

N-NITROSIERUNG

PRIMÄRER AROMATISCHER AMINE VIII.*

UNTERSUCHUNG

DER MONODIAZOTIERUNGSKINETIK VON *o*-PHENYLENDIAMIN

J. KROUPA und M. MATRKA

*Organisch-technologisches Laboratorium I,**Forschungsinstitut für organische Synthesen, Pardubice-Rybitví*

Eingegangen am 25. September 1969

Unter dem Gesichtspunkt des Reaktionsmechanismus und der Reaktionskinetik wurde die Diazotierung aromatischer Amine in zwei zusammenfassenden Referaten^{1,2} und in einer Monographie von Zollinger³ diskutiert. Der Mechanismus dieser Reaktion und die Form der den Reaktionsverlauf beschreibenden kinetischen Gleichungen hängen vornehmlich von der Natur des eigentlichen Nitrosierungsmittels ab. Demnach läßt sich die Reaktionsgeschwindigkeit im Prinzip durch die Geschwindigkeitsgleichungen der folgenden drei Formen ausdrücken: Durch die Gleichung 3. Ordnung für die Diazotierung im Medium, in dem das Nitrosierungsmittel Stickstofftrioxid ist (Gleichung (1)), durch Gleichung (2), wenn Nitrosierungsmittel mehrerer Typen anwesend sind, und schließlich durch die Gleichung zweiter Ordnung, die dann gilt, wenn die Nitrosierungsmittel aus salpetriger Säure in äquimolekularem Verhältnis entstehen (Gleichung (3)):

$$d[\text{ArN}_2^+]/dt = k[\text{ArNH}_2][\text{N}_2\text{O}_3] = k'[\text{ArNH}_2][\text{HNO}_2]^2, \quad (1)$$

$$d[\text{ArN}_2^+]/dt = k_1[\text{ArNH}_2][\text{N}_2\text{O}_3] + k_2[\text{ArNH}_2][\text{Y}], \quad (2)$$

$$d[\text{ArN}_2^+]/dt = k[\text{ArNH}_2][\text{Y}], \quad (3)$$

wo Y = NO, H₂NO₂, NOCl u.ä.

In der vorhergehenden Mitteilung haben wir uns mit der Monodiazotierung von *o*-Phenylen-diamin und mit dem Charakter der konkurrierenden Oxydationsreaktion befaßt. Die vorliegende Arbeit wurde mit der Zielsetzung des Studiums der Kinetik dieser Reaktion, die in zwei Stufen verlaufen kann, ausgeführt. In dieser Mitteilung beschränken wir uns auf die Monodiazotierung, während die Bisdiazotierung den Gegenstand einer weiteren Mitteilung bildet.

Beim Studium der Diazotierungskinetik wählten wir als Medium vorwiegend Säuren mittlerer Konzentration, in denen als Nitrosierungsmittel in erster Linie das Nitrosylkation NO⁺ und vielleicht auch das Nitrosoacidiumion H₂NO₂⁺ in Betracht kommen^{4,5}. In Schwefelsäure kann als weiteres mögliches Nitrosierungsmittel Nitrosylsulfat vorhanden sein^{6,7}. In Halogenwasserstoffsäure-Lösungen ist das hauptsächlich Nitrosierungsmittel das betreffende Nitrosylhalogenid⁸.

Das durch Diazotierung von *o*-Phenylen-diamin gebildete Monodiazoniumsalz wandelt sich rasch in das Cyclisierungsprodukt 1,2,3-Benzotriazol um. Diese Reaktion schließt die Anwendungsmöglichkeit einer der für das kinetische Studium üblichen Methoden aus⁹. Deshalb wandten wir als Meßmethode die biamprometrische Methode an, die sich uns beim Studium der Diazotierungskinetik der Nitraniline bewährt hatte¹⁰. Das Prinzip dieser Methode beruht auf der

* VII. Mitteilung: diese Zeitschrift 35, 2187 (1970).

Indikation der freien salpetrigen Säure im Reaktionsgemisch mit Hilfe von zwei mit konstanter Spannung polarisierten Platinelektroden.

EXPERIMENTELLER TEIL

Chemikalien und Apparatur. *o*-Phenylendiamin p.a. war das Erzeugnis der Firma Merck (Darmstadt, BRD), und Perchlorsäure p.a. wurde von der Firma Xenon (Lodz, Polen) geliefert. Die übrigen Chemikalien stammten von der tschechoslowakischen Firma Lachema (Brno) und waren ebenfalls von analytischer Reinheit. Die Maßlösungen, 0,1N-NaNO₂ und die Lösungen aller angewandten Säuren wurden in üblicher Weise bereitet¹¹.

Zur Messung wurde die übliche Schaltung für biamprometrische Indikation unter Anwendung handelsüblicher glänzender Platinelektroden (Labora, Prag) und eines automatischen elektronischen Schreibers des Typs EZ-2 der gleichen Firma benutzt. An die Elektroden wurde die konstante Polarisierungsspannung 400 mV angelegt. Die Höhe des elektrolytischen Stroms an den erhaltenen Aufzeichnungen war der analytischen Konzentration des Nitrits bzw. der salpetrigen Säure im Reaktionsgemisch proportional. In Anbetracht der Empfindlichkeitsabnahme der Platinelektroden mußte man den vor dem Eintritt in den Schreiber vorgelegten Widerstand variieren. Als veränderlichen Widerstand benutzten wir den Empfindlichkeitsreduktor aus dem Heyrovský-Polarographen Modell PV 301.

Arbeitsgang. In 50 ml temperierte Lösung der gemessenen Säure im Reaktionsgefäß mit dem Meßsystem wurde mittels Injektionsspritze 1 ml 0,1N-NaNO₂ eingespritzt und, nach Einstellen des Registriergeräts, 1 ml 0,1N Phenylendiaminlösung zugefügt, die man durch Lösen von 0,5 mmol *o*-Phenylendiamin in 50 ml der betreffenden Säure gleicher Konzentration bereitet hatte. Gleichzeitig mit dem Zusatz der Phenylendiaminlösung wurde die automatische Registrierung eingeschaltet und das Reaktionsgemisch mit einem schnell-laufenden Synchronrührer gerührt.

ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Die Messung der Diazotierungskinetik von *o*-Phenylendiamin wurde in erster Reihe im Medium von verschieden konzentrierter Chlorwasserstoffsäure u.zw. der Konzentration 0,1N-, 0,25N-, 0,5N-, 1N-, 2,5N-, 5N-, 8N- und 11,2N-HCl ausgeführt. Zur Ermittlung der Aktivierungsenergie wurde die Diazotierung bei den drei Temperaturen 6,5°, 15° und 25°C bewerkstelligt. Zur Berechnung der Geschwindigkeitskonstanten wurde die Lösung der Gleichung (3) in der Form

$$k = \frac{1}{t} \left(\frac{1}{a-x} - \frac{1}{a} \right) \quad (4)$$

angewandt, wo *a* die Amin- bzw. Nitrit-Anfangskonzentration (die Reaktion wird bei gleicher Konzentration der beiden Komponenten vorgenommen) und *x* die durch die Reaktion bewirkte Konzentrationsabnahme dieser Stoffe ist. Im Hinblick auf die bekannte aktive Teilnahme der Chloridionen bei der Diazotierung¹² kann man zur Berechnung der Diazotierungsgeschwindigkeit Formel (5) heranziehen, und die berechnete Geschwindigkeitskonstante \bar{k} sollte nicht von der Chloridionenkonzentration in der Lösung abhängig sein.

$$k = \bar{k}[\text{Cl}^-]. \quad (5)$$

Die gemessenen und berechneten Geschwindigkeitskonstanten *k* und \bar{k} sind in Tabelle I aufgeführt, aus der zu entnehmen ist, daß die *k*-Werte in Abhängigkeit von der Chloridionenkonzentration zunehmen (die Chloridionen beschleunigen die Reaktion). Gleichzeitig verlang-

samen die Chloridionen auch die Reaktion durch ihren negativen Salzeffekt, so daß der in Tabelle I aufgeführte \bar{k} -Wert nicht ganz konstant ist und mit steigender Ionenstärke abnimmt.*

Die Diazotierungsgeschwindigkeit steigt mit der Chlorwasserstoffkonzentration nicht grenzenlos an, sondern durchschreitet in Abhängigkeit von der Chlorwasserstoffkonzentration ein Maximum. Ein ähnliches Maximum bei annähernd gleicher Konzentration beobachtete z.B. Schmid¹³ bei der Diazotierung von Anilin. Die Existenz des Maximums wird durch das Gleichgewicht im System salpetrige Säure-Chlorwasserstoffsäure-Nitrosylchlorid erklärt².

Mittels der bei verschiedenen Temperaturen gemessenen Geschwindigkeitskonstanten wurde dann nach der Arrheniusschen Gleichung die Aktivierungsenergie der Diazotierung berechnet, die in 0,5N-HCl 7,3 kcal/mol beträgt.

Die für die Berechnung der Geschwindigkeitskonstanten benutzten Geschwindigkeitsgleichungen sind nicht absolut korrekt, da man bei den hohen Ionenstärken, unter denen gearbeitet wurde, geeignete empirische Korrekturfaktoren anwenden müßte. Die Formeln der klassischen Debye-Hückelschen Theorie besitzen hier nur annähernde Gültigkeit. Ein weiterer bedeutsamer Umstand bei Ausführung der Berechnungen war der relativ große Bestimmungsfehler der Reaktionsgeschwindigkeit, der bei hohen Meßwerten bis 15% betrug. Die Ursachen dafür, die sich nicht ausschalten lassen, liegen z.B. in der Zusatzgeschwindigkeit des Amins, in seiner Verührungs geschwindigkeit im Reaktionsgemisch und in der Verzögerung der mechanischen Registrierung. Angesichts dieser Tatsachen konnten wir auch nicht zur Berechnung der weiteren charakteristischen thermodynamischen Größen schreiten. Die gleichen Schlüsse gelten auch für die übrigen weiter angeführten Messungen in anderen Medien von hoher Konzentration.

Weitere Medien, in denen wir die Diazotierungskinetik untersuchten, waren Schwefelsäure der Konzentration 1N-, 2N-, 5N- und 10N-H₂SO₄, Perchlorsäure der Konzentration 1N-, 2,5N-, 5N- und 7,5N-HClO₄, Phosphorsäure der Konzentration 3N-, 5N-, 10N, 15N- und 20N-H₃PO₄ und Bromwasserstoffsäure der Konzentration 0,1-, 0,25- und 0,5-HBr. Die Messungen wurden

TABELLE I

Diazotierungsgeschwindigkeitskonstanten von *o*-Phenylendiamin in Chlorwasserstoffsäure-Medium

HCl-Konzentration mol/l	$k \cdot 10^4$, l/mol min			$\bar{k} \cdot 10^3$, l ² /mol ² min		
	6,5°C	15°C	25°C	6,5°C	15°C	25°C
0,1	0,410	0,625	0,950	41,0	62,5	95,0
0,25	1,00	1,55	2,45	40,0	62,0	94,0
0,5	1,95	3,00	4,70	39,0	60,0	94,0
1	2,95	4,30	6,60	29,5	43,0	66,0
2,5	3,40	5,10	8,00	13,6	20,4	32,0
5	11,5	17,0	25,0	23,0	30,6	50,0
8	1,85	2,85	4,40	2,30	3,60	5,5
11·2	0,026	0,039	0,060	0,023	0,035	0,053

* Diese Deutung ist bloß approximativ, da man auch das Verhalten des untersuchten Amins in konzentrierten Säuren in Betracht ziehen müßte.

in diesen Fällen bei 5°, 15° und 25°C ausgeführt. Nach einigen Beobachtungen¹⁴⁻¹⁷ existiert in diesen Medien salpetrige Säure in Form des Kations NO⁺ (im Fall von Bromwasserstoffsäure in Form von NOBr). Dies gilt besonders bei höheren Konzentrationen dieser Säuren. In Säuren von mittlerer Konzentration ist nach Challis und Ridd⁷ das Nitrosierungsmittel das Nitrosoacidiumion. In Säuren von sehr kleiner Konzentration ist das Nitrosierungsmittel Stickstofftrioxid. In den von uns angewandten Medien kommen die ersten beiden Möglichkeiten in Betracht. Da die kinetischen Gleichungen für die beiden Nitrosierungsmittelarten gleich sind, wurde zur Berechnung der Geschwindigkeitskonstanten Gleichung (3) angewendet und für ihre Lösung die Form (4) herangezogen. Aus der gefundenen Zeitabhängigkeit der Konzentrationsabnahme der salpetrigen Säure wurden dann für diese Medien die Geschwindigkeitskonstanten und Aktivierungsenergien berechnet, die in Tabelle II zusammengestellt sind.

Aus den Ergebnissen folgt, daß eine Säure-Optimalkonzentration besteht, bei der die Diazotierungsgeschwindigkeit am größten ist. Bei Perchlorsäure liegt diese bei etwa 5,5N-HClO₄, bei Schwefel- und Phosphorsäure bei höheren Konzentrationen. Eine ähnliche Abhängigkeit wie bei der *o*-Phenylendiamin-Diazotierungsgeschwindigkeit von der Chlorwasserstoffkonzentration wurde auch bei Anilin beobachtet². Die starke Abnahme der Geschwindigkeit dieser Reaktion mit steigender Säurekonzentration, beginnend bei einem Säuregehalt, bei dem salpetrige Säure bereits nur als Nitrosylkation vorhanden ist, läßt sich nach Challis und Ridd⁷

TABELLE II

Diazotierungsgeschwindigkeitskonstanten von *o*-Phenylendiamin in Schwefelsäure-, Perchlorsäure-, Phosphorsäure- und Bromwasserstoffsäurelösung

Säure	N	$k \cdot 10^3, \text{l mol}^{-1} \text{min}^{-1}$			$E, \text{kcal/mol}$
		5°C	15°C	25°C	
H ₂ SO ₄	1	11,8	21,9	38,6	9,6
	2	11,6	22,0	39,0	
	5	14,4	26,5	47,0	
	10	24,0	42,0	75,5	
H ₃ PO ₄	3	7,2	11,0	17,8	7,8
	5	13,2	22,0	35,0	
	10	14,3	23,5	37,9	
	15	20,5	33,0	53,0	
	20	29,0	46,5	73,5	
HClO ₄	1	17,5	28,7	45,7	7,7
	2,5	21,0	34,0	53,5	
	5	85,2	135	210	
	7,5	25,7	38,7	56,5	
HBr	0,1	6,2	7,45	15,5	—
	0,25	15,5	18,0	37,5	
	0,5	29,5	36,0	70,0	

dadurch erklären, daß die Folgereaktion nach der eigentlichen Nitrosierungsreaktion zur zeitbestimmenden wird.

Abschließend sei bemerkt, daß die Diazotierung einer Aminogruppe des *o*-Phenylendiaminmoleküls in den gemessenen Lösungen nicht nur realisierbar ist, sondern sich ihr Verlauf auch kinetisch auswerten läßt. Oxydative Konkurrenzreaktionen treten unter den gegebenen Bedingungen bloß in vernachlässigbar kleinem Ausmaß auf und behindern nicht die kinetischen Messungen.

Für die experimentelle Mitarbeit und anregende, diese Arbeit betreffende Bemerkungen danken wir Dr. V. Chmátal aus unserem Laboratorium.

LITERATUR

1. Ridd J. H.: *Quart. Rev. (London)* 1962, 418.
2. Schmid H.: *Chem. Ztg.* 86, 809 (1962).
3. Zollinger H.: *Chemie der Azofarbstoffe*. Birkhäuser Verlag, Basel 1958.
4. Schmid H.: *Z. Elektrochem.* 43, 626 (1937).
5. Hughes E. D., Ingold C. K., Ridd J. H.: *J. Chem. Soc.* 1958, 58.
6. Bayliss N. S., Watts D. W.: *Australian J. Chem.* 9, 319 (1956).
7. Challis B. C., Ridd J. H.: *Proc. Chem. Soc.* 1961, 173.
8. Hammett L. P.: *Physical Organic Chemistry*. McGraw-Hill, New York 1940.
9. Matrka M., Vaníček V.: *Sammelband wissenschaftlicher Mitteilungen der Technischen Hochschule für Chemie, Pardubice* 1959, 299; *Chem. Abstr.* 54, 13 832 (1960).
10. Štěrba V., Ságner Z., Matrka M.: *diese Zeitschrift* 30, 3333 (1965).
11. Tomíček O.: *Odměrná analyza*. Herausgegeben von Přírodovědecké vydavatelství, Prag 1949.
12. Schmid H., Muhr G.: *Ber.* 70 B, 421 (1937).
13. Schmid H., Pfeifer R.: *Monatsh. Chem.* 84, 832 (1953).
14. Singer K., Vamle P. A.: *J. Chem. Soc.* 1956, 3971.
15. Deno N. C., Berkheimer H. E., Evans W. L., Peterson H. J.: *J. Am. Chem. Soc.* 81, 2344 (1959).
16. Seel F., Winkler R.: *Z. Physik. Chem., Neue Folge* 25, 217 (1960).
17. Krenmayr P.: *Dissertation*. Technische Hochschule, Wien 1962.

Übersetzt von M. Wichsová.