

Friedrich Klages, Manfred Thümmler¹⁾ und Max Hödl²⁾

Aciditätsbestimmung mit Hilfe aliphatischer Diazoverbindungen, IV³⁾

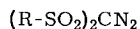
Die dynamische Acidität sehr schwacher Säuren

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität München

(Eingegangen am 24. November 1967)

In Ergänzung zur II. und III. Mitteilung wurde die Säureempfindlichkeit zweier bereits recht säurelabiler Diazoverbindungen bestimmt. Insbesondere mit Di-*p*-tolyl-diazomethan kann der der Messung zugängliche Aciditätsbereich auf nunmehr ca. 21 *p**k*-Einheiten erweitert werden. Auch Aryl-alkyl-diazomethane sind grundsätzlich zu Aciditätsmessungen geeignet, bieten jedoch wegen erhöhter Thermolabilität keine Vorteile.

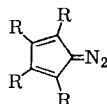
Für die geplanten Aciditätsmessungen reicht die Aktivität des Diazofluorens (6) als der reaktionsfreudigsten der bisher verwandten sechs Glieder der Säureempfindlichkeitsreihe, nämlich dem Bis-äthylsulfon-diazomethan (1), Bis-phenylsulfon-diazomethan (2), Bis-*p*-tolylsulfon-diazomethan (3), Tetrachlor-diazocyclopentadien (4), Tetraphenyl-diazocyclopentadien (5) und Diazofluoren (6), nicht mehr aus. Es mußte daher zunächst nach säureempfindlicheren Diazoverbindungen gesucht werden. Diese sollten einerseits sich im Empfindlichkeitsbereich lückenlos an die obige Reihe anschließen, andererseits thermisch stabil sowie nach Möglichkeit auch lagerbeständig sein.



1: R = C₂H₅

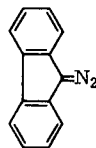
2: R = C₆H₅

3: R = *p*-H₃C-C₆H₄



4: R = Cl

5: R = C₆H₅



6

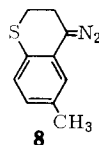
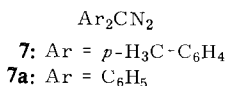
Ein Vergleich der die Diazoverbindungen 4–6 stabilisierenden Mesomerieeffekte läßt erwarten, daß beim Übergang vom Diazofluoren (6) über ein Diaryl-diazomethan und Aryl-alkyl-diazomethan zu einem Dialkyl-diazomethan (bzw. dem nicht substituierten Diazomethan selbst) die Mesomeriestabilisierung des Moleküls so langsam zurückgeht, daß ein lückenloser Anschluß an die bisherige Reihe gewährleistet ist.

¹⁾ Teil der Dissertat. *M. Thümmler*, Univ. München 1965.

²⁾ Teil der Dissertat. *M. Hödl*, Univ. München 1967.

³⁾ II. Mittel.: *F. Klages, K. Bott, H. A. Jung und P. Hegenberg*, Chem. Ber. **98**, 3765 (1965); III. Mittel.: *F. Klages, H. A. Jung und P. Hegenberg*, ebenda **99**, 1704 (1966).

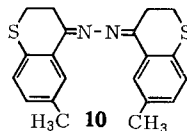
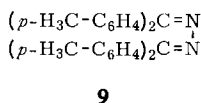
Diphenyl- (**7a**) und Di-*p*-tolyl-diazomethan (**7**) wurden schon für Aciditätsmessungen verwandt^{4,5}). Da das letztere höher schmilzt, im Kühlschrank lagerfähig ist und sich in Lösung erst oberhalb 50° nennenswert thermisch zersetzt, haben wir dieses in unsere Reihe aufgenommen.



Bei der Suche nach geeigneten Aryl-alkyl-diazomethanen stellten wir fest, daß es selbst beim Einbau des Alkylrestes in einen zweiten an den Benzolkern anellierten Ring nicht möglich ist, oberhalb Raumtemperatur schmelzende Verbindungen herzustellen. Diese Diazoverbindungen mußten infolgedessen ungereinigt für die Messungen eingesetzt werden. Außerdem waren sämtliche Verbindungen dieser Reihe merklich unbeständiger als die Diaryl-diazomethane. Als die stabilste erwies sich 4-Diazo-6-methyl-2,3-dihydro-4*H*-1-benzothiopyran (**8**). Eine empfindliche Einschränkung seines Gebrauchwertes bedeutet der Zwang zum Arbeiten bei ≤ 0°.

Diazomethan schließlich zersetzt sich in Methylenechlorid als Lösungsmittel bereits bei -30° derart rasch, daß es ohne Änderung der Arbeitsmethodik keine Aciditätsbestimmungen erlaubte.

Die untere Grenze der Acidität, die mit **7** und **8** noch bestimmt werden kann, ist durch deren Thermostabilität gegeben. Die Zersetzung geht in Übereinstimmung mit den Befunden anderer Autoren⁶) an anderen Diazoverbindungen unter den Bedingungen der Aciditätsbestimmung nahezu vollständig unter Freisetzung nur der Hälfte des vorhandenen Stickstoffs und Bildung der Ketazine **9** (aus **7**) und **10** (aus **8**) vor sich.



Ferner verlaufen beide Zersetzungsreaktionen im Sinne einer Reaktion 1. Ordnung (ebenfalls in Übereinstimmung mit Literaturangaben für andere Diazoverbindungen⁷). Die Halbwertszeiten in Abwesenheit von Hydroxylverbindungen errechnen sich aus den *k*'-Werten in Tab. 4 zu 294 Min. für **7** bei 40° und 730 Min. für **8** bei 0°.

Da die Geschwindigkeit der thermischen Zersetzung von **7** ähnlich wie bei **6**³) durch Hydroxylverbindungen (einschl. der zu vermessenden Säuren) auf im Durchschnitt etwa 1/10 herabgesetzt wird, ist mit ernstlichen Störungen der Aciditätsbestimmung erst zu rechnen, wenn die Halbwertszeit der Reaktion mit der betreffenden Säure bei 50° > 1 Sde. wird. Das Eintreten der Zersetzungsreaktion kann man am Stickstoff-Fehlbetrag und der Bildung des in Methanol schwerlöslichen Ketazins erkennen.

⁴) R. W. Taft jr. und D. J. Smith, J. Amer. chem. Soc. **76**, 305 (1954); A. Buckley, N. B. Chapman und J. Shorter, J. chem. Soc. [London] **1963**, 178; J. D. S. Ritter und S. J. Miller, J. Amer. chem. Soc. **86**, 1507 (1964).

⁵) F. J. Norris und W. A. Strain, J. Amer. chem. Soc. **57**, 187 (1935).

⁶) W. E. Parham und W. R. Hasek, J. Amer. chem. Soc. **76**, 935 (1954); W. Kirmse, L. Horner und H. Hoffmann, Liebigs Ann. Chem. **614**, 19 (1958).

⁷) J. D. Roberts, E. A. McElhill und R. Armstrong, J. Amer. chem. Soc. **71**, 2923 (1949); J. G. Murgulescu und T. Oncescu, J. Chim. physique Physico-Chim. biol. **58**, 508 (1961).

Zum Anschluß von **7** und **8** an die Säureempfindlichkeitsreihe der Diazoverbindungen **1** bis **6** war die Bestimmung der für den Empfindlichkeitsunterschied zwischen zwei Diazoverbindungen charakteristischen ΔpF -Werte⁸⁾ erforderlich. Sie sind auf Grund der in der II. Mitteil.³⁾ angeführten Gleichung (6) als die Differenz der pk'_{25} -Werte definiert, die man mit der gleichen Säure an den zu vergleichenden Diazoverbindungen A und B mißt:

$$\Delta pF_{A/B} = pF_A - pF_B = pk'_{25(A)} - pk'_{25(B)}$$

Die Bestimmung der ΔpF -Werte wurde auch hier jeweils mit Hilfe mehrerer Säuren vorgenommen (Tab. 1), um einerseits erneut die Konstanz nachzuprüfen, andererseits die Fehlerbreite der Methode durch Mittelung mehrerer Meßwerte herabzusetzen.

Tab. 1. Berechnung der ΔpF -Werte für die Diazoverbindungen **7** und **8**

	1. Säure	2. Säure	3. Säure	ΔpF (Mittelwerte)	
	Essigsäure*)	Benzoesäure	Hydrozimtsäure		$\Delta pF_{5/6}$
pk'_{25} für 6	+1.84	+1.61	+1.70		+3.0
pk'_{25} für 7	-0.57	-0.98	-1.01	$\Delta pF_{6/7}$	$\Delta pF_{5/7}$
Differenz	+2.41	+2.58	+2.71	+2.6	+5.6
	<i>o</i> -Kresol	<i>o</i> -Chlor-phenol	<i>o</i> -Fluor-phenol		
pk'_{25} für 7	+1.59	+0.71	+0.62		
pk'_{25} für 8	+0.66	-0.21	-0.45	$\Delta pF_{7/8}$	$\Delta pF_{5/8}$
Differenz	+0.93	+0.92	+1.07	+1.0	+6.6

*) Der pk'_{25} -Wert für die Reaktion von Essigsäure mit **6** liegt um 0.35 Einheiten über dem in der II. Mitteil. beschriebenen (wahrscheinlich wegen eines unterschiedlichen Reinheitsgrades der verwandten Säuren), so daß nunmehr auch die dynamische Acidität der Essigsäure ($pk = 4.8$) unter der der Benzoesäure ($pk = 4.6$) zu liegen scheint. Da beide in Tab. 1 angegebenen pk'_{25} -Werte mit dem gleichen Säurepräparat bestimmt wurden, sind sie unbeschadet dieser Differenz unmittelbar vergleichbar.

Mit Ausnahme der mit Hilfe der Essigsäure bestimmten $\Delta pF_{6/7}$ -Zahl, die um etwa 0.2 Einheiten von dem rechts angegebenen Mittelwert abweicht, stimmen sämtliche direkt gemessenen Zahlen innerhalb ± 0.11 Einheiten mit den Mittelwerten überein. Die geforderte Konstanz der ΔpF -Werte ist also befriedigend erfüllt. Da beide ΔpF -Werte < 3 sind, ist die gegenseitige Überschneidung der Säureempfindlichkeitsbereiche sowohl zwischen **6** und **7** als auch zwischen **7** und **8** für die Durchführung von Aciditätsmessungen ausreichend. In der letzten Spalte sind schließlich die für die Berechnung der mit pk bezeichneten Aciditätszahlen selbst⁸⁾ benötigten $\Delta pF_{5/7}$ - und $\Delta pF_{5/8}$ -Werte sowie die für deren Berechnung erforderliche $\Delta pF_{5/6}$ -Zahl angeführt.

Der geringe pF -Unterschied zwischen **7** und **8** in Kombination mit der wesentlich größeren Thermostabilität von **7** hat zur Folge, daß **7** bei 50° für alle Reaktionen mit Aktivierungswärmen > 8 kcal/Mol säureempfindlicher ist als **8** bei der hier nur 0° betragenden maximalen Arbeitstemperatur. Die praktische Verwendung der relativ

⁸⁾ In Übereinstimmung mit den in der II. und III. Mitteil.³⁾ verwandten Symbolen bedeuten: k'' = Geschwindigkeitskonstante für monomolekulare und pseudomonomolekulare Reaktionen und Min. als Zeiteinheit, k' = Geschwindigkeitskonstante für bimolekulare Reaktionen und Min. als Zeiteinheit, F_A = Säureempfindlichkeit der Diazoverbindung A (für A = **1**–**8**), pk' , pk'' , pF_A usw. = die negativen dekadischen Logarithmen von k' , k'' , F_A usw., $pk'_{25(A)} = pk'$ für die Diazoverbindung A bei 25° , $\Delta pF_{A/B} = pF_A - pF_B$ für die Diazoverbindungen A und B, $pk = pk'_{25(S)} = pk'_{25(A)} + \Delta pF_{5/A}$ = dynamische Acidität, S = Säurekonzentration in Mol/l, S_x = deren empirisches Korrekturglied, D = Konzentration der Diazoverbindung in Mol/l, E_A = Aktivierungsenergie (Arrhenius) in kcal/Mol.

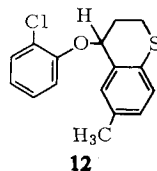
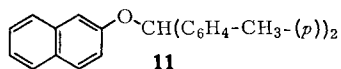
umständlich zu handhabenden Verbindung **8** zur Aciditätsbestimmung noch unter dem *o*-Kresol liegender, besonders schwacher Säuren mit E_A -Werten⁸⁾ > 8 kcal/Mol erübrigt sich daher.

Mit **7** dürfte die untere Anwendungsgrenze des Verfahrens erreicht sein. Zwischen der säurestabilsten (**1**) und der säurelabilsten (**7**) Diazoverbindung erstreckt sich ein ununterbrochener Empfindlichkeitsbereich von 17.1 Einheiten, so daß bei Variation der Konzentration und Meßtemperatur Aciditäten innerhalb eines ebenfalls ununterbrochenen Bereichs von 21 *p*k-Einheiten bestimmt werden können. Die Aciditätsdifferenz zwischen der stärksten (Chlorsulfonsäure³), $pK = -11.6$ und der schwächsten (*p*-Kresol, $pK = +7.2$) der bisher der Messung zugänglichen Säuren überstreicht mit 18.8 *p*k-Einheiten bereits 90% dieses maximalen Arbeitsbereiches.

Interessanterweise treten bei der thermischen Zersetzung von Di-*p*-tolyl-diazomethan in Dioxan/Wasser-Gemischen, oder in 1.1.2-Trichlor-äthan in Gegenwart von 4,4'-Dimethylbenzhydrol, neben dem erwarteten Ketazin **9** auch 4,4'-Dimethylbenzhydrol bzw. im 2. Falle Bis-[4,4'-dimethylbenzhydryl]-äther, als Reaktionsprodukte auf; deren Bildung kann kaum anders als durch eine normale Säurezersetzung der Diazoverbindung durch die besonders schwachen Säuren Wasser und 4,4'-Dimethylbenzhydrol gedeutet werden. Diese „Säurereaktionen“ gehorchen jedoch nicht mehr den maßgebenden kinetischen Gesetzen bzw. treten neben der überwiegenden thermischen Zersetzung nur in geringem Umfang ein, so daß aus den Geschwindigkeitskonstanten vorläufig keine Rückschlüsse auf die Acidität des Wassers und der Alkohole gezogen werden können.

Die Auswertung der Reaktion zwischen Säure und Diazoverbindung zur Aciditätsmessung setzt voraus, daß die Umsetzung stets im Sinne einer Alkylierungsreaktion verläuft. Da für Phenole ein exakter Nachweis noch nicht vorliegt⁹⁾, wurde an Hand einiger Stichproben die Bildung der entsprechenden Arylbenzhydryl-äther geprüft. Das NMR-Spektrum ist besonders beweiskräftig, weil es alle Protonensignale beider Reaktionspartner im richtigen Intensitätsverhältnis vereinigt enthalten muß mit Ausnahme des aciden Säureprotons, das als neues Alkylprotonensignal auf Grund der bisherigen Erfahrungen bei τ -Werten zwischen 3.1 und 4.0 ppm liegt.

Kristallisierte Reaktionsprodukte entstanden sowohl bei der Umsetzung von β -Naphthol mit **7** zum Benzhydryl- β -naphthyl-äther **11** als auch bei der von *o*-Chlorphenol mit **8** zum 4-[2-Chlorphenoxy]-6-methyl-2,3-dihydro-4*H*-1-benzothiopyran (**12**):



Bei der Reaktion des noch schwächer sauren Benzophenonoxims (**13**) mit **7** erhält man dagegen nicht den erwarteten Oximäther **14**, sondern nur Di-*p*-tolyl-keton (**16**) (neben dessen Ketazin **9** als Zersetzungsprodukt der Diazoverbindung) und eine an der Bildung von Salmiak bei der Einwirkung von Salzsäure erkennbare Iminoverbin-

⁹⁾ H. Staudinger, E. Anthes und F. Pfenninger, Ber. dtsh. chem. Ges. **49**, 1928 (1916).

Beschreibung der Versuche

1. *Di-p-tolyl-diazomethan* (7): Die von *Staudinger*¹²⁾ beschriebene Darstellung konnte durch Zusatz einiger Tropfen einer methanol. *Kaliumhydroxid*-Lösung wesentlich beschleunigt werden (nunmehr 2 Stdn. Dauer). Das mehrmals aus Petroläther (40–60°) umgelöste Produkt (Schmp. 101°) war für die Aciditätsmessungen genügend rein.

Zur Untersuchung der thermischen Zersetzung wurde eine Lösung von 111 mg 7 in 60 ccm Äthylenchlorid bis zur Beendigung der Stickstoffentwicklung (6–7 ccm = 50–58% des Gesamt-N) bei 45° gehalten (ca. 2 Tage). Beim Auskochen des Eindampfrückstandes mit Methanol kristallisierten 90–105 mg (84–100%) *Di-tolyl-p-ketazin* (9) vom Schmp. 195°.

2. *6-Methyl-2,3-dihydro-4H-1-benzothiopyranon-(4)-hydrazon*: Aus *6-Methyl-2,3-dihydro-4H-1-benzothiopyranon-(4)*¹³⁾ durch 2stdg. Kochen mit überschüssigem *Hydrazinhydrat* in Äthanol. Schmp. nach Umlösen aus Äthanol 80°.

$C_{10}H_{12}N_2S$ (192.2) Ber. C 62.47 H 6.29 N 14.61 Gef. C 62.34 H 6.28 N 14.50

3. *4-Diazo-6-methyl-2,3-dihydro-4H-1-benzothiopyran* (8): 1.92 g des vorstehenden *Hydrazons* in 40 ccm des zur Aciditätsmessung verwandten Solvens (meistens Methylchlorid) wurden nach Zusatz von 2 g *Silberoxid*, 1 g wasserfreiem $MgSO_4$ sowie gegebenenfalls 1 Tropfen äthanol. Kalilauge zum Reaktionsstart 15 Min. unter Eiskühlung gerührt. Die filtrierte tiefrote Lösung von 8 war direkt zu Aciditätsmessungen verwendbar. Die Gehaltsbestimmung erfolgte durch volumetrische Bestimmung des mit Eisessig bei 0° in wenigen Min. quantitativ entwickelten Stickstoffs. Aus Petroläther (40–60°) kristallisierten bei –30 bis –40° intensiv rote Blättchen vom Schmp. 22–23°. Die halbquantitative Gehaltsbestimmung (wie oben) ergab 85.5; 85.8%.

Thermische Zersetzung von 8 zum [6-Methyl-2,3-dihydro-4H-1-benzothiopyranon-(4)]-azin (10): 0.95 g 8 in 180 ccm Methylchlorid wurden 24 Stdn. bei Raumtemp. stengelassen. Der Eindampfrückstand kristallisierte nach mehrfachem Umlösen aus Äthylenchlorid/Methanol in orangefarbenen Nadeln vom Schmp. 180–181°, Ausb. 0.76 g (87%).

$C_{20}H_{20}N_2S_2$ (352.7) Ber. C 68.12 H 5.71 N 7.94 Gef. C 68.19 H 5.74 N 7.77

4. *Benzhydryl-β-naphthyl-äther* 11: Aus den Reaktionslösungen der Aciditätsbestimmung in Äthylenchlorid wurde das nicht umgesetzte β-Naphthol mit 2n NaOH extrahiert. Der Eindampfrückstand der organischen Phase kristallisierte aus Methanol. Nach Umfällen aus Äthylenchlorid/Methanol Schmp. 120–121°, Ausb. 74%.

$C_{25}H_{22}O$ (338.3) Ber. C 88.72 H 6.35 Gef. C 89.09 H 6.40

NMR (60 MHz, $CDCl_3$): δ 7.72 (6.05 H) CH_3 ; δ 3.68 (1.0 H) tert. H; δ 2.21–2.96 (17.4 H) arom. H.

5. *Umsetzung von 7 mit Benzophenonoxim*: Äquimolekulare Mengen *Benzophenonoxim* (1.0 g) und 7 (1.1 g) in 70 ccm Tetrahydrofuran/Wasser (7 : 3) wurden bis zur Beendigung der Stickstoffentwicklung (ca. 2 Tage) auf 45° erwärmt. Beim Auskochen des Eindampfrückstandes mit Methanol blieben 0.33 g (31%) 9 ungelöst zurück. Nach Einengen des Extrakts auf 2 ccm kristallisierten 0.6 g (60%) nicht umgesetztes Benzophenonoxim aus. Ferner konnten durch Extraktion des erneuten Eindampfrückstands mit Petroläther (40–60°) 0.22 g (21%) *Di-p-tolyl-ke-ton* (16) vom Schmp. 92–93° isoliert werden (Lit.-Schmp.¹⁴⁾: 93°).

¹²⁾ *H. Staudinger* und *J. Goldstein*, Ber. dtsch. chem. Ges. **49**, 1924 (1916).

¹³⁾ *F. Krollpfeifer* und *H. Schulze*, Ber. dtsch. chem. Ges. **56**, 1819 (1923).

¹⁴⁾ *M. Gomberg* und *J. D. Todd*, J. Amer. chem. Soc. **39**, 2393 (1917).

Zum Nachweis des aus dem Oxim entstandenen *Benzophenonimins* (**15**) wurde bei einem wasserfrei (in Äthylenchlorid) durchgeführten Parallelversuch mit 0.87 g Benzophenonoxim durch 5 stdg. Schütteln der Reaktionslösung mit 2*n* HCl aufgearbeitet. 0.113 g (48%, in Bezug auf nicht thermisch zersetztes **7** sogar 73%) *Ammoniumchlorid* gingen in die wäbr. Phase.

6. *4,4'-Dimethyl-benzhydrol (aus 7 und Wasser)*: Eine Lösung von 0.67 g **7** in 50 ccm Tetrahydrofuran/Wasser (7 : 3) wurde 3 Tage rückflußgekocht. Der Eindampfrückstand hinterließ beim Auskochen mit Methanol 0.075 g **9** (thermische Zersetzung 12%). Die methanol. Phase enthält 0.54 g *4,4'-Dimethyl-benzhydrol* vom Schmp. 68–69° (Lit.¹⁵); 67–68°. Ausb. 96.5%, bezogen auf thermisch nicht umgesetztes **7**.

7. *Bis-[4,4'-dimethyl-benzhydryl]-äther*: Eine Lösung von 0.67 g **7** und 1.27 g *4,4'-Dimethyl-benzhydrol* in 50 ccm Äthylenchlorid wurde 1.5 Stdn. zum Sieden erhitzt und wie in Versuch 6. aufgearbeitet. Es wurden isoliert 0.445 g (71%) **9** und 0.12 g (34%, bezogen auf nicht thermisch zersetztes **7**) *Bis-[4,4'-dimethyl-benzhydryl]-äther*¹⁶ vom Schmp. 117° (Lit.¹⁶): 117 bis 118°).

8. *Umsetzung von 7 mit Dimethylanilin-N-oxid*: Eine Lösung von 0.41 g *Dimethylanilin-oxid* und 0.67 g **7** in 50 ccm Äthylenchlorid wurde bei 40° bis zur Entfärbung stengelassen. Nach Extraktion mit 5*n* HCl bestand der Eindampfrückstand der wäbr. Phase aus 0.39 g (82%) *Dimethylanilin-hydrochlorid*, während aus dem Eindampfrückstand der Äthylenchloridphase 0.51 g **16** isoliert werden konnten.

9. *4-[2-Chlor-phenoxy]-6-methyl-2,3-dihydro-4H-1-benzothiopyran (12)*: Die Aufarbeitung mehrerer Meßlösungen wie in Versuch 4. lieferte farblose Nadeln (aus Methanol) vom Schmp. 59–60°.

$C_{16}H_{15}ClOS$ (290.9) Ber. C 66.07 H 5.19 Cl 12.20 S 11.02
Gef. C 65.99 H 4.99 Cl 12.15 S 11.22

NMR (60 MHz, $CDCl_3$): s (breit) τ 8.51 vermutlich die zum Schwefel β -ständigen Methylenprotonen; m \approx 7.78 (4.5 H [statt 5]) durch Überlagerung der für ca. 7.8 und ca. 7.5 erwarteten Signale für die Methylprotonen und die zum Schwefel α -ständigen Methylenprotonen entstanden; s (breit) 4.74 (1.2 H) tert. H; m \approx 2.7 (7.0 H) arom. H.

10. *O-[4,4'-Dimethyl-benzhydryl]-benzophenoxim (14)*: In Anlehnung an die Vorschrift von *Alessandri*¹⁷ ließ man zu 11 g *Silberperchlorat* in 200 ccm Äthanol bei Raumtemp. innerhalb 2–3 Stdn. gleichzeitig je eine äthanol. Lösung von 12.4 g *Benzophenoxim-kalium* und (etwas langsamer) von *4,4'-Dimethyl-benzhydrylchlorid* tropfen. Aus dem Eindampfrückstand der flüssigen Phase kristallisierten 18.3 g (88%) **14**, Schmp. 88° aus Äthanol.

$C_{28}H_{25}NO$ (391.5) Ber. C 85.90 H 6.43 N 3.57 Gef. C 86.09 H 6.67 N 3.44

Zum Nachweis der *O*-Alkylierung wurden 0.5 g **14** mit Zink/Eisessig zu *Benzhydrylamin* (Schmp. des Hydrochlorids 269°¹⁸) reduziert.

11. *Kinetische Messungen*: Die Aciditätsbestimmungen und sonstigen kinetischen Messungen wurden wie in der II. und III. Mitteilung³ durchgeführt. Die erhaltenen Meßwerte sind in Tabelle 2 und 3 zusammengestellt (bezüglich der verwandten Symbole vgl. I. c.⁸). Soweit nicht besonders vermerkt, wurde unter 0° in Methylchlorid und über 0° in Äthylenchlorid gemessen. Die Umsetzung von **7** mit *4,4'-Dimethyl-benzhydrol*, die überwiegend im Sinne einer thermischen Zersetzung verläuft, ist in Tab. 4 wiedergegeben.

¹⁵ M. W. D. Cohen, Recueil Trav. chim. Pays-Bas **38**, 119 (1919).

¹⁶ W. Th. Nauta, M. J. E. Ernsting und A. C. Faber, Recueil Trav. chim. Pays-Bas **60**, 915 (1941).

¹⁷ L. Alessandri, Atti Reale Accad. naz. Lincei, Rend. [5] **23**, 129, 216 u. a. (1914).

¹⁸ L. Semper und L. Lichtenstadt, Ber. dtsh. chem. Ges. **51**, 934 (1918).

Tab. 2. Berechnung der k' - und pK'_T -Werte aus den k'' -Werten

Säure	Diazo- verb.	$10^3 \cdot D$ T in °C	$10^3 \cdot S$ (Mol/l) $10^3 \cdot k''$ (min ⁻¹)				$10^3 \cdot S_x$ k'_T	pK'_T $pK^{(19)}$
			Messung					
			1	2	3	4		
Essigsäure	6	16.7	396	743	862	1270	180	+1.84
		+25	5.5	8.4	10.7	16.7	0.0152	+4.8
Essigsäure	7	8.35	280	440	671	797	20	+0.75
		-20	45.6	77.0	117	141	0.178	—
Benzoessäure	6	16.7	300	445	560	827	0	+1.61
		+25	9.8	10.9	13.8	20.2	0.0245	+4.6
Benzoessäure	7	8.35	190	212	253	285	0	+0.35
		-20	84.5	94.2	114	128	0.448	—
Hydrozimtsäure	6	16.7	267	400	490	666	85	+1.70
		+25	3.03	5.23	6.80	9.98	0.0169	+4.7
Hydrozimtsäure	7	8.35	178	200	244	267	100	-0.13
		-10	105	141	201	228	1.360	—
<i>o</i> -Kresol	7	8.35	1610	1770	1950	2180	1040	+1.59
		+25	14.3	18.6	23.7	29.1	0.0264	+7.2
<i>o</i> -Kresol	8	10.0	735	882	1029	1175	360	+1.30
		-9.5	18.6	25.9	33.1	40.5	0.0496	—
<i>o</i> -Chlorphenol	7	8.35	585	696	784	860	380	+0.71
		+25	39.9	60.8	77.8	92.4	0.190	+6.3
<i>o</i> -Chlorphenol	8	14.0	389	519	584	649	310	+0.50
		-10	26.9	66.5	88.3	108	0.310	—
<i>o</i> -Fluorphenol	7	8.35	267	365	445	551	175	+0.62
		+25	22.8	44.2	65.7	91.6	0.243	+6.2
<i>o</i> -Fluorphenol	8	12.0	238	298	372	447	190	+0.13
		-9.5	34.1	77.6	134	188	0.748	—
β -Naphthol	7	8.35	261	312	365	417	164	+0.60
		+25	24.6	38.2	51.2	64.5	0.254	+6.2
Benzophenoxim	7	8.35	187	212	296	314	92	+1.16
		+45	6.65	8.20	14.4	15.4	0.070	—
Wasser	7	8.35	715	860	1150	1720	20)	20)
		i. Dioxan	+65	3.92	3.63	2.81	1.77	20)

Tab. 3. Umrechnung der pK'_T -Werte auf die Vergleichstemperatur von 25°, nur für $T \neq 25^\circ$

Säure	Diazo- verb.	$10^3 \cdot D$ $10^3 \cdot S$	T in °C $10^3 \cdot k''$ (Min.)				E_A $pK'_T^{(21)}$	pK'_{25} pK
			Messung					
			1	2	3	4		
Essigsäure	7	8.35	-30	-26	-20	-16.5	9.4	-0.57
		440	35.1	47.6	77.0	96.0	+0.75	+5.0
Benzoessäure	7	8.35	-30	-25	-20	-15	10.1	-0.98
		190	34.0	58.4	84.5	131	+0.35	+4.6
Hydrozimtsäure	7	8.35	-25	-20	-15	-10	9.6	-1.01
		200	45.6	64.5	98.0	141	-0.13	+4.6
<i>o</i> -Kresol	8	10	-17	-9.5	-6	0	6.3	+0.66
		1175	27.6	40.5	47.6	60.6	+1.30	+7.3
<i>o</i> -Chlorphenol	8	14	-22	-18	-14	-10	7.2	-0.21
		649	55.5	70.5	84.9	108	+0.50	+6.4
<i>o</i> -Fluorphenol	8	12	-25	-19	-14.5	-9.5	6.1	-0.45
		298	41.7	49.9	61.1	77.6	+0.13	+6.2
Benzophenoxim	7	8.35	+39	+42	+45	+48	17.9	+1.97
		314	11.8	15.4	19.5	22.2	+1.16	+7.6 ²²⁾
Wasser	7	8.35	+50	+60	+70	—	19.9	4-5 ²²⁾
		i. Dioxan	174	9.10	21.2	44.8	—	2-3 ²²⁾

19) Kann ohne E_A -Wert (s. Tab. 3) nur für die bei 25° durchgeführten Messungen berechnet werden.

20) Kann wegen Nichterfüllung des Konzentrationsabhängigkeitsgesetzes nicht berechnet werden.

21) Bezüglich Berechnung vgl. Tab. 2.

22) Formaler Wert ohne Beziehung zur wirklichen Acidität.

23) Schätzungen, da genaue Berechnung nicht möglich (vgl. l. c. 20)).

Tab. 4. Berechnung der pK''_{25} -Werte für thermische Zersetzungsreaktionen

Diazoverbindung Lösungsmittel	$10^3 \cdot D$	T in $^{\circ}C$ $10^3 \cdot k''$ (Min.)				E_A	pK''_T ²⁴⁾ pK''_{25}
		1	2	3	4		
7	8.35	+30	+40	+45	+50	26.9	+1.63
Äthylchlorid		0.77	2.35	5.13	11.8		+2.57
7 + DMB ²⁵⁾	8.35	+50	+60	+70	—	17.6	+1.67
1.1.2-Trichlor-äthan	8.35	9.10	21.2	44.8	—		+3.02
8	8	0	+10	+10		14.7	+2.62
Methylenchlorid		0.94	2.05	2.68			+2.02

²⁴⁾ Für T wurden Mittelwerte aus den Messungen 1–4 eingesetzt, und zwar in der Reihenfolge der Beispiele: +40, +60 und +10°.

²⁵⁾ DMB = 4,4'-Dimethyl-benzhydrol (in einer molaren Konzentration von $174 \cdot 10^{-3}$).

[584/67]