

N-DIAZOKUPPLUNG I.

REAKTION VON BENZOLDIAZONIUMCHLORID UND EINIGEN
SEINER *p*-UND *m*-SUBSTITUIERTEN DERIVATE MIT DIMETHYLAMIN

M. REMEŠ, J. DIVIŠ, V. ZVĚŘINA und M. MATRKA

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

Eingegangen am 22. Juni 1972

Es wurde die Kinetik der N-Diazokupplung des Benzoldiazoniumions mit Dimethylamin im wäßrigen Medium mit Hilfe der amperometrischen Methode untersucht. Es wurde die Abhängigkeit der N-Diazokupplungsgeschwindigkeit von der Hydroxoniumionenkonzentration sowie von der Ionenstärke und Temperatur überprüft.

Der Einfluß der Substitution im Aryldiazoniumion auf die N-Diazokupplungsgeschwindigkeit wurde vom Gesichtspunkt der vorgeschalteten azidobasischen Gleichgewichte beider reagierenden Komponenten unter optimalen Reaktionsbedingungen einbezogen. Die gewonnenen Geschwindigkeitskonstanten wurden mit den Hammettschen σ -Konstanten korreliert. Der Reaktionsmechanismus wurde erörtert.

Die N-Diazokupplung aliphatischer Amine und aromatischer Diazoverbindungen wurde vom Gesichtspunkt des Reaktionsmechanismus aus keiner Untersuchung unterzogen und insofern ihr einige Aufmerksamkeit geschenkt wurde, geschah dies stets lediglich vom Gesichtspunkt der Herstellung der Arylalkyltriazoniumverbindungen aus¹⁻⁴. Ihre Bedeutung ist jedoch darin zu erblicken, daß an der Hand dieser Reaktion die Reaktivität des Benzoldiazoniumions untersucht und die gewonnenen Erkenntnisse im Bereich der Reaktionen des Benzoldiazoniumchlorids mit Aminosäuren, Proteinen sowie mit den Basen der Nucleinsäuren u.ä. nutzbar gemacht werden können; dies hat einerseits für die histologische Chemie, andererseits für das die Reaktivität dieser Verbindungen zu elektrophilen Reagentien betreffende Modellstudium Bedeutung. Dieser Zustand hängt nicht zuletzt mit der Problematik der chemischen Karzinogenese des Benzoldiazoniumions⁵ und indirekt mit den karzinogenen Einwirkungen der Arylalkyltriazenverbindungen zusammen, die durch Protolyse sehr bereitwillig die entsprechenden Benzoldiazoverbindungen geben⁶.

In der vorliegenden Arbeit wurde die Reaktionskinetik dieses Typs sowie die Reaktion des Benzoldiazoniumchlorids mit Dimethylamin untersucht. Es gelangte die amperometrische Methode mit einer Quecksilbertropf-indikatorelektrode zur Anwendung. Das Prinzip dieser Methode beruht auf dem Verhalten des Benzoldiazoniumions an der Quecksilbertropfelektrode, an der es sich bereitwillig zu zwei gut entwickelten polarographischen Wellen reduziert, von denen die eine einelektronisch ist und bei $-0,3$ bis $-0,4$ V in Erscheinung tritt, während sich die andere als vierelektronisch erweist und bei $-0,6$ bis $-0,7$ V (gemessen gegen GKE) entsteht⁷. Die sich

bildenden Triazenverbindungen werden – der $E_{1/2}$ -Bereich der ersten Triazen verbindungsstelle ausgenommen – gleichfalls vierelektronisch⁸ reduziert. Es wurde daher bei der eingesetzten Spannung von $-0,45$ V und unter Bedingungen praktisch linearer Beziehung zwischen dem Wert des Grenzstroms und der Benzoldiazoniumchloridkonzentration gearbeitet. Der Einfluß der Hydroxoniumionenkonzentration, der Ionenstärke und der Temperatur auf die Geschwindigkeit der N-Diazokupplung wurde von uns eingehend untersucht. Im weiteren wurde unsere Aufmerksamkeit dem Einfluß der Substituenten in der *p*- und *m*-Stellung im Benzoldiazoniumchlorid auf die Geschwindigkeit der Reaktion mit Dimethylamin geschenkt. Für diese Untersuchung wurden von uns solche Reaktionsbedingungen gewählt, bei denen die vorgeschalteten azidobasischen Gleichgewichtszustände sowohl der verwendeten Benzoldiazoniumsalze als auch die des Dimethylamins respektiert wurden. Die gewonnenen Geschwindigkeitskonstanten bei einheitlichem pH-Wert wurden mit den Hammettschen σ -Konstanten korreliert und die gewonnenen Ergebnisse besprochen.

EXPERIMENTELLER TEIL

Anilin sowie die verwendeten *p*- und *m*-substituierten Anilinderivate zur Herstellung der Modell-Benzoldiazoniumsalze waren chemisch und analysenrein (Lachema, Bayer, Merck, Apolda). Das verwendete Dimethylamin war chemisch rein (Fa. Bayer); sein Gehalt wurde mit Hilfe konventioneller Neutralisationsanalyse bestimmt⁹. Auch die übrigen Chemikalien waren analysenrein (Fa. Lachema). Als Pufferlösungen gelangten Britton–Robinsonsche Puffer mit genau definierten Ionenstärken zur Anwendung¹⁰. Die 0,01M Benzoldiazoniumsalzlösungen wurden gleichfalls mittels eines konventionellen, in der Literatur beschriebenen Verfahrens¹¹ hergestellt. Zu den kinetischen Messungen wurde die von Elofson und Mecherly⁷ beschriebene Apparatur herangezogen, jedoch mit dem Unterschied, daß in das Elektrodensystem eine Spannung von $-0,45$ V eingesetzt wurde. Die durch den Tropfen verursachten Oszillationen der Aufzeichnung wurden durch den elektrolytischen Kondensator 1000 μ F/25 V (Fa. Tesla) gedämpft. Als Galvanometer gelangte der elektronische Linienschreiber EZ 2 zur Anwendung. Die Höhe des mit Quecksilber gefüllten Reservoirs betrug 56 cm, die Tropfendauer 0,5 Sekunden und das Tropfengewicht 3,23 mg. Die Kontrolle der Hydroxoniumionenkonzentration in den Reaktionsgemischen nach der Reaktion wurde mit Hilfe des Apparats "Precision pH-meter" (Radelkis, Budapest) unter Verwendung einer hochohmigen Indikator-Glaselektrode und einer gesättigten Vergleichs-Kalomel-elektrode (Fa. Labora) durchgeführt.

Kinetische Messungen

In ein Reaktionsgefäß mit Doppelmantel, den temperiertes Wasser von erforderlicher Temperatur durchfloß, wurden 76,8 ml Britton–Robinsonsche Pufferlösung vom entsprechenden pH-Wert vorgelegt. Dann wurde die Lösung 10 Minuten mit Stickstoff durchperlt, worauf 1,6 ml vorher mit Stickstoff durchperltes 0,01M Benzoldiazoniumchlorid zugegeben wurden. Während der Reaktion wurde in das Reaktionsgemisch Stickstoff mit verminderter Geschwindigkeit eingeleitet. Ein anderes Molverhältnis des Benzoldiazoniumchlorids zum Dimethylamin wurde durch Änderung der Dimethylaminmenge gewonnen. Dabei wurde eine solche Menge an Pufferlösung gewählt, daß das Gesamtvolumen des Reaktionsgemisches stets 80 ml betrug. Aus der Aufzeichnung der kinetischen Kurve wurde in bestimmten Zeitintervallen die Benzoldiazonium-

chloridkonzentration abgelesen und die gewonnenen Werte wurden in die integrierte Form der Differentialgleichung der bimolekularen Reaktion zweiter Ordnung eingesetzt, worauf die entsprechenden Geschwindigkeitskonstanten berechnet wurden. Bei der Messung der Geschwindigkeitskonstanten der substituierten Benzoldiazoniumchloridderivate wurde als universale, der linearen Beziehung zwischen $\log k$ und dem pH-Wert entsprechende Hydroxoniumionenkonzentration ein Puffer mit dem pH-Wert 8 und einer Ionenstärke von 0,5 herangezogen. Die Messungen wurden bei der Temperatur von 25°C durchgeführt. Die Geschwindigkeitskonstanten wurden mit den σ -Substitutionskonstanten auf Grund der klassischen Hammettschen Gleichung korreliert. Die Messungsergebnisse sind in Tabelle I angeführt.

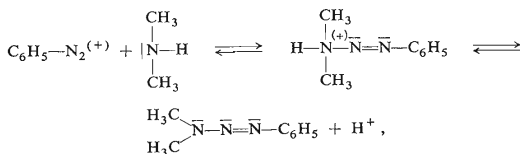
TABELLE I

Abhängigkeit der bei der N-Diazokupplung des Benzoldiazoniumchlorids mit Dimethylamin festgestellten Geschwindigkeitskonstanten vom pH-Wert bei 25°C und der Ionenstärke 0,5

pH	$k_2, 1 \text{ mol}^{-1} \text{ min}^{-1}$	pH-log k_2	pH	$k_2, 1 \text{ mol}^{-1} \text{ min}^{-1}$	pH-log k_2
7,40	12,26	6,31	9,45	1 225	6,36
8,13	81,29	6,22	9,65	1 888	6,37
8,85	308,0	6,36	10,56	13 127	6,44

ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Wie aus den kinetischen Reaktionsmessungen hervorging, handelt es sich im ganzen untersuchten Bereich der Hydroxoniumionenkonzentration (pH 7,4 bis 10,56) in Grenzen der Molverhältnisse von Benzoldiazoniumchlorid und Dimethylamin 1 : 5 bis 1 : 30 im Temperaturbereich von 25 bis 55°C und bei einer Ionenstärke des Reaktionsmediums von 0,005 bis 1,0 um eine bimolekulare Reaktion zweiter Ordnung. Es kann daher vorausgesetzt werden, daß die Reaktion folgendermaßen verläuft:



wobei in die Reaktion lediglich das freie Dimethylamin eintritt. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist durch die Beziehung

$$d/dt = k_2[\text{C}_6\text{H}_5\text{—N}_2^{(+)}][(\text{CH}_3)_2\text{NH}]$$

gegeben. Ein bedeutsamer Faktor, der die Reaktionsgeschwindigkeit beeinflusst, ist vor allem in der Hydroxoniumionenkonzentration des verwendeten Mediums zu erblicken. Wie aus den Angaben in Tabelle I ersichtlich ist, wächst $\log k_2$ linear mit steigendem pH-Wert, wobei der Richtungskoeffizient dieser Abhängigkeit praktisch eins ist. Diese Abhängigkeit wurde bereits früher bei der die C-Diazokupplung der Benzoldiazoniumsalze mit Phenol, ggf. mit Verbindungen mit aktiver Methylengruppe betreffenden Untersuchung beobachtet. Auf Grund dieser Tatsachen kann vorausgesetzt werden, daß der eigentlichen Substitutionsreaktion azidobasische Gleichgewichte vorgeschaltet sind, und zwar sowohl für das elektrophile Reagens als auch für das attackierte Amin. Im ersten Fall handelt es sich um das Gleichgewicht Benzoldiazoniumkation–Benzoldiazotat, im zweiten Fall um die protonisierte und nichtprotonisierte Form des Dimethylamins. Wie aus der zum Ausdruck gebrachten Reaktion in der Gleichung ersichtlich ist, erweist sich die Reaktion als reversibel und es erfolgt leicht Protolyse des entstandenen 1-Phenyl-3,3-dimethyltriazens⁶, im gegebenen pH-Bereich tritt jedoch diese Reaktion nicht ein.

Mit dem Anwachsen der Ionenstärke von 0,005 auf 1,0 erfolgt Sinken der Geschwindigkeitskonstanten um das fast Zweieinhalbfache (25°C, pH 9,65).

μ	0,005	0,020	0,100	0,500	1,000
$k_2, 1\text{mol}^{-1}\text{min}^{-1}$	4 076	4 352	2 814	1 888	1 687

Die Abhängigkeit des $\log k_2$ sowohl von μ als auch von $\sqrt{\mu}$ erweist sich als nicht-linear, wodurch die kompliziertere Einwirkung von Fremdionen auf die untersuchte Reaktion angedeutet wird.

Der Einfluß der Temperatur auf die Reaktionsgeschwindigkeit der N-Diazokupplung des Benzoldiazoniumions mit Dimethylamin wurde von uns im Temperaturbereich von 25° bis 55°C (pH 8,13, μ 0,5) untersucht.

$t^\circ\text{C}$	25	35	45	55
$k_2, 1\text{mol}^{-1}\text{min}^{-1}$	81,29	254,0	697,0	1 515

Die gemessenen Werte entsprechen sehr gut der Arrhenius-Beziehung; mit Temperaturerhöhung um 10°C wächst, entsprechend der Aktivierungsenergie von 18,25 kcal/mol, die Geschwindigkeitskonstante ungefähr um das Dreifache.

Im weiteren wurde die N-Diazoniumkupplung bei zehn Benzoldiazoniumsalzen untersucht, die mit Dimethylamin in einem solchen pH-Bereich gekuppelt wurden, daß die Existenz des Benzoldiazoniumions sichergestellt wurde.* Wie mit Hilfe

* Siehe azidobasisches Gleichgewicht $\text{Ar}-\text{N}_2^+ + 2\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{Ar}-\text{N}_2\text{O}^{(-)} + \text{H}_2\text{O}$.

kinetischer Messungen nachgewiesen wurde, verlief die N-Diazokupplung in allen Fällen auf Grund eines bimolekularen Mechanismus als Reaktion zweiter Ordnung, wobei die Reaktionsgeschwindigkeit mit wachsendem pH-Wert des Reaktionsmediums anwächst:

Substituent	4-N(CH ₃) ₂	4-NH ₂	4-OC ₂ H ₅	4-OCH ₃
$k_2, 1 \text{ mol}^{-1} \text{ min}^{-1}$	0,0178	0,2090	1,229	3,725
Substituent	4-CH ₃	3-CH ₃	H	3-OCH ₃
$k_2, 1 \text{ mol}^{-1} \text{ min}^{-1}$	9,130	35,50	45,70	55,0
Substituent	4-Br	4-Cl	3-Cl	4-NO ₂
$k_2, 1 \text{ mol}^{-1} \text{ min}^{-1}$	100,0	166,0	309,2	603,0

Im Bestreben, die gesetzmäßige Beziehung zwischen dem Substituenten im Benzoldiazoniumchloridmolekül und der Geschwindigkeitskonstanten der N-Diazokupplung zu finden, wurden die Geschwindigkeitskonstanten mit den Hammettschen σ -Konstanten korreliert¹². Es wurden zufriedenstellende Übereinstimmungen erreicht, der lineare Richtungskoeffizient beträgt 3,47.

Wie aus den Ergebnissen hervorgeht, wird in Übereinstimmung mit den allgemein gültigen Regeln die Elektrophilität durch die Gegenwart von Substituenten mit Elektronenakzeptor-Charakter erhöht, mit Elektronendonator-Charakter hingegen vermindert. Im Vergleich mit einigen Ergebnissen der kinetischen Messungen der N-Diazokupplung des Benzoldiazoniumions mit N-Methylanilin¹³ ist die von uns gefundene Reaktionskonstante etwas niedriger; diese Erscheinung kann unserer Ansicht nach zufolge der Gegenwart zweier Methylgruppen im Molekül des untersuchten Dimethylamins durch Erhöhung der Substratreaktivität verursacht werden. Die Frage des Substrateinflusses auf die Reaktionsgeschwindigkeit der N-Diazokupplung ist Gegenstand einer weiteren Arbeit.

Abschließend sprechen wir Herrn Z. Sägner für die polarographische Messung des Benzoldiazoniumchlorid- und 1-Phenyl-3,3-dimethyltriazenverhaltens an der Quecksilbertropfelektrode unseren Dank aus.

LITERATUR

1. Zollinger H.: *Chemie der Azofarbstoffe*. Birkhäuser Verlag, Basel 1958.
2. Norman R. O. C., Taylor R.: *Electrophilic Substitution in Benzenoid Compounds*, S. 92. Elsevier, Amsterdam 1965.
3. Zollinger H.: *Chem. Rev.* 51, 347 (1952).
4. Shine H. J.: *Aromatic Rearrangements*, S. 212. Elsevier, New York 1967.
5. Matrka M., Zvěřina V., Marhold J.: Vortrag auf der Konferenz *Fortschritte in der Farbstoffchemie*, Pardubice 1971.
6. Zvěřina V., Diviš J., Remeš M., Matrka M.: *Chem. průmysl* 22, 454 (1972).
7. Elofson R. M., Edsberg R., Mecherly P. A.: *J. Electrochem. Soc.* 97, 166 (1950).
8. Matrka M., Zvěřina V., Ságner Z., Marhold J.: diese Zeitschrift 34, 1413 (1969).
9. Tomiček O.: *Odměrná analýza*. Herausgegeben von Přírodovědecké nakladatelství, Prag 1949.
10. Bates G. R.: *Determination of pH. Theory and Practice*. Wiley, New York 1965.
11. Lastovskij R. P., Vajštejn Ju. I.: *Techničeskij Analiz v Proizvodstve Promežutočnych Produktov i Krasitelej*. Goschimizdat, Moskau 1958.
12. Norman R. O. C., Taylor R.: *Electrophilic Substitution in Benzenoid Compounds*, S. 287. Elsevier, New York 1965.
13. Beránek V., Kořínková H., Vetešník P., Večeřa M.: diese Zeitschrift 37, 287 (1972).

Übersetzt von K. Grundfest.