

## N-NITROSIERUNG PRIMÄRER AROMATISCHER AMINE X.\* REAKTIONSKINETIK DER BISDIAZOTIERUNG EINIGER SUBSTITUIERTER BENZIDINDERIVATE

J. KROUPA, V. CHMÁTAL und M. MATRKA

*Forschungsinstitut für organische Synthesen, Pardubice - Rybitví*

Eingegangen am 5. März 1970

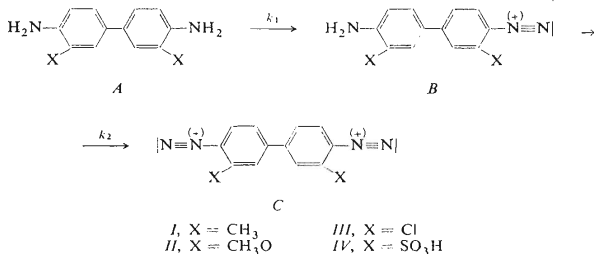
Es wurde der kinetische Verlauf der zweifachen Diazotierung einiger technologisch bedeutsamer Benzidinderivate in Chlorwasserstoffsäure von verschiedener Konzentration untersucht. Die Geschwindigkeitskonstanten dieser Reaktion wurden bei 5, 15 und 25°C gemessen, und aus der Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit wurde die Aktivierungsenergie der einzelnen Derivate ermittelt. Die Analyse der kinetischen Daten ergab, daß der die Reaktionsgeschwindigkeit der Bisdiazotierung bestimmende Schritt die Diazotierung der ersten Aminogruppe ist. Die Diazotierungsgeschwindigkeit der zweiten Aminogruppe ist um mehrere Potenzen höher und läßt sich mittels der zugänglichen Methodik nicht messen. In der Mitteilung wird der Einfluß der Substitution auf die Reaktionsgeschwindigkeit diskutiert. Die Messungen erfolgten unter Anwendung der bereits früher beschriebenen elektrochemischen biamperometrischen Methode.

Im Rahmen unserer Arbeiten über die N-Nitrosierung primärer aromatischer Diamine<sup>1-4</sup> befassen wir uns in dieser Mitteilung mit dem Studium der Bisdiazotierungskinetik der technologisch bedeutsamen Benzidinderivate *o*-Tolidin (*I*), *o*-Dianisidin (*II*), 3,3'-Dichlorbenzidin (*III*) und Benzidin-3,3'-disulfonsäure. Unter gleichen Bedingungen wurde auch die Reaktionsgeschwindigkeit der Bisdiazotierung von Benzidin gemessen, die wir bereits früher unter anderen Bedingungen untersucht haben<sup>1</sup>.

Der Problematik der Reaktionskinetik der Bisdiazotierung aromatischer Diamine wurde bisher nur sehr wenig Aufmerksamkeit entgegengebracht. Mit der Bisdiazotierung hat sich lediglich Vernikovskaja eingehender befaßt<sup>5</sup>. Diese Autorin stellte fest, daß die Diazotierung der zweiten Aminogruppe weitaus schneller verläuft als die primäre Diazotierung<sup>6</sup>, die zur Bildung des Monodiazoniumsalzes führt. Bei Benzidin als typischen und technologisch bedeutsamen Vertreter der primären aromatischen Diamine wurde dieser Reaktionsverlauf auch in einer unserer vorhergehenden Arbeiten bestätigt<sup>1</sup>.

\* IX. Mitteilung: diese Zeitschrift 36, 1695 (1971).

Hinsichtlich der Reaktionskinetik sind die untersuchten Stoffe bifunktionelle Verbindungen, die der zweifachen Diazotierung unterliegen. Der Bisdiazotierungsverlauf läßt sich gemäß Schema 1 veranschaulichen.



SCHEMA 1

Durch Reaktion des freien Amins *A* mit dem Nitrosierungsmittel entsteht primär das Monodiazoniumsalz *B*, das durch Reaktion mit einem weiteren Äquivalent des Nitrosierungsmittels das Bisdiazoniumsalz *C* liefert. Da aber die zweite Reaktion energetisch viel günstiger ist und daher auch schneller verläuft, entsteht selbst bei einem Mangel an Nitrosierungsmittel ein Gemisch der Bisdiazonium- und Monodiazoniumsalze.

Die Bisdiazotierung ist also in kinetischer Hinsicht eine Folge-Konkurrenzreaktion. Die Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten  $k_1$  und  $k_2$  erfordert die Kenntnis der Zeitabhängigkeit von wenigstens zwei der anwesenden Stoffe, am besten des Ausgangsstoffes und des Zwischenproduktes. Die analytische Verfolgung der Konzentration des bei der Reaktion als Zwischenprodukt entstehenden Monodiazoniumsalzes ist aber in diesem Fall äußerst problematisch und gelingt nicht einmal unter Anwendung spektraler Methoden. Da die Isolierung des Monodiazoniumsalzes in reinem Zustand zur Ermittlung seiner Reaktionsgeschwindigkeit mit salpetriger Säure nicht möglich ist, kann man in diesem Fall die betreffenden Beziehungen der Reaktionskinetik, die durch ein System von Differentialgleichungen in geschlossener Form ausgedrückt werden, nicht lösen. Auch in einfacheren Fällen, z.B. bei Anwendung der Ausgangsstoffe in gleicher Konzentration, ist die Lösung nicht immer eindeutig, da die Meßwerte der erforderlichen Genauigkeit des mathematischen Ausdrucks meist nicht genügen. Der einzige leicht lösbare Fall ist das System von Folgereaktionen, die sich voneinander durch die Größenordnung ihrer Geschwindigkeit unterscheiden. Der bestimmende Vorgang, d.i. die für den resultierenden Reaktionsprozeß geschwindigkeitsbestimmende Reaktion, ist dann die langsamste Reaktion.

Wie aus unseren Meßresultaten hervorgeht, ist im vorliegenden Fall, ähnlich wie bei der N-Nitrosierung von Benzidin, die Monodiazotierungsgeschwindigkeit ge-

schwindigkeitsbestimmend für die gesamte Bisdiazotierungsreaktion. Die Reaktionsgeschwindigkeit der zweiten Aminogruppe mit dem Nitrosierungsmittel ist derart schnell, daß man die Bisdiazotierung dieser Substanzen vereinfacht als eine bimolekulare Reaktion auffassen kann. Im Hinblick auf die aktive Teilnahme der Chloridionen bei der Diazotierung<sup>7</sup> wurde zur Berechnung des Geschwindigkeitskonstanten der Ausdruck

$$k = \frac{1}{2t} \cdot \frac{1}{[\text{Cl}^-]} \left( \frac{1}{a-x} - \frac{1}{a} \right) \quad (1)$$

herangezogen, wo  $a$  die Benzidin-Anfangskonzentration ist; der Faktor  $1/2$  wurde deshalb vor die Formel gesetzt, weil die Reaktion der ersten Aminogruppe, die die Gesamtgeschwindigkeit der Bisdiazotierung bestimmt, ein zweifaches Äquivalent salpetrige Säure erfordert.

Neben der Bestimmung der Bisdiazotierungs-Geschwindigkeitskonstanten der obengenannten Verbindungen wurden auch die betreffenden Aktivierungsenergien mit Hilfe der Arrheniusschen Gleichung berechnet. Bei Ausführung der Messungen wandten wir die schon früher von uns benutzte biamperometrische Methode<sup>8</sup> mit zwei polarisierten glänzenden Platinelektroden an.

## EXPERIMENTELLER TEIL

### Reagenzien, Lösungen und Apparat

Benzidin, *o*-Tolidin, *o*-Dianisidin, 3,3'-Dichlorbenzidin und Benzidin-3,3'-disulfonsäure waren chemisch reine Präparate der Firmen Lachema, Merck, Acna und Schering. Vor ihrer Anwendung wurden sie noch aus Äthanol umkristallisiert und ihre Reinheit papierchromatographisch kontrolliert<sup>9</sup>. Die 0,04N Natriumnitrit-Maßlösung und die Chlorwasserstoffsäurelösungen wurden nach den üblichen Literaturmethoden<sup>9,10</sup> bereitet.

Zur Messung wurde die übliche Schaltung für biamperometrische Indikation unter Anwendung handelsüblicher glänzender Platinelektroden (Labora, Prag) und eines automatischen Schreibers des Typs EZ-2 der gleichen Firma benutzt. An die Elektroden wurde die konstante Polarisationsspannung 400 mV angelegt. Die Höhe des elektrolytischen Stroms an den erhaltenen Aufzeichnungen war dann der analytischen Konzentration des Nitrits bzw. der salpetrigen Säure im Reaktionsgemisch proportional. In Anbetracht der Empfindlichkeitsabnahme der Platinelektroden muß man den Vorschaltwiderstand vor Eintritt in den Schreiber geeignet variieren. Als variablen Widerstand benutzten wir den Empfindlichkeitsreduktor aus dem Heyrovský-Polarographen Modell PV 301. Bei den kinetischen Versuchen wurde die Temperatur mit einem Höppler-Ultrathermostaten des Modells U-10 mit einer Genauigkeit von  $\pm 0,1^\circ\text{C}$  konstant gehalten.

Im Reaktionsgefäß mit den beiden Elektroden des Meßsystems wurde in 50 ml vorgelegte temperierte Chlorwasserstoffsäure mittels Injektionsspritze 1 ml 0,04N-NaNO<sub>2</sub> eingespritzt und, nach Einstellen des Registriergeräts, 1 ml 0,02N Lösung des aromatischen Diamins, die man durch Lösen von 0,5 mmol der Base oder des Hydrochlorids in 25 ml der betreffenden Säure gleicher Konzentration bereitet hatte, in gleicher Weise zugefügt. Aus Benzidin-3,3'-disulfonsäure wurde wegen der sehr geringen Löslichkeit dieser Substanz bloß ihre Lösung in Wasser bereitet. Beim Einspritzen der Aminlösung in das Reaktionsmedium, das 2 Äquivalente salpetrige Säure ent-

hielt, wurde gleichzeitig die automatische Registrierung eingeschaltet. Das Meßgefäß war mit einem schnell-laufenden Synchronrührer versehen, der während der ganzen Registrierdauer eingeschaltet war.

TABELLE I

Bisdiazotierungsgeschwindigkeit von Benzidin und seiner Derivate in Abhängigkeit von der Chlorwasserstoffsäure-Konzentration und der Temperatur

Substanz	Temperatur °C	$k \cdot 10^4, l^2/mol^2 \text{ min}$				
		0,1N-HCl	0,25N-HCl	0,5N-HCl	1N-HCl	2,5N-HCl
Benzidin	5	0,75	0,68	0,54	0,50	0,42
	15	1,90	1,48	1,45	1,30	1,28
	25	4,80	3,62	3,40	3,10	2,72
<i>o</i> -Tolidin	5	0,70	0,58	0,42	0,37	0,44
	15	2,18	1,52	1,10	1,08	1,50
	25	6,90	4,60	3,44	3,25	4,80
<i>o</i> -Dianisidin	5	0,90	0,78	0,68	0,66	0,56
	15	2,50	1,84	1,82	1,78	1,40
	25	7,10	5,50	4,90	4,55	4,20
3,3'-Dichlorbenzidin	5	47,5	33,6	28,4	-	-
	15	140	106	90,0	-	-
	25	423	320	-	-	-
Benzidin-3,3'-disulfonsäure	5	0,44	0,38	0,34	0,65	0,74
	15	0,95	0,84	0,79	1,48	1,74
	25	2,20	1,92	1,80	3,30	4,00

TABELLE II

Aktivierungsenergien der Bisdiazotierung und Unterschiede zwischen dem theoretischen und experimentell gemessenen Nitrosierungsmittelverbrauch in der Zeit  $2t_{1/2}$  bei der Bisdiazotierung von Benzidin und seiner Derivate in 0,25N Chlorwasserstoffsäure

Substanz	$E, \text{ kcal/mol}$	Unterschied
		%
Benzidin	14,4	0,5
<i>o</i> -Tolidin	17,1	1,2
<i>o</i> -Dianisidin	16,0	1,9
3,3'-Dichlorbenzidin	17,6	0
Benzidin-3,3'-disulfonsäure	13,9	4,8

## ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Die Bisdiazotierungskinetik dieser Benzidinderivate wurde im Medium von verschieden konzentrierter Chlorwasserstoffsäure u.zw. der Konzentration 0,1N-, 0,25N-, 0,5N-, 1N- und 2,5N-HCl untersucht. Der Grund für die Anwendung dieses Mediums lag im eindeutigen Reaktionsmechanismus besonders hinsichtlich des Nitrosierungsmittels, das in diesem Medium Nitrosylchlorid ist. Ein weiterer, nicht weniger triftiger Grund für die Anwendung von Chlorwasserstoffsäure als Reaktionsmedium war die unvergleichlich größere Löslichkeit der Hydrochloride z.B. gegenüber den Sulfaten.

Bei Anwendung von Chlorwasserstoffsäure sind die erhaltenen Gleichungen von 2. Ordnung. Zur Berechnung der Geschwindigkeitskonstanten wurde Gleichung (1) herangezogen. Aus den graphischen Aufzeichnungen der Zeitabhängigkeit des elektrolytischen Grenzstroms wird zwar eine genaue Angabe über die Nullkonzentration des Depolarisators (salpetrige Säure) erhalten, jedoch fehlt immer der genaue Kurvenbeginn. Dieser wurde deshalb auf graphischem Weg durch Auftragen des Kehrwertes der Höhe des gemessenen Grenzstroms gegen die Zeit bestimmt. Durch die Linearität dieser Beziehung wird zugleich die Berechtigung für die Anwendung der Gleichung 2. Ordnung verifiziert. Die Geschwindigkeitskonstanten der Bisdiazotierung der untersuchten Verbindungen sind in Tabelle I aufgeführt. Zum Vergleich sind in der Tabelle auch die Geschwindigkeitskonstanten der Bisdiazotierung von Benzidin in den gleichen Medien und bei den gleichen Temperaturen wie bei den übrigen Derivaten verzeichnet, obwohl bei einigen Chlorwasserstoffsäurekonzentrationen diese Werte bereits früher gemessen und diskutiert wurden<sup>1</sup>.

Mit Erhöhung der Chlorwasserstoffsäurekonzentration erfolgt ein Anstieg der Reaktionsgeschwindigkeit. Aber beim Vergleich der Werte der Geschwindigkeitskonstanten  $k$ , die unter den gegebenen Bedingungen konstant sein sollten, ist zu sehen, daß mit zunehmender Ionenstärke in allen Fällen eine Verlangsamung der Reaktion eintritt, einzig mit Ausnahme von Benzidin-3,3'-disulfonsäure, bei der nach vorübergehender Verlangsamung ein mäßiger Anstieg der Reaktionsgeschwindigkeit erfolgt.

Ferner wurde der Einfluß der Temperatur auf die Geschwindigkeit der Bisdiazotierungsreaktion untersucht und zu diesem Zweck Messungen bei 5, 15 und 25°C vorgenommen. Aus der gemessenen Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit wurden die Aktivierungsenergien dieser Reaktion für die einzelnen Verbindungen berechnet (Tab. II).

Aus dem Vergleich der Bisdiazotierungs-Geschwindigkeitskonstanten der einzelnen Derivate unter den gleichen Bedingungen geht hervor, daß am langsamsten die Bisdiazotierung von Benzidin-3,3'-disulfonsäure verläuft. Schneller verläuft die Bisdiazotierung von unsubstituiertem Benzidin und noch schneller die Bisdiazotierung von *o*-Tolidin und *o*-Dianisidin. Die Reaktionsgeschwindigkeit dieser beiden

Verbindungen ist etwa gleich. Weitaus am schnellsten verläuft die Bisdiazotierung von 3,3'-Dichlorbenzidin. Bei diesem Derivat sind bereits die ermittelten Geschwindigkeitskonstanten so groß, daß sie sich an der Anwendbarkeitsgrenze unserer Methode bewegen, weshalb die Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten der Bisdiazotierungsreaktion dieser Verbindung im Medium von höherer Konzentration als 0,5N-HCl nicht möglich war.

Die Unterschiede in den Reaktionsgeschwindigkeiten lassen sich durch die gleichzeitige Wirkung mehrerer verschiedener Einflüsse erklären. Bei 3,3'-Dichlorbenzidin bewirkt zweifellos das Chloratom in *ortho*-Stellung zur Aminogruppe eine Beschleunigung der Reaktion durch seinen induktiven Effect und außerdem auch durch Bindung eines Wasserstoffatoms der Aminogruppe<sup>11</sup>. Eine ähnliche Beschleunigung der Diazotierung wurde bei *o*-Chloranilin beobachtet und beschrieben<sup>12</sup>. Auch die Bisdiazotierungsgeschwindigkeit von *o*-Tolidin gegenüber Benzidin steht in Analogie zur höheren Diazotierungsgeschwindigkeit von *o*-Toluidin gegenüber Anilin<sup>13</sup>. Einigermassen stärker überrascht die höhere Bisdiazotierungsgeschwindigkeit von *o*-Dianisidin. Dieser Befund läßt sich dadurch erklären, daß die in *o*-Stellung befindliche Methoxygruppe mit Hilfe des freien Elektronenpaares des Sauerstoffatoms offenbar eine Wasserstoffbrücke mit einem Wasserstoffatom der Aminogruppe bilden<sup>11</sup> und dadurch die langsamste Stufe der Diazotierungsreaktion beschleunigen kann<sup>14,15</sup> (B).



Als letzte Verbindung wurde Benzidin-3,3'-disulfonsäure untersucht, deren langsame Reaktionsgeschwindigkeit man in diesem Fall durch die relativ voluminöse SO<sub>3</sub>H-Gruppe in *ortho*-Stellung erklären kann.

Bisher haben wir die Frage der Geschwindigkeit der zweiten Stufe der Bisdiazotierungsreaktion noch nicht erörtert. Wie bereits in der Einleitung erwähnt wurde, resultiert aus den Meßergebnissen, daß im Vergleich mit der Monodiazotierung diese Stufe eine größenordnungsmäßig höhere Reaktionsgeschwindigkeit aufweist. Auch wenn wir die möglichen experimentellen Fehler berücksichtigen, ist die direkte Berechnung der Geschwindigkeitskonstanten  $k_2$  unter diesen Bedingungen nicht möglich. Nichtsdestoweniger können wir uns aber teilweise von der Geschwindigkeit dieser Stufe überzeugen, indem wir den theoretischen und experimentell gemessenen Verbrauch des Nitrosierungsmittels miteinander vergleichen. Weil die in Wirklichkeit verlaufende Folgereaktion gegenüber der vereinfachten bimolekularen Reaktion langsamer ist, da wir nämlich eine unendlich schnelle zweite Reaktionsstufe in Betracht gezogen haben, wird ein Unterschied zwischen diesen beiden Werten auftreten. Dieser Unterschied ermöglicht den Vergleich der Geschwindigkeit der zweiten Stufe der Diazotierungsreaktion bei den einzelnen Verbindungen. Die Unterschiede zwischen dem theoretischen und dem experimentell ermittelten Nitrosierungsmittelverbrauch sind in Tabelle II aufgeführt. Da aber die Genauigkeit dieser Werte nicht

sehr groß ist, können sie nur zum groben Vergleich dienen. Wie aus den Daten in der Tabelle zu ersehen ist, verläuft die Diazotierung der zweiten Aminogruppe bei 3,3'-Dichlorbenzidin am schnellsten und bei Benzidin-3,3'-disulfonsäure am langsamsten. Bei dieser Verbindung wird die Verlangsamung der zweiten Reaktionsstufe gegenüber der Theorie durch sterische Hinderung bewirkt, ebenso wie dies auch bei der Monodiazotierungsgeschwindigkeit dieser Verbindung der Fall war. Aus den Meßresultaten ist aber dennoch deutlich zu ersehen, daß bei allen diesen Derivaten die Folgreaktion nach der Monodiazotierung viel schneller verläuft und mit der Geschwindigkeit der primären Monodiazotierung nicht größenordnungsmäßig vergleichbar ist.

*Frau E. Špačková aus unserem Laboratorium danken wir für ihre experimentelle Mitarbeit.*

#### LITERATUR

1. Chmátal V., Matrka M., Ságner Z., Zvěřina V.: Chem. průmysl 18, 389 (1968).
2. Kroupa J., Matrka M.: diese Zeitschrift 35, 2187 (1970).
3. Kroupa J., Matrka M.: diese Zeitschrift 36, 1960 (1971).
4. Matrka M., Kroupa J., Ságner Z., Zvěřina V.: Chem. průmysl 20, 473 (1970).
5. Vernikovskaja T. N.: Voprosy Anil. Chim. 1950, 56.
6. Schmid H., Hallaba E.: Monatsh. Chem. 87, 560 (1956).
7. Schmid H., Muhr G.: Ber. 70 B, 421 (1937).
8. Matrka M., Vaniček V.: Sammelband wissenschaftlicher Mitteilungen der technischen Hochschule für Chemie in Pardubice S. 299, 1959.
9. Gasparič J., Matrka M.: diese Zeitschrift 25, 1969 (1960).
10. Tomíček O.: *Odměrná analýza*. Herausgegeben von Přírodovědecké vydavatelství, Prag 1949.
11. Hambly A. N., O'Grady B. V.: Australian J. Chem. 15 (4), 626 (1963).
12. Aboul-Seoud A.: Anales Fis. y Quim. (Madrid) 64, 1037 (1968).
13. Okana M., Yoshira J.: J. Am. Chem. Soc. 75, 5175 (1953).
14. Abel E.: Monatsh. Chem. 85, 1169, 1312 (1954).
15. Schmid H.: Chem. Ztg. 86, 809 (1962).

Übersetzt von M. Wichsová.