^{-k_F t}$ gegenüber $k_F e^{-k_A t}$ erst nach ca. 5 Min. vernachlässigt werden kann. Nach dieser Zeit ist die Reaktion aber schon so weit fortgeschritten, dass eine Ausgleichsrechnung zur Bestimmung des Ordinatenabschnitts von $\log (100\text{-F})$ problematisch wird. In diesem Falle ist es zweckmässiger, ab 30% gebildeten Farbstoffes eine Gerade durch die Messpunkte $\log (100\text{-F})$ zu legen. Die Neigung liefert ein mittleres k_A , das etwa den Konzentrationsverhältnissen nach 60% Umsatz entspricht. Bei so ermitteltem und fest vorgegebenem Wert k_A (nach Abb. 4 $k = 0.089 \text{ Min}^{-1}$) wird k_F solange variiert, bis Gl.6 die experimentelle Kurve F möglichst genau wiedergibt. Die Kombination $k_A = 0.089$ und $k_F = 1.08 (\text{Min}^{-1})$ zeigt eine gute Übereinstimmung mit den experimentellen Werten (Abb. 4 und Tab. 4, Vers. 18₁₇). Die systematischen Abweichungen dürften darauf beruhen, dass die "Konstante" k_A infolge des Verbrauchs an Reagens im Laufe der Reaktion kleiner wird.

Alle experimentellen Daten sprechen demnach für ein gleichartiges Kupplungsverhalten der Azoquartärsalze I und II entsprechend der auf S. 10 formulierten

¹⁰ Dieses Verfahren ist zwar nicht ganz korrekt, weil das experimentelle k_A eine mittlere "Konstante" ist, welche bei den Konzentrationsverhältnissen nach etwa 50% Umsatz gilt, jedoch ändert sich die Geschwindigkeit zwischen 0 und 50% Umsatz nicht sehr stark (bei 18₁₇ um etwa 5%). Das wirkt sich auf die Rechnung erst in der dritten Dezimale aus. Stärker wirken sich exp. Fehler aus, welche die Lage des Maximums der Kurve (100-A-F) beeinflussen. Das Verfahren ist daher nur anwendbar, wenn keine Anfangseffekte vorliegen, d.h. dass die experimentelle Kurve $\log A$ der Abb. 4 (und später 5) ist Ordinate genau bei 2.00 schneiden muss.

Zweistufenreaktion. Die Werte k_F der Tab. 4 zeigen einen deutlichen Anstieg mit der Phenol- und Pyridinkonzentration. Diese beiden, im Überschuß vorliegenden Reaktionspartner wirken also wenigstens teilweise bei der Zersetzung des Adduktes IX mit, wobei ihre Hilfestellung im Sinne von X plausibel erscheint.



(c) 2-(ω -Benzolsulfonylazo)-3-methyl-benzthiazolium-tetrafluoroborat (III). Der Ersatz der Benzoyl- bzw. Carbäthoxygruppe durch den Benzolsulfonylrest sollte das reaktive Verhalten der Azoquartärsalze erheblich verändern. Tatsächlich kuppelt das im Vergleich zu I und II stärker elektrophile Quartärsalz III mit 2,6-Diäthyl-4-fluorophenol (IVb) wesentlich rascher, wie aus Abb. 5 und Tab. 5 hervorgeht. Gleichzeitig ist die Zweistufenreaktion noch deutlicher ausgeprägt, da nunmehr k_A und k_F von derselben Größenordnung sind, sodass sich das Addukt intermediär auf 34–53% anreichert (Tab. 5). Hier ist auch die theoretische Forderung erfüllt, dass

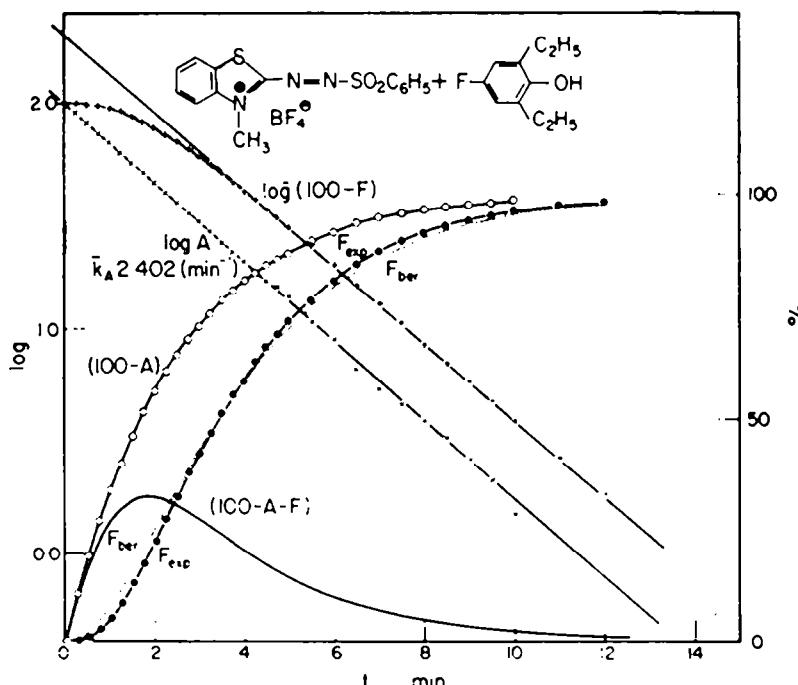


ABB. 5. Kupplung von III mit 2,6-Diäthyl-4-fluorophenol IVb und Pyridin in Acetonitril bei 20.0° (Vers. 18₁₁, Tab. 5 u. 14).

TABELLE 5. KUPPLUNG DES AZOSULFONS III MIT VERSCHIEDENEN ÜBERSCHÜSSEN AN 2,6-DIÄTHYL-4-FLUORPHENOL UND PYRIDIN IN ACETONITRIL BEI 20°

Vers. Nr.	$C_{\text{OA}} \cdot 10^4$	$C_{\text{Op-F}} \cdot 10^4$	$C_{\text{OpY}} \cdot 10^4$	k_A^{\bullet} (Min $^{-1}$)	t_{Ind} (Min)	Add_{max} (%)	k_{OpY}^{\dagger} (Min $^{-1}$)	Ausb. (%)
(18 ₂₈)	2.75	58	58	0.402	1.85	34	0.58	68; 69
(18 ₂₉)	1.99	47	47	0.296	2.2	36.6	0.46	61; 61
(18 ₃₇)	2.25	50	50	0.305	—	—	—	60; 64
(18 ₃₈)	2.22	100	50	0.604	1.6	42.3	0.54	66; 67
(18 ₃₉)	2.24	200	50	1.103	1.15	51.8	0.57	69; 70
(18 ₃₀)	2.20	50	100	0.626	1.6	45.0	0.50	65; 67
(18 ₃₁)	2.22	50	200	1.103	1.1	53.0	0.58	71; 72

- aus der Neigung $\log A$ gegen t

† berechnet aus E_{A} , μ_{A} und $(100-A-E)_{\text{max}}$

das Maximum der Zwischenstoffkurve "(100-A-F)" und der Wendepunkt der Kurve "F" zum gleichen Zeitpunkt durchlaufen werden.¹⁰

k_p lässt sich wiederum über Gl.11 gewinnen. Z.B. werden für Vers. 18₂₄ folgende experimentelle Werte in Gl.11 eingesetzt:

$k_A = 0.402$ (Aus der Neigung der Geraden $\log A$ oder Gl.5)

$$t_{\text{Ind}} = 1.85 \text{ Min}^{-1}$$

$$C_{Add_{max}} = (100 - F - A)_{max} = 34\%$$

Gl.11 liefert $k_F = 0.582$ bzw. 0.402 Min^{-1} . Mit dem zweiten Wert ist Gl.11 nicht definiert.

Da die Lage des Maximums der Kurve "(100-A-F)" experimentell nicht sehr genau bestimmbar ist, aber in die Rechnung empfindlich eingeht, ist das berechnete k_p nicht sehr genau. Durch empirische Anpassung erhält man (ohne Variation von k_A) nach Gl.6 mit der Kombination

$$k_s = 0.402 \quad k_n = 0.620 \text{ (Min}^{-1}\text{)}$$

eine Kurve, die, wie Abb. 5 zeigt, dem experimentellen Verlauf befriedigend folgt.

Die Werte der Tab. 5 zeigen, dass im Gegensatz zu den Ergebnissen in Tab. 3 und 4 die Farbstoffausbeuten mit wachender "Phenol"-Konzentration schwach steigen. Vermutlich bewirkt der gegenüber den Quartärsalzen I und II um den Faktor 2-3 grössere k_A -Wert, dass die nicht zum Addukt führende Konkurrenzreaktion mit dem Phenol IVb durch k_A überspielt wird. Laut Tab. 5 reagiert das Quartärsalz III erwartungsgemäß mit dem Pyridin-"Phenol"-Komplex. Die Zerfallsgeschwindigkeit des gebildeten Adduktes XI wird jedoch kaum von überschüssigem Pyridin und Phenol beeinflusst. Es ist deshalb anzunehmen, dass XI

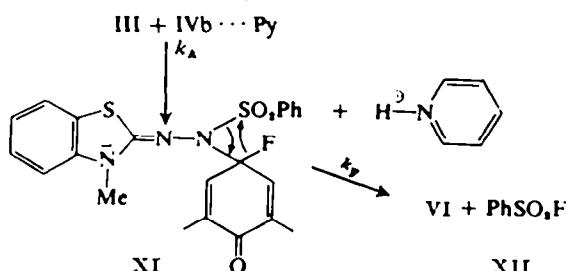


TABELLE 6. KUPPLUNG VON III MIT VERSCHIEDENEN ÜBERSCHÜSSEN AN 2,6-DIÄTHYLPHENOL UND PYRIDIN IN ACETONITRIL BEI 20-0°; (18₂₂) BEI 25-0°

Vers. Nr.	(c _A) ₀ · 10 ⁴	(c _{pH}) ₀ · 10 ⁴	(c _{PY}) ₀ · 10 ⁴	k _A (Min ⁻¹)	k _{PY} · 10 ⁻⁸ (Min ⁻¹)	Ausb. (%)
(18 ₂₂)	2.36	56	56	0.43	1.86	78; 78
(18 ₂₂)	2.47	54	53	0.40	1.93	80; 79
(18 ₂₂)	2.39	108	53	0.74		84
(18 ₂₂)	2.45	216	53	1.36	1.96	90; 89
(18 ₂₂)	2.39	54	106	0.76		80
(18 ₂₂)	2.38	54	159	1.13	1.92	83; 80
(18 ₂₂)	2.55	53	53	0.41	3.8	79; 80

vorwiegend intramolekular thermisch zerfällt, wobei neben dem Farbstoff VI zunächst Benzolsulfonylfluorid (XII) auftreten müßte.

(4) *Kinetik der Kupplung von 2-(*ω*-Benzolsulfonyl-azo)3-methyl-benzthiazolium-tetrafluoroborat (III) mit 2,6-Diäthylphenol (Vb)*

(a) *Nachweis zweier Folge- und einer Nebenreaktion.* Wie schon eingangs betont, ermöglicht die Tatsache, dass aus III der Sulfonylrest auch als Sulfination eliminiert werden kann, eine glatte präparative Kupplung mit *p*-H-Phenolen, deren H-Atom nucleofug, d.h. als Proton abgestoßen wird.¹ Auch bei den kinetischen Messungen werden bequem 80–90 % Farbstoff VI gebildet, wie Tab. 6 und Abb. 6 zeigen. Jedoch nimmt diese Zweistufenreaktion einen völlig anderen Verlauf.

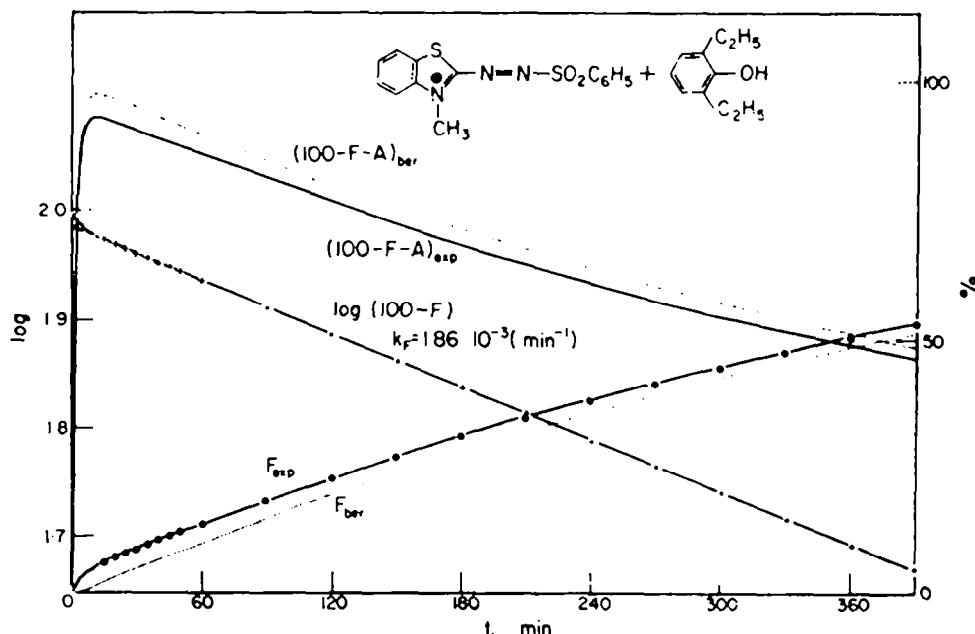


ABB. 6. Verlauf der Kupplung des Azosulfons III mit 2,6-Diäthylphenol Vb und Pyridin in Acetonitril bei 20-0° (18₂₂), Tab. 6 u. 15.

Bereits nach 10–15 Minuten ist das Azoquartärsalz III völlig verbraucht. Es entsteht ein recht stabiles Addukt, aus dessen Zerfall erst nach 360 Minuten 50% Farbstoff VI freigesetzt werden. Diesmal übertrifft also k_A den Wert von k_F erheblich, d.h. um den Faktor ≈ 200 .

Die Neigung der Geraden $\log A$ in Abb. 7 liefert $k_A = 0.43 \text{ Min}^{-1}$, die der Geraden $\log (100-F)$ $k_F = 1.86 \cdot 10^{-3} \text{ Min}^{-1}$. k_F entspricht hier—in Gegensatz

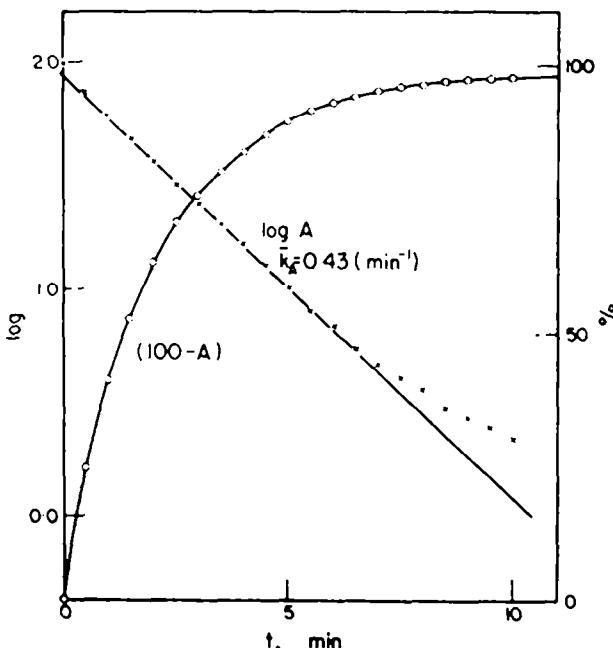


Abb. 7. Ausschnitt aus Abb. 6.

zum Wert k der Abb. 3—tatsächlich der RGK für die Farbstoffbildung.

Setzt man diese experimentellen Werte in Gl.6 bzw. Gl.8 ein, die rasch zu den Gleichungen 12 bzw. 13 entarten, so resultieren die in Abb. 6 eingezeichneten Werte.

$$F = \frac{100c_F}{c_{F_\infty}} = 100 - \frac{100k_A}{k_A - k_F} e^{-k_F t} \quad (\text{Gl.12})$$

$$(100-A-F) = \frac{100c_{\text{Add}}}{(c_A)_0} = - \frac{100k_A}{k_F - k_A} \cdot e^{-k_F t} \quad (\text{Gl.13})$$

Diese weichen von den Messwerten signifikant nach oben bzw. unten ab. Die Ursache dafür liegt in der ungewöhnlich raschen Farbstoffbildung während der ersten Minuten, die statt der zufordernden Induktionsperiode beobachtet wird. Dementsprechend schneidet die extrapolierte Gerade $\log (100-F)$ die Ordinate deutlich unterhalb 2.00.

Es muss also Farbstoff auf einem zusätzlichen Weg entstehen, der allerdings nur beschritten wird, solange noch unverbrauchtes Azoquartärsalz III vorliegt. Tatsächlich lässt sich zeigen, dass eine Oxydation des kinetisch wirksamen Adduktes durch III erfolgt (vergl. S.20).

Aus der Differenz $(\text{Add})_{\text{max,ber}} - (\text{Add})_{\text{max,exp}}$ lässt sich der Anteil an oxydativ erzeugtem Farbstoff VI zu $97.7 - 93.2 = 4.5\%$ abschätzen. Da ausserdem bis zu

diesem Zeitpunkt etwa 1% VI unter Abspaltung von Benzolsulfonat entsteht, das sich sofort an das Azoquartärsalz III addiert, gehen also etwa 5.5% III durch Reaktionen verloren, die nicht nach (pseudo) 1. Ordnung verlaufen. Da diese Nebenwege relativ unbedeutend sind und sich über den ganzen Reaktionsbereich des Azoquartärsalzes III erstrecken, stellen die Werte k_A trotzdem eine ausreichende Näherung dar.

Erwartungsgemäß wird die oxydative Farbstoffbildung gehemmt, wenn durch größeren Phenol- und (oder) Pyridinüberschuß die Adduktbildung beschleunigt wird. Abb. 8 zeigt ein typisches Beispiel.

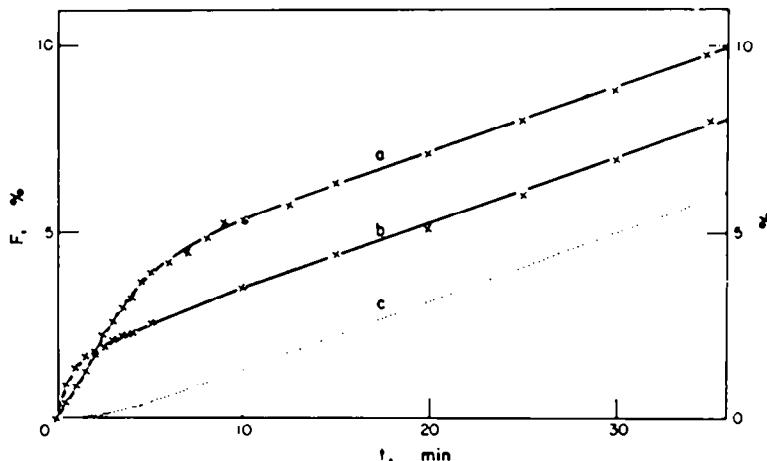
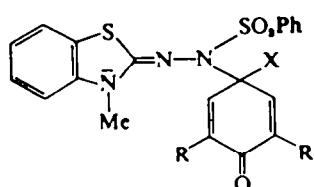


Abb. 8. Zurückdrängung des Oxydationsmechanismus bei der Kupplung des Azosulfons III mit 2,6-Diäthylphenol Vb (p-H) in Acetonitril bei 20.0° (Anfangsverlauf der Farbstoffbildungskurven) (Konz. in 10^{-4} Mol/l.).*

- (a) $(c_A)_0 = 2.47$; $(c_{p-H})_0 = 54$; $(c_{p-H})_0 = 53$; $k_A = 0.40 \text{ (Min}^{-1})$ (18₁₁), Tab. 6
- (b) $(c_A)_0 = 2.45$; $(c_{p-H})_0 = 216$; $(c_{p-H})_0 = 53$; $k_A = 1.36 \text{ (Min}^{-1})$ (18₁₁), Tab. 6
- (c) nach Gl. 6 berechnete Kurve:
 $k_A = 0.43$; $k_p = 1.86 \cdot 10^{-3} \text{ (Min}^{-1})$ nach (18₁₁), Tab. 6 u. 15

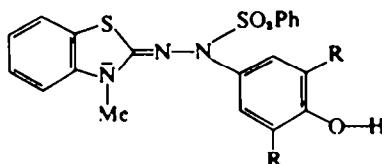
(b) *Struktur und Reaktionen des Zwischenstoffs.* Aus den kinetischen Ergebnissen der Abb. 6 und den entsprechenden Messungen bei 25° (Tab. 6) lässt sich abschätzen, dass der Zwischenstoff bei 0° innerhalb 30 Minuten isolierbar sein sollte. Unter ähnlichen Bedingungen war aus dem Azoquartärsalz III und 2,6-Di-t-butyl-4-methylphenol ein farbloses Addukt isoliert worden, dem auf Grund der Analyse seines stabilen Hydroperchlorates sowie der UV- und IR-Daten Struktur XIIIa (R = CH₃) zukommt.



XIIIa X = Me

XIIIb X = H

R = t-Bu



XIVa R = Me

XIVb R = Et

XIVc R = t-Bu

Tatsächlich fallen unter sorgfältig einzuhaltenden Bedingungen mit III und 2,6-Diäthyl- bzw. 2,6-Di-t-butylphenol (Vb bzw. Vc) in Acetonitril Addukte entsprechender Zusammensetzung an. Das analoge Addukt mit 2,6-Dimethylphenol hingegen ist wegen seiner besseren Löslichkeit nur aus benzolischer Suspension zu gewinnen. Die Addukte sind bei Raumtemperatur ziemlich stabil und bilden reversibel ein Hydroniumchlorat. Nach Ausweis von Tab. 7 reagiert das Addukt aus III und Vb mit der gleichen Geschwindigkeitskonstanten zum Farbstoff VIb wie in Tab. 6. Es ist also der kinetisch wirksame Zwischenstoff isoliert worden.

TABELLE 7* BILDUNG DES FARBSTOFFS VIb AUS DEM ADDUKT XIVb
(k_p — GESCHW. KONSTANTE; KONZ. IN Mol/l.)

Vers. Nr.	LM	T°	$(c_{Add})_0 \cdot 10^4$	$(c_{p_0})_0 \cdot 10^4$	k_p (Min ⁻¹)	E° (kcal/Mol)
(23 ₁)	MeCN	20-0°	2.00	2700	$1.98 \cdot 10^{-8}$	
(23 ₁)	MeCN	20-0°	2.04	370	$1.98 \cdot 10^{-8}$	
(23 ₁)	MeCN	20-0°	1.94	700	$1.95 \cdot 10^{-8}$	
						22.5
(23 ₂)	MeCN	25-0°	1.81	1500	$3.70 \cdot 10^{-8}$	
(23 ₂)	MeCN	25-0°	2.02	1050	$3.70 \cdot 10^{-8}$	
(23 ₂)	MeCN	25-0°	1.97	1200	$3.68 \cdot 10^{-8}$	
(23 ₂)	MeCN	25-0°	2.10	850	$3.71 \cdot 10^{-8}$	
(23 ₂)	Pyridin	20-0°	2.07		$0.845 \cdot 10^{-8}$	
(23 ₂)	Pyridin	25-0°	1.89		$1.60 \cdot 10^{-8}$	22
(23 ₁₀)	Pyridin	30-0°	2.14		$2.94 \cdot 10^{-8}$	
(23 ₁₁)	MeOH	20-0°	1.98	1300	0.0729	
(23 ₁₂)	MeOH	20-0°	1.95	650	0.0723	
(23 ₁₃)	MeOH	25-0°	1.96	1400	0.132	20
(23 ₁₄)	MeOH	25-0°	2.13	1050	0.127	

* Weitere Werte für k_p in Tab. 6.

† Erschlossen aus $(c_p)_0$ (vergl. Versuchsbeschreibung)

In Analogie zu XIIIa sollte den drei Addukten die Struktur XIVb zukommen. Das ist nicht der Fall. An Stelle der typischen Chinolbanden bei 1661, 1642 und 1618 cm⁻¹ (KBr) treten bei 3510-3660 cm⁻¹ (KBr, Nujol) scharfe OH-Banden auf, die sich mit D₂O rasch und reversibel in kräftige OD-Banden bei 2600 cm⁻¹ verschieben lassen. (Abb. 9)

Damit verbleibt als plausible Struktur XIV, a, b bzw. c. Da sich außerdem unter besonderen Bedingungen an den Farbstoff VIb freie Benzolsulfinsäure zu einem Addukt anlagern lässt, das mit dem aus III + Vb erhaltenen identisch ist, besteht an der Struktur XIV kein Zweifel mehr. Die reversible Salzbildung der Addukte ist damit als Protonierung der "Amidin"-Gruppierung in XIV zu verstehen.

Bei der Adduktstruktur XIVb ist mit Rückreaktion zu rechnen, da aus XIIIa und z.B. 2,6-Diäthylphenol (Vb) der Farbstoff VIb entsteht. Dagegen reagieren die Addukte XIVb bzw. XIVc in Gegenwart eines 20 fachen Überschusses an Vc bzw. Vb ausschließlich zum "richtigen" Farbstoff (VIb bzw. VIc) obwohl als Quartärsalz III mit dem Gemisch der beiden Phenole Vb und Vc zu einem Gemisch der Farbstoffe VIb und VIc kuppelt.

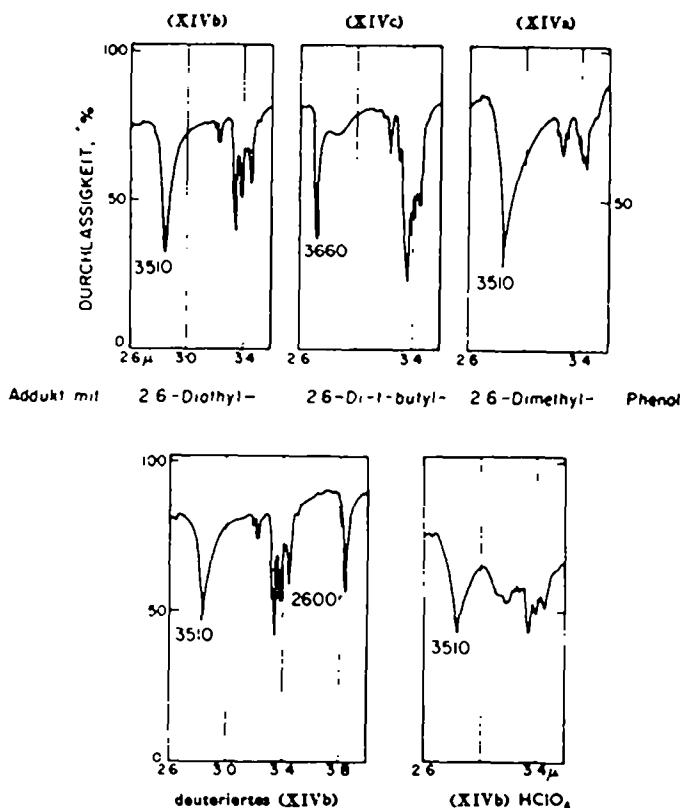


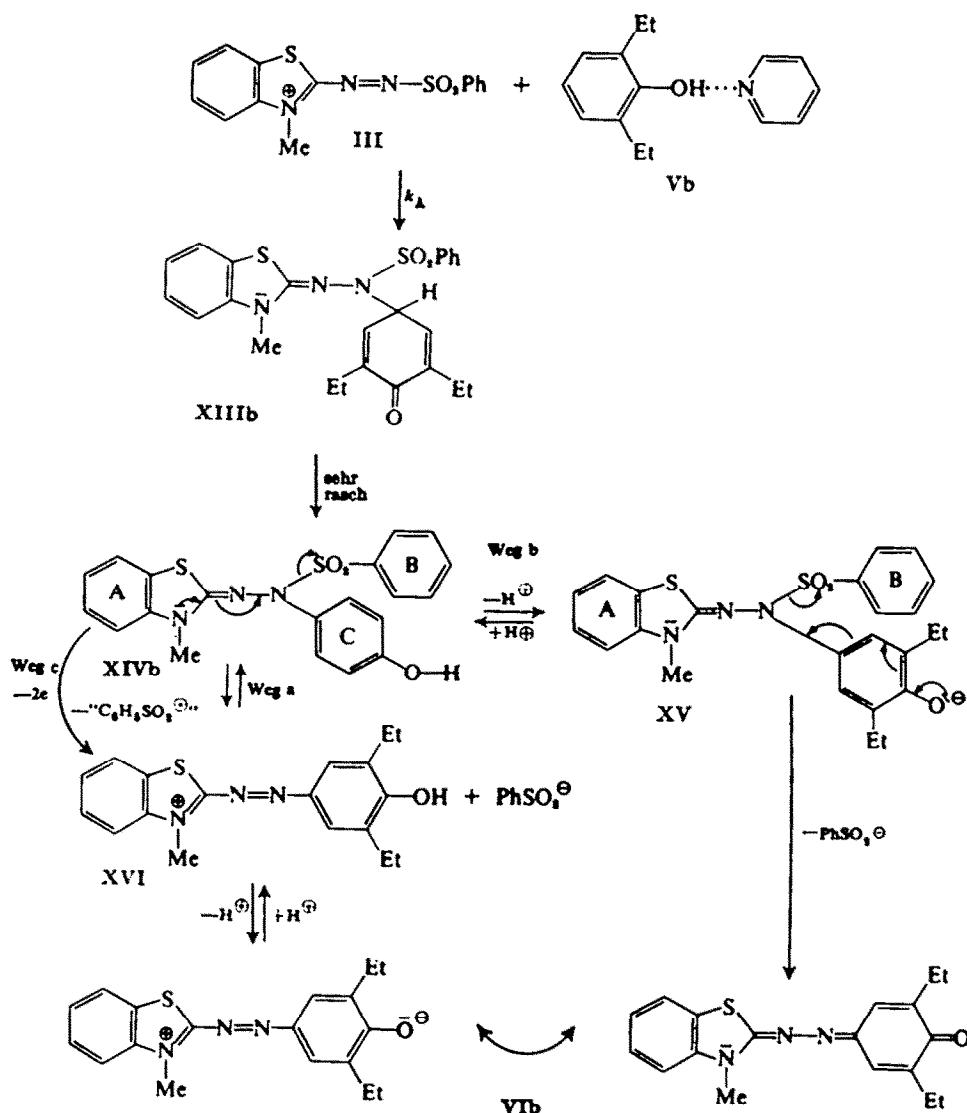
ABB. 9. IR-Spektren der Addukte XIVa, b und c in KBr.

Die Reaktion des Azoquartärsalzes III mit einem p-H-Phenol muß zweifellos zunächst zu einem Addukt vom Typ XIII führen, das sich aber außerordentlich rasch zu XIV umlagert. Dieser Zwischenstoff verhält sich recht ungewöhnlich: Er kann auf drei verschiedenen Wegen den Farbstoff VI freisetzen, wie das Reaktionsschema auf S.22 zeigt.

(c) *Chemismus der Kupplung.* Aus den bisher behandelten Ergebnissen lässt sich folgendes Bild für den Kupplungsverlauf ableiten: Das Azoquartärsalz III reagiert mit pyridinverbrücktem 2,6-Diäthylphenol (vergl. Tab. 6) zu dem Addukt XIIIb, das sich augenblicklich zu XIVb umlagert. Obwohl in XIVb die phenolische Struktur von Vb erhalten ist, bildet sich der Farbstoff VIb aus XIVb ohne Pyridin- (und Phenol-) Katalyse, wie Tab. 6 und 7 lehren. In Pyridin als Solvens reagiert XIVb sogar langsamer als in Acetonitril (Tab. 7). Die Ursache für dieses scheinbar paradoxe Verhalten ist darin zu suchen, dass von den drei am Hydrazino-N-Atom haftenden Gruppen A, B und C nur jeweils zwei in einer Ebene liegen können und dem Addukt XIVb mehrere Zerfallswege offenstehen:

Weg a. Hier entsteht zunächst rein thermisch das Farbstoff-Kation XVI¹ und das Benzolsulfination. Dafür sprechen außer dem fehlenden Pyridineinfluss folgende Befunde:

(1) Beim Wechsel der Phenolsubstituenten von Methyl über Äthyl nach t-Butyl sinkt k_T nur um den Faktor 1.6. (Vergl. Tab. 7, 8, 9 und Abb. 12.)



(2) Beim Übergang von Acetonitril auf Methanol als Solvens steigt k_F um den Faktor ≈ 40 .

(3) Die Aktivierungsentropien von etwa -1 bis -7 (cal/Mol.Grad) sprechen gegen eine Mehrzentrenreaktion.¹⁰ Eine genauere Diskussion ist wegen der großen Fehlerbreite nicht möglich.¹¹

(4) Die reversible Ionisation ähnlicher Addukte (Me statt OH) ist erwiesen.¹² Da der Farbstoff **Vb** nur schwach basisch ist, wird **XVI** in Gegenwart von

¹⁰ L. L. Schaleger und F. A. Long in V. Gold, *Advances in Physical Organic Chemistry* Vol. I. Academic Press, London and New York (1963).

¹¹ W. Kniess, Dissertation Marburg (1963).

TABELLE 8. BILDUNG VON FARBSTOFF VIa AUS ADDUKT XIVa

Vers. Nr.	LM	T°	(c _{Add}) ₀ · 10 ⁴	(c _{PY}) ₀ · 10 ⁴	k _p (Min ⁻¹)	E ^a (kcal/Mol)
(23 ₁₀)	CH ₃ CN	20·0°	1·84	3800	2·35 · 10 ⁻⁸	
(23 ₁₁)	CH ₃ CN	25·0°	1·93	1350	4·60 · 10 ⁻⁸	23
(23 ₁₂)	CH ₃ CN	25·0°	2·06	500	4·52 · 10 ⁻⁸	

* Erschlossen aus (c_{PY})_∞ (vergl. Versuchsbeschreibung)

TABELLE 9. BILDUNG VON FARBSTOFF VIc AUS ADDUKT XIVc

Vers. Nr.	LM	T°	(c _{Add}) ₀ · 10 ⁴	(c _{PY}) ₀ · 10 ⁴	k _p (Min ⁻¹)	E ^a (kcal/Mol)
(23 ₁₃)	MeCN	20·0°	2·79	150	1·45 · 10 ⁻⁸	
(23 ₁₄)	MeCN	20·0°	1·68	1400	1·48 · 10 ⁻⁸	
(23 ₁₅)	MeCN	20·0°	2·02	1250	1·48 · 10 ⁻⁸	24
(23 ₁₆)	MeCN	25·0°	1·96	1100	2·95 · 10 ⁻⁸	
(23 ₁₇)	MeCN	25·0°	2·08	700	2·85 · 10 ⁻⁸	

* Erschlossen aus (c_{PY})_∞ (vergl. Versuchsbeschreibung)

Pyridin sofort deprotoniert. Unter diesen Bedingungen tritt daher die Rückreaktion VIb → XIV → XIIIb, die mit freier überschüssiger Benzolsulfinsäure erzwungen werden kann (s.o.), nicht auf.

Weg b. Während nach Weg a der Benzthiazolinring als Elektronendonator an der Ablösung des Benzolsulfinations mitwirkt, übernimmt der phenolische Rest diese Rolle, wenn starke Basen das Phenolation freisetzen. Im Anion XV stellen sich offenbar die Ringe B und C koplanar ein. Die Beschleunigung der Farbstoffbildung um den Faktor 15 bzw. 650 ist erheblich. (Tab. 10).

TABELLE 10. BASENKATALYSE BEI DER REAKTION DES ADDUKTS XIVb ZU FARBSTOFF VIb BEI 20·0°

Vers. Nr.	LM	(c _{PY}) · 10 ⁴	Base	(c _{Base}) ₀ · 10 ⁴	(c _{Add}) ₀ · 10 ⁴	k (Min ⁻¹)
(25 ₁)	MeOH	450	MeONa	50	2·04	1·06
(25 ₂)	MeOH	500	MeONa	50	2·55	1·1
(25 ₃)	Pyridin		Phthalimid-Na	42	1·92	0·54

* Erschlossen aus (c_{PY})_∞ (vergl. Versuchsbeschreibung)

Weg c. Aufgrund der lt. Abb. 6 und 8 fehlenden Induktionsperiode muss der Zwischenstoff XIVb, wie bereits diskutiert, auch oxydativ zum Farbstoff VIb abreagieren können. Das ist tatsächlich der Fall. Zahlreiche anorganische und organische Oxydationsmittel sind aktiv, vor allem auch die Azoquartärsalze I bis III, wie Abb. 10 zeigt. Obwohl die Zersetzung der Reaktionspartner eine quantitative Auswertung verhindert, ist damit der in Abb. 6 und 8 sichtbare Anfangseffekt geklärt. Der Angriffsort der Oxydationsmittel ist nicht geklärt. Eine plausible

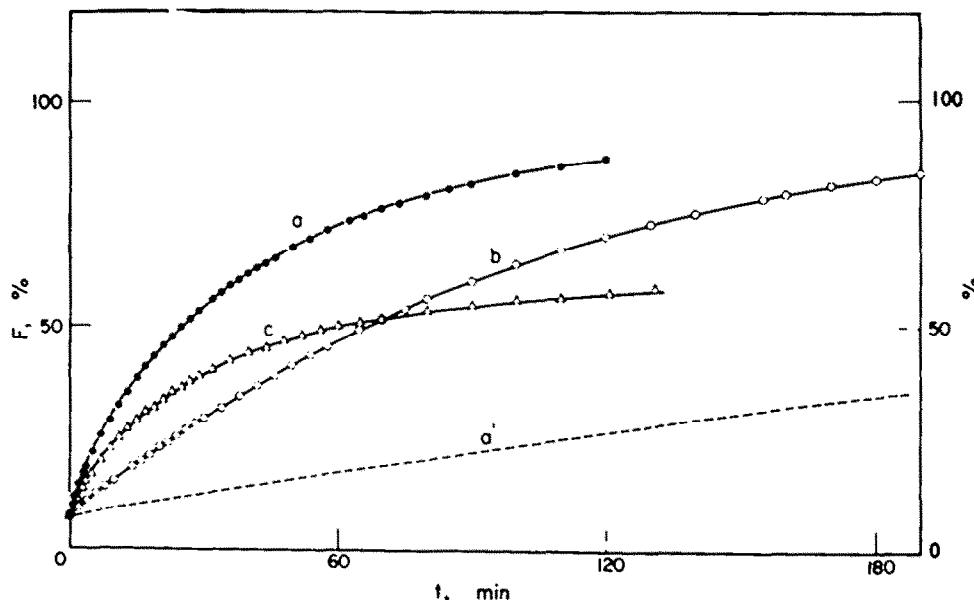


ABB. 10. Oxydation des Addukts XIVb mit den Azoquartärsalzen I bis III in Acetonitril bei 20.0°. Die Anfangskonz. an XIVb wird aus der Endkonz. an VIb erschlossen. (Konz. in 10^{-4} Mol/l.).*

- (a) $(c_{\text{Add}})_0 = 1.95$ $(c_{\text{I}})_0 = 2.14$ $(c_{\text{Py}})_0 = 45$
- (b) $= 1.95$ $(c_{\text{II}})_0 = 2.06$ $(c_{\text{Py}})_0 = 45$
- (c) $= 1.90$ $(c_{\text{III}})_0 = 1.94$ $(c_{\text{Py}})_0 = 39$
- (a') $= 2.00$ $\quad \quad \quad (c_{\text{Py}})_0 = 2700(23,1)$ Tab. 7

Möglichkeit ist in das Reaktionsschema aufgenommen: Der Entzug zweier Elektronen und des solvatisierten " $\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2^{\oplus}$ " führt zum Kation XVI. Diese Reaktion wird auch durch die beiden *o*-*t*-Butyl-gruppen in XIVc nicht unterdrückt. (Abb. 11)

(5) Vergleich der Kupplungsreaktionen

Wie die voranstehenden Ergebnisse zeigen, kuppeln alle drei Azoquartärsalze mit den eingesetzten Phenolen nach einem Zweistufenchemismus. Obwohl sich die Ausgangskomponenten nur wenig unterscheiden und stets der gleiche Farbstoff VI entsteht, unterscheiden sich die Geschwindigkeiten der Teilschritte gewaltig. Dabei bleibt unter gleichen Bedingungen die Geschwindigkeit (k_1) des Additionsschrittes fast konstant, während die Zerfallsgeschwindigkeit des Adduktes (k_2) um den Faktor $\approx 10^4$ variiert (Tab. 11). Damit liegt der seltene Fall vor, dass bei sehr ähnlicher Bruttoreaktion mehrere Möglichkeiten einer Zweistufenreaktion, nämlich

$$k_1 \ll k_2 \quad k_1 < k_2 \quad k_1 \approx k_2 \quad k_1 \gg k_2$$

verwirklicht sind.

Im Anschluss an dieses Ergebnis sei auf folgenden allgemeinen Zusammenhang hingewiesen:

Der extrapolierte Schnittpunkt der Kurven $\log (100\text{-Endprodukt})$ (in unserem Fall $\log (100\text{-F})$) mit der Ordinate kann entscheidende Informationen über die tatsächliche Kinetik liefern. Nur wenn dieser Schnittpunkt genau bei 2.00 liegt

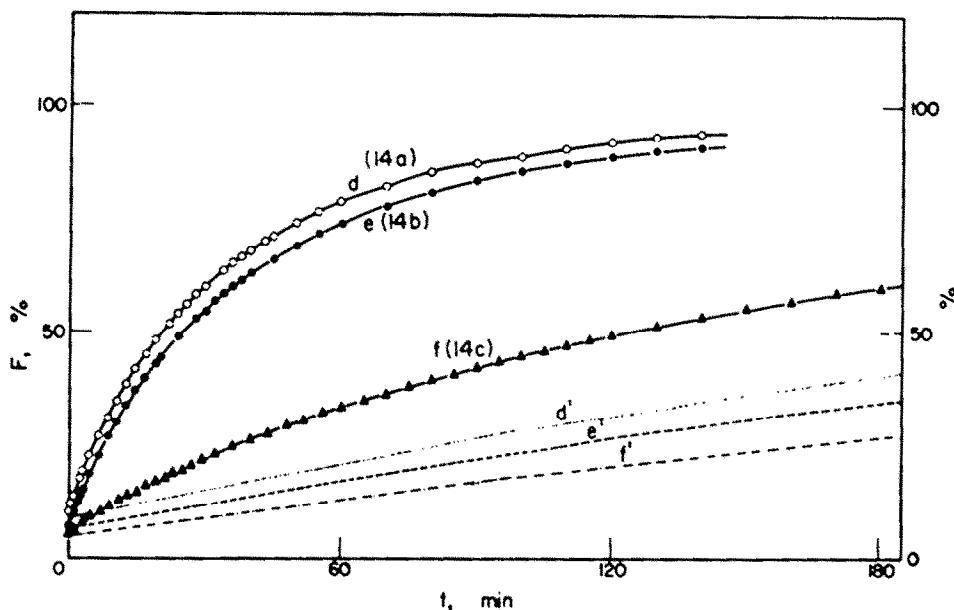


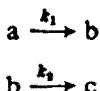
Abb. 11. Oxydation der Addukte XIVa bis XIVc mit Benzoylazoquartärsalz I in Acetonitril bei 20.0°. Die Ausgangskonz. der Addukte wird aus den Farbstoffausbeuten er- schlossen, (Konz. in 10^{-4} Mol/l.).*

- (d) $(c_{XIVa})_0 = 1.94$ $(c_1)_0 = 2.15$ $(c_{Py})_0 = 50$
- (e) $(c_{XIVa})_0 = 1.98$ $(c_1)_0 = 2.13$ $(c_{Py})_0 = 50$
- (f) $(c_{XIVa})_0 = 2.06$ $(c_1)_0 = 2.14$ $(c_{Py})_0 = 50$
- (d') $(c_{XIVa})_0 = 1.84$ — — $(c_{Py})_0 = 3800$ (23₃₀) Tab. 8
- (e') $(c_{XIVb})_0 = 2.00$ — — $(c_{Py})_0 = 2700$ (23₁) Tab. 7
- (f') $(c_{XIVc})_0 = 2.02$ — — $(c_{Py})_0 = 1250$ (23₁₁) Tab. 9

TABELLE 11. GE SCHWINDIGKEITSKONSTANTEN k_1 UND k_2 (Min^{-1}) FÜR DIE KUPPLUNG DER AZOQUARTÄRSALZE I BIS III MIT DEN PHENOLEN IVb UND Vb IN ACETONITRIL BEI ANWESENHEIT VON PYRIDIN (Py) UNTER GLEICHEN BEDINGUNGEN.
 $t = 20.0^\circ$, Konz. in 10^{-4} Mol/l.

I	II	III	IVb	Vb	Py	k_1	k_2	$k_1:k_2$
$X = \text{COPh}$	$X = \text{COOEt}$	$X = \text{SO}_2\text{Ph}$	Y = F	Y = H	Py	0.19	ca.13	ca. 1:70
2.56	—	—	58	—	58	0.089	1.08	1:12
—	2.49	—	50	—	58	0.40	0.62	1:15
—	—	2.75	58	—	56	0.43	0.0019	230:1
—	—	2.36	—	56	—	—	—	—

(und eine Gerade erhalten wird), ist der Rückschluss auf die kinetische Erfassung einer einstufigen Reaktion (pseudo) erster Ordnung sicher. Ein Schnittpunkt oberhalb von 2·00 weist auf eine Mehrstufenreaktion hin, die durch zusätzliche Messungen aufgeklärt werden muss, denn die Grenzgerade $\log (100\text{-Endprodukt})$ gegen t allein erlaubt bei einem Chemismus



keine Entscheidung, ob k_1 oder k_2 erhalten wird, oder ob überhaupt auf eine Geschwindigkeitskonstante geschlossen werden darf. Im Falle von $k_1 < k_2$ entartet nämlich Gl.6 mit fortschreitender Reaktion zu Gl.7. Das heißt, die Neigung der Grenzgeraden liefert k_1 (vergl. Abb. 3 und 4).

Für $k_1 > k_2$ entartet Gl.6 im Laufe der Reaktion zu Gl.12. Aus der Neigung der Grenzgeraden wird nun also k_2 entnommen (vergl. Abb. 6). Wenn schliesslich $k_1 \approx k_2$ ist, entartet Gl.6 nicht. In diesem Falle kann der logarithmischen Kurve keine Geschwindigkeitskonstante entnommen werden, auch wenn sich die Kurve nach einiger Zeit einer Grenzgeraden nähert (vergl. Abb. 5).

In der logarithmischen Kurve von Abb. 6 bewirkt ein wirklicher Anfangseffekt, nämlich die experimentell nachgewiesene oxydative Farbstoffbildung, einen Ordinatenpunkt <2·00. Auch hieraus ergibt sich, dass der Ordinatenabschnitt, in dem sich die sogenannten Anfangseffekte wiederspiegeln, wichtige Schlüsse bezüglich des Reaktionsablaufs zulässt.

Dieser Hinweis erscheint notwendig, weil bisweilen die Messpunkte bis etwa 10–20% Umsatz nicht zugänglich sind oder verworfen werden. Damit besteht zugleich die Gefahr, daß durch Parallelverschiebung der logarithmischen Geraden der "theoretische" Schnittpunkt mit der Ordinate bei 2·00 erzeugt wird, zumal diese Operation die Größe des erschlossenen k -Wertes nicht beeinflusst.

Unser besonderer Dank gilt dem Fonds der Chemischen Industrie für die Unterstützung dieser Untersuchungen, sowie der Badischen Anilin- und Sodaefabrik Ludwigshafen/Rhein, und den Farbenfabriken Bayer, Leverkusen, für die Überlassung von Chemikalien.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Die Schmelzpunkte sind nach Kofler bestimmt und korrigiert. Die abgebildeten IR-Spektren wurden mit dem Infracord IR 137G der Fa. Perkin-Elmer gemessen (Kalibrierung mit Polystyrol). Für Identitätsbestimmungen wurde am Infracord IR 137 NaCl. über den Bereich von 4000–670 cm^{-1} in KBr gemessen. Die Absorptionsspektren im sichtbaren und ultravioletten Bereich sowie die kinetischen Versuche wurden an einem mit thermostatisierbarem Küvettengehäuse versehenen Spektralphotometer Cary 14 gemessen. Die Anzeige des Gerätes wurde mit Filtern bekannter Extinktion überprüft. Die spektrale Auflösung beträgt ca. 0·1 μ .

Reinigung der Lösungsmittel¹⁸

*Pyridin.*¹⁸ Man trocknet Pyridin über KOH vor und gibt dann auf 3 l. 500 g BaO. Nach zweiwöchigem Stehen bei Zimmertemperatur wird dekantiert, mit 150 g frischem BaO versetzt und destilliert. Anschließend wird an einer 85-Böden-Kolonne bei Normaldruck unter nachgereinigtem Stickstoff sorgfältig fraktioniert. (Abnahme 8 Tropfen pro Min.)

*2,6-Lutidin.*¹⁹ 2,6-Lutidin ("rein") (500 g) werden 1 Std. lang mit 100 g *p*-Toluolsulfonsäuremethyl-ester unter Rückfluss gekocht. Nach dem Stehen über Nacht wird filtriert und über eine Brücke

¹⁸ T. Zerewitinoff, *Z. Analyt. Chem.* 50, 683 (1911); *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* 47, 2417 (1914).

¹⁹ J. A. Cathcart und Mitarb., *J. Amer. Chem. Soc.* 73, 3504 (1951).

destilliert. Man erhitzt mit 60 g CaH₂ unter Rückfluss, destilliert und fraktioniert unter nachgereinigtem Stickstoff an einer 85-Böden-Kolonne bei Normaldruck mit einer Abnahme von 6 Tropfen pro Min. Aufbewahrung lichtgeschützt unter nachgereinigtem Stickstoff.

Methanol.¹⁰ Käufliches "absolutes" Methanol (4 l.) werden mit 50 g Magnesium versetzt. Man setzt einen Intensivkühler auf den Kolben und sorgt für Feuchtigkeitsausschluss. Nachdem die heftige Reaktion abgeklungen ist, wird abdestilliert, mit 17,5 g scharf getrockneter Sulfanilsäure versetzt und erneut destilliert. An einer vorher 12 Std. mit MeOH/Mg ausgekochten 85-Böden-Kolonne wird unter nachgereinigtem Stickstoff mit einer Destillatabnahme von 10 Tropfen pro Min. fraktioniert. Das Lösungsmittel wird unter nachgereinigtem Stickstoff in einer dunklen Flasche aufbewahrt.

ACETONITRIL¹¹

Allgemeines zu den Kupplungskinetiken

Ein Arbeiten mit hochreaktiven Stoffen (I, II, III) in hoher Verdünnung (ca. 2·10⁻⁴ Mol/l.) erfordert besondere Sorgfalt hinsichtlich der Vorbehandlung aller verwendeten Glasgeräte. Es ist notwendig, alle Glasgefäße und Pipetten nach Reinigung mit Chromschwefelsäure, Spülen mit Wasser und Methanol und gutem Trocknen über frischem Kieselgel 8 mal mit spektralreinem Acetonitril zu spülen, um die Lösungen der "Quartärsalze" über 24 Std. innerhalb von 1 bis 1,5% konzentrationskonstant zu halten. Vor jedem Pipettieren werden die eichfähigen Pipetten mehrfach mit zu pipettierender Lösung gespült. Bei allen kinetischen Versuchen wird die Anfangskonzentration der Azoquartärsalze photometrisch überprüft. Zur Messung werden Doppelkammerquarzküvetten von 2 mal 0,500 cm Schichtdicke verwandt, in welche je 1 ccm der Reaktionslösung einpipettiert werden. Die Überprüfung der einzelnen Schichtdicken wird mit Lösungen von Kristallviolett in Methanol und von Farbstoff VIb in Acetonitril durchgeführt. Einwaagen der Azokomponente (ca. 0,5 mg) werden an einer Mikro-Torsionswaage der Firma A. Sauter, Ebingen (Württ.) vorgenommen. Man stellt 25 ccm Lösung her. Die anderen Komponenten (in der Regel 20–50 mg) werden auf einer Mettler-Torsionswaage abgewogen und mit Acetonitril auf 25 ccm aufgefüllt. Durch Verdünnen auf 1, 2 und 4 Zehntel erhält man die Reaktionslösungen. In jedem Fall wird Acetonitril mit nachgereinigtem trockenem Stickstoff unmittelbar in den Hals der Messkölbchen gedrückt.

Vor dem Pipettieren werden die Doppelkammerküvetten $\frac{1}{2}$ bis 1 Std. vorthermostatisiert. Es wird darauf geachtet, dass im Meßraum etwa die Messtemperatur herrscht. Nach dem Pipettieren wird eine weitere Stunde thermostatisiert und nach mehrfachem kräftigem Umschütteln die Reaktion begonnen. Die ersten Meßpunkte können nach 15 Sek. erhalten werden. Zur Endwertbestimmung werden die Lösungen in Reagenzgläser von ca. 10 ccm Inhalt mit Normalschliffverschluss (Dichtung mit mittelviskoser Silikonpasta) übergeführt und ca. 20 Halbwertszeiten lang lichtgeschützt aufbewahrt. Die Messungen werden beim Absorptionsmaximum des Farbstoffs und dann in einer neuen Kuvette bei dem der Azokomponente nacheinander durchgeführt. Um Vergleichbarkeit der Ansätze zu sichern, werden zu einigen bekannten Zeiten auch Punkte beim "anderen Maximum" bestimmt. Außerdem nimmt man (wenn zeitlich möglich) zwischen der Aufnahme von aufeinanderfolgenden Messpunkten einige Spektren über den Bereich von 600 bis 340 m μ auf und kann dabei zeigen, dass keine farbigen Nebenprodukte (auch nicht intermediär) auftreten.

Da sich die Absorptionskurven von Farbstoff und Azokomponente überlagern und da außerdem die Nebenprodukte beim Absorptionsmaximum der Azokomponente noch zur Extinktion beitragen, müssen die Extinktionswerte korrigiert werden. Z.B. gilt bei Kupplungen von I ($\lambda_{\text{max}} = 368 \text{ m}\mu$) unter Bildung von VIb für die Extinktion

$$E_A^{368} = E_{\text{exp}}^{368} - E_Y^{368} - \sum E_{X_i}^{368}$$

Mit Hilfe des Lambert-Beer'schen Gesetzes, der Voraussetzung, daß Haupt- und Nebenreaktion gleicher pseudo-Ordnung gehorchen, und (c_A)₀ = 0 erhält man

$$c_A = \frac{E_{\text{exp}}^{368} - c_Y \left(\epsilon_Y^{368} + \frac{(E_{\text{exp}}^{368})_0 - (E_Y^{368})_0}{(c_Y)_0} \right)}{\epsilon_A^{368}} \quad \text{Gl.14}$$

¹⁰ A. Weissberger, E. S. Proskauer, J. A. Riddick und E. E. Toops, Jr., *Technique of Organic Chemistry* Bd. VII: *Organic Solvents*, 2. Aufl. Interscience, New York (1955).

¹¹ H. Quast und S. Hünig, *Chem. Ber.* **99**, 2017 (1966).

Mit $E_p^{474.5} = E_{\text{exp}}^{474.5} - E_A^{474.5}$ und Gl.14 ergibt sich

$$c_F = \frac{E_{\text{exp}}^{474.5} - E_{\text{exp}}^{368} \frac{E_A^{474.5}}{E_A^{368}}}{E_p^{474.5} - \frac{E_A^{474.5}}{E_A^{368}} \left(E_{\text{exp}}^{368} + \frac{(E_{\text{exp}}^{368})_\infty - (E_p^{368})_\infty}{(c_F)_\infty} \right)} \quad \text{Gl.15}$$

Mit Gleichung 14 und 15 werden die Absorptionsüberlagerungen korrigiert (Extinktionen bei den betreffenden Wellenlängen). Die Indices bedeuten: A: Azokomponente; F: Farbstoff; X: Nebenprodukt(e); max: Maximum; exp: experimentell bestimmt; O: zur Zeit $t = 0$; ∞ : zur Zeit $t = \infty$; hochgestellte Zahl: Wellenlängenangabe ($\text{m}\mu$).

Die Extinktionskoeffizienten der bei den Kupplungen vorkommenden Substanzen sind in Tab. 12 mit den Lagen der Absorptionsmaxima zusammengestellt. Es sind Mittelwerte aus je 8 bis 10 unabhängigen Messungen (neue Einwaagen) zu verschiedenen Jahreszeiten.

Man findet keine Anzeichen für Abweichungen vom Lambert Beer'schen Gesetz, wenn man bei einer Schichtdicke von 1 cm im Extinktionsbereich von 0.5 bis 1 misst und prüft, ob bei Verdünnung 1:1 die Extinktionen halb so gross werden wie vorher.

TABELLE 12. EXTINKTIONSKOEFFIZIENTEN ($1 \text{ Mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) BEI VERSCHIEDENEN WELLENLÄNGEN ($\text{m}\mu$) IN ACETONITRIL BEI 20°

Verb.	474.5	378	368	475	471
III	930	14500*			
I	510		13100*	500	580
II	550		11900*		
VIb	47000*	4750	3400		
Vla		4800	3400	46500*	
Vlc		5000	3500		47500*

* Absorptions maximum

Zusammenstellung einiger charakteristischer kin. Messwerte

TABELLE 13. WERTE ZUR KUPPLUNG VON I MIT 2,6-DIÄTHYL-4-FLUORPHENOL IVb UND PYRIDIN IN ACETONITRIL BEI 20.0° (Vers. (18), Tab. 1, Abb. 3)

t Min	$E^{474.5}$	E^{368}	A(%)	F(%)
0	0.013	0.336	100.0	0.0
0.5	0.084	0.295	85.7	8.0
1	0.162	0.274	77.1	16.7
2	0.291	0.241	63.6	31.0
3	0.395	0.214	52.4	42.5
5	0.559	0.172	35.0	60.8
7.5	0.693	0.139	21.3	75.6
10	0.781	0.120	12.9	85.5
15	0.864	0.098	4.0	94.6
20	0.897	0.090	1.1	98.1
200	0.913	0.098	0.0	100.0

TABELLE 14. VERLAUF DER KUPPLUNG VON II MIT 2,6-DIÄTHYL-4-FLUORPHENOL IVb UND PYRIDIN IN ACETONITRIL BEI 20-0° (VERS. 18₁₇, TAB. 4; ABB. 4)

t (Min)	E ⁴⁷⁴⁻⁸	E ³⁷⁸	A(%)	F(%)	$k_F e^{-k_F t}$	$k_A e^{-k_A t}$	F _{ber.} (%)
0	0.015	0.296	100	0	1.080	0.089	0
0.5	0.018	0.279	94.3	0.5	1.032	0.052	1.1
1	0.039	0.270	90.6	2.8	0.987	0.030	3.4
2	0.108	0.255	83.8	9.9	0.9045	0.010	9.9
3	0.181	0.236	75.7	17.5	0.8275	0.0035	17.0
5	0.310	0.207	62.5	31.0	0.692	0.0004	30.2
7.5	0.439	0.177	49.3	44.5	0.553		44.2
10	0.542	0.155	39.2	55.2	0.445		55.1
15	0.699	0.121	24.0	71.5	0.284		71.4
20	0.799	0.099	13.8	82.0	0.182		81.7
200	0.969	0.071	0	100	0		100

TABELLE 15. WERTE ZUR KUPPLUNG DES AZOSULFONS III MIT 2,6-DIÄTHYL-4-FLUORPHENOL IVb UND PYRIDIN IN ACETONITRIL BEI 20-0° (VERS. (18₁₈), TAB. 5; ABB. 5)

t (Min)	E ⁴⁷⁴⁻⁸	E ³⁷⁸	A(%)	F(%)	$k_F e^{-k_F t}$	$k_A e^{-k_A t}$	F _{ber.} (%)
0	0.025	0.399	100	0	0.620	0.402	0.0
0.5	0.029	0.323	80.7	0.9	0.507	0.2945	2.5
1	0.063	0.267	65.6	5.3	0.415	0.217	9.1
1.5	0.130	0.226	53.6	13.3	0.339	0.159	17.4
2	0.211	0.195	43.9	22.8	0.278	0.1165	25.9
2.5	0.295	0.172	35.8	32.6	0.227	0.0855	35.1
3	0.381	0.156	29.6	42.6	0.1855	0.0627	43.8
5	0.633	0.118	13.5	71.9	0.0834	0.0181	69.6
7.5	0.783	0.098	4.5	89.4	0.0305	0.0039	87.8
10	0.842	0.092	1.5	96.1	0.0111	0.0008	95.3
110	0.876	0.090	0	100	0.00000	0.00000	100.0

TABELLE 16. MESSWERTE ZUM VERSUCH (18₁₈) (TAB. 6 UND ABB. 6 U. 7). BERECHNETE WERTE NACH GL. 6

t (Min)	E ⁴⁷⁴⁻⁸	E ³⁷⁸	A(%)	F(%)	$k_F e^{-k_F t}$	$k_A e^{-k_A t}$	F _{ber.} (%)
0	0.022	0.342	100	0	0.002	0.427	0
1	0.021	0.202	58.7	0.95	0.001	0.427	0
2	0.023	0.128	36.8	1.75	0.001	0.426	0.0
4	0.028	0.057	16.1	2.8	0.0003	0.424	0.3
6	0.033	0.027	7.0	3.6		0.422	0.7
8	0.037	0.0165	3.65	4.3		0.421	1.0
10	0.041	0.0115	2.2	4.75		0.419	1.4
15	0.053			6.15		0.415	2.4
30	0.075			8.7		0.404	5.0
60	0.118			13.7		0.382	10.1
180	0.270			31.4		0.305	28.2
360	0.437			50.8		0.219	48.4
∞	0.861	0.087				0	100

3-Methyl-benzthiazolon-2-[ω -benzolsulfonyl- ω -(3,5-dimethyl-4-hydroxy)-phenyl]-hydrazone (XIVa)

2,6-Dimethylphenol (12.23 g; 0.1 Mol) und Pyridin (8.0 g; 0.1 Mol) werden in 80 g absolutem Benzol gelöst. Dazu kommen 1.0 g (0.0025 Mol) Azosulfon III. Bei 19 bis 20° wird unter Feuchtigkeitsausschluß gerührt. Es bildet sich ein farbloses Festprodukt. Die letzten Reste III reagieren nur langsam. Man saugt nach 30 Min. ab und wäscht mit Benzol nach. Dann wird die Fritte auf 0° abgekühlt und das Produkt 4 mal mit je 8 ccm Acetonitril von 0° ausgewaschen. Auf der Fritte bleiben 0.265 g farbloses Produkt (88 proz. XIVa). Aus den Waschlösungen fällt sofort farbloses Produkt, welches ohne Verzug abgesaugt und ebenfalls i. Vak. getrocknet wird. 0.185 g 90 proz. XIVa. Ausbeute: 0.45 g (37%).

Reinigung. 417 mg Rohprodukt werden 30 Min. lang mit Hilfe eines Rührfisches (Magnetrührer) an der Kolbenwand zerstossen. Man gibt 145 ccm reines Acetonitril zu, führt 3 Min. bei 20° und saugt durch eine gekühlte (-19°) Fritte in eine gekühlte (-19°) Vorlage. Nach 4 Std. wird bei -19° abgesaugt und mit Acetonitril von -19° gewaschen. Man erzeugt möglichst rasch ein gutes Vakuum (10⁻³ torr) und trocknet über Kieselgel. Nach Wiederholung der Tieftemperaturkristallisation (jetzt erübrigt sich eine Filtration) farblose, sehr feine Kristalle, welche ziemlich fest am Spatel hängenbleiben und die sich auch beim Stehen im Hochvakuum (10⁻³ torr) langsam oberflächlich rot färben. (C₂₁H₂₁N₃O₃S₂ (439.6) Ber: C, 60.11; H, 4.82; N, 9.56; Gef: C, 59.80; H, 4.78; N, 9.62%). Ausbeute an Farbstoff VIa in pyridinhaltigem Acetonitril: 98%. IR-Spektrum: O—H und C—H Banden: Abb. 9 C=N: 6.38 (1567).

3-Methyl-benzthiazolon-2-[ω -benzolsulfonyl- ω -(3,5-diäthyl-4-hydroxy)-phenyl]-hydrazone (XIVb)

(a) **Verbindung XIVb** 2,6-Diäthylphenol (26.6 g; 0.177 Mol) werden in 40 g Acetonitril gelöst. Man gibt 13.4 g (0.17 Mol) Pyridin zu und kühlt auf 0° ab. 3.6 g (0.0089 Mol) III werden in 50 g Acetonitril bei 0° teilweise gelöst. Man gießt die Lösungen zusammen und versetzt nach 1-2 Min. die klare orange Lösung mit Impfkristallen. Es beginnen sich sogleich fast farblose Kristalle abzuscheiden. Man lässt 2 Std. bei 0° stehen und kühlt über Nacht auf -20°. Es wird abgesaugt, mit 100 ccm kaltem MeCN gründlich nachgewaschen und im Hochvakuum getrocknet. Ausbeute: 2.71 g (65%) schwach orange gefärbte Kristalle. Schmelzverhalten: schnelle Farbstoffbildung ab etwa 120°; ab 140° Ausbildung von roten Nadeln; bei 149-151° schmilzt die Hauptmenge (aus den roten Tropfen bilden sich weitere Nadeln); die letzten Nadeln schmelzen bei 172°. (Schmp. VIb: 181-183°). (C₂₄H₂₅N₃O₃S₂ (476.6) Ber: C, 61.65; H, 5.39; N, 8.99; S, 13.72; Gef: C, 61.81; H, 5.36; N, 8.85; S, 13.83%). Farbstoffausbeute in Acetonitril mit etwas Pyridin: 98 bis 101% VIb. IR-Spektrum: O—H- und C—H-Banden: Abb. 9. C=N: 6.38 (1567).

(b) **Hydroperchlorat von XIVb.** Verbindung XIVb (80 mg) werden in 2.5 ccm MeCN + 3 Tropfen 60 proz. HClO₄ gelöst. Man überschichtet vorsichtig mit 5 ccm Äther. In der Zone mit Konzentrationsgefälle bilden sich sofort farblose Kristalle aus. Nach 30 Min. wird umgeschüttelt und nach einer weiteren halben Stunde abgesaugt. Man wäscht mit Äther nach und fällt die Kristalle aus Acetonitril mit fraktioniertem Äther um.

Fast farblose Kristalle, die auf dem Spatel heftig verbrennen und an der Luft weinrot anlaufen. Im IR-Spektrum erkennt man die Perchloratabsorption im Bereich von 1140-1060 cm⁻¹. Ausbeute an VIb in pyridinhaltigem MeCN: 97; 98%.

(c) **Austausch der Hydroxylprotonen von XIVb gegen Deuteronen.** Verbindung XIVb (507 mg; 1.08 mMol) werden in 5.55 ccm Pyridin bei 0° gelöst. Man führt innerhalb von 10 Min. unter Feuchtigkeitsausschluß 11.1 ccm (ca. 550 mMol) 99.5-99.7 proz. D₂O (Fa. Roth) ein. Man lässt 3 Std. bei 0° stehen, saugt unter Luftfeuchtigkeitsausschluß ab und wäscht mit D₂O-haltigem MeCN von 0° nach. Getrocknet wird im Hochvakuum über frisch bei 200° ausgeheiztem Kieselgel. Ausbeute: 475 mg (94%) (schwach braunorange Kristalle).

(d) **Darstellung von XIVb aus VIb und Benzolsulfinsäure¹¹.** Verbindung VIb (32 mg; 0.1 mMol) und Benzolsulfinsäure¹¹ (133 mg; 0.94 mMol) werden bei 0° in 2.25 g Acetonitril gelöst. Nach zweistündigem Magnetrühren gibt man 1 g Acetonitril dazu, führt 1 Std. bei 0° weiter, saugt ab, wäscht mit CH₂CN und trocknet i. Vak. 29 mg (63%) farblose Kristalle. Diese entwickeln in pyridinhaltigem Acetonitril 98% VIb. IR-Spektrum: identisch mit dem des Produktes nach (a).

¹¹ F. Muth in Houben-Weyl, *Methoden der Organ. Chemie*, Bd. 9; S 304. Thieme, Verlag, Stuttgart (1955).

3-Methyl-benzthiazolon-2-[ω -benzolsulfonyl- ω -(3,5-di-t-butyl-4-hydroxy)-phenyl]-hydrazone (XIVc).

Pyridin (13.4 g; 0.17 Mol) und 2,6-Di-t-butylphenol (36.8 g; 0.177 Mol) werden in 20 g Acetonitril gelöst und auf 0° gekühlt (Feuchtigkeitsausschluss). In 60 g MeCN von 0° werden 3.6 g (0.0089 Mol) III teilweise gelöst. Die Mischungen werden vereinigt, wobei alles in Lösung geht. Man gibt 20 ccm MeCN von 0° zu. Während 5 Std. bei 0° krist. aus der orangen Lösung fast farblose Nadeln, die abgesaugt, gründlich mit kaltem MeCN gewaschen und i.Vak. getrocknet werden. 750 mg (16% d.Th.) Schmp.: > 120°; uncharakteristisch wegen Farbstoffbildung. Aus der Mutterlauge krist. bei -20° weiteres Produkt, welches jedoch stärker orange gefärbt ist als die erste Fraktion. 870 mg (19% d.Th.). ($C_{24}H_{34}N_4O_4S$ (523.7) Ber: C, 64.22; H, 6.35; N, 8.03; S, 12.25; Gef. C, 64.09; H, 6.26; N, 8.17; S, 12.35%). Farbstoffausbeute in pyridinhaltigem Acetonitril: 100; 100% VIc. IR-Spektrum: O—H- und C—H-Absorptionen: Abb. 9 C=N: 6.37 (1570).

Kinetische Verfolgung der thermischen Bildung von VIa, VIb, VIc aus XIVa, XIVb und XIVc

Die "Addukte" werden in 50 ccm Birnenkolben (NS29) eingewogen. Sie werden nach der Pyridineinwaage 30 Min. thermostatisiert. Man gibt aus einem Meßkolben ca. 25 ccm Acetonitril mit

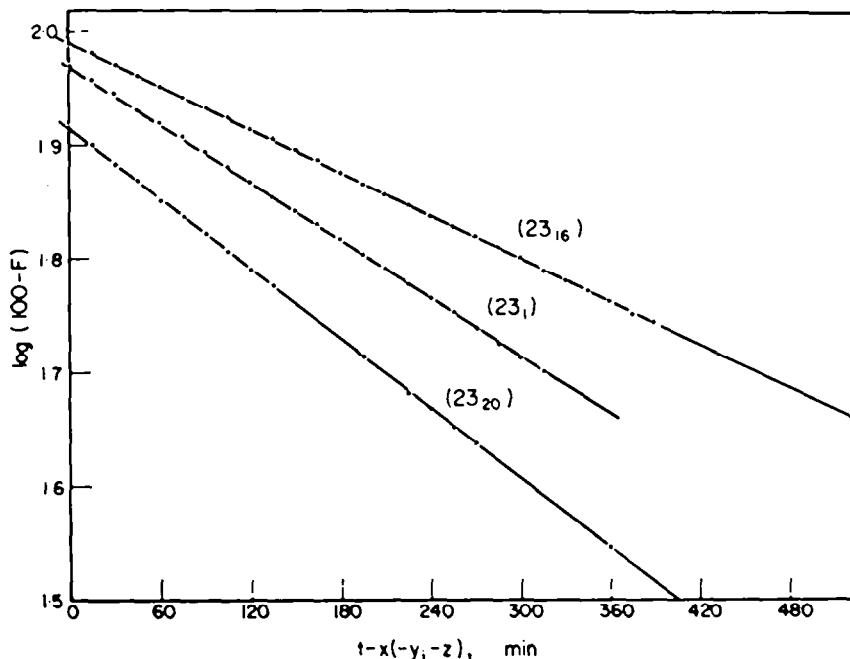


ABB. 12. Zerfallsgeschwindigkeiten der Addukte XIVa-XIVc zu den Farbstoffen VIa-VIc in Acetonitril bei 20°. Die Zahlen an den Kurven geben die Versuchsnummern wieder (Tab. 7-9).

genau der gewünschten Temperatur zu, röhrt 1 bis 2 Min. und pipettiert in vorthermostatisierte Küvetten. Erster Messpunkt nach weiteren 10 bis 20 Min. Es wird darauf geachtet, dass die Zimmertemperatur der Messtemperatur entspricht. Bei diesen Versuchen wird auf eine Ausbeutebestimmung verzichtet, da nicht gesichert ist, ob die Einwaage völlig in Lösung gebracht worden ist. Endwertbestimmung wie bei den Kupplungskinetiken. Bei den Reaktionen in Methanol muss sofort nach dem Pipettieren gemessen werden.

Farbstoffvorbildung ist nicht zu vermeiden (in Pyridin ca. 5%; in MeCN ca. 10%; in MeOH ca. 20%). Die Auftragungen von $\log (100-F)$ gegen t sind gut linear (Abb. 12). Aus der Neigung der Geraden werden die Geschwindigkeitskonstanten k_F ermittelt.

Arrhenius'sche Aktivierungsenergien werden nach Gl. 16, Aktivierungsentropien nach Gl. 17 berechnet¹⁰

$$E^\ddagger = 2 \cdot 303 \frac{T_1 T_2}{T_2 - T_1} \log \frac{k_2}{k_1} \quad \text{Gl. 16}$$

$$\Delta S^\ddagger = \frac{E^\ddagger}{T} + 2 \cdot 303 \cdot R \cdot \log \frac{k_1 \cdot h}{k_B \cdot T} - R \quad \text{Gl. 17}$$

T = absolute Temperatur

R = Gaskonstante

h = Planck'sche Konstante

k_B = Boltzmann Konstante

k_1, k_2 in sec^{-1}

Basenkatalysierte Bildung von VI aus XIV

Die Natriummethylatlösung wird durch Auflösen von Natrium in Methanol hergestellt. Der Basengehalt der Stammlösung wird durch Titration mit 0,05N HCl gegen Methylorange bestimmt. 1 ccm der Stammlösung wird auf 100 ccm mit Methanol aufgefüllt. Die Darstellung von Phthalimid-natrium erfolgt durch Einwirkung von Natriumperchlorat auf Phthalimidkalium in reinem Methanol, "Blaubandfiltration", Eindampfen und gründliches Digerieren mit Acetonitril (Entfernung von überschüssigem NaClO_4). Die Base ist in Pyridin ausreichend löslich und wird kurz vor der Messung eingewogen. Man arbeitet in Doppelkammerküvetten entsprechend der beiden voranstehenden Arbeitsvorschriften.

Oxydative Bildung von VI aus XIV

Die Messungen erfolgen in Doppelkammerküvetten bei sinnvoller Kombination der voranstehenden Arbeitsweisen. Es wird hier abwechselnd beim Maximum der Farbstoffe bzw. Azokomponenten gemessen. Extinktionswerte für die Berechnung der Absorptionsüberlagerung (Gl. 14; Gl. 15) werden interpoliert.