

## ESTERIFIZIERUNGSKINETIK MIT HILFE VON *p*-(N,N-DIMETHYLAMINO)BENZOL-*p'*-AZOBENZOYLCHLORID

D. TOCKSTEINOVÁ, H. PECHOVÁ und J. CHURÁČEK

*Institut für analytische Chemie,  
Technische Hochschule für Chemie, Pardubice*

Eingegangen am 4. Mai 1972

Es wurde die kinetische Gleichung für die Reaktion des *p*-(N,N-Dimethylamino)benzol-*p'*-azobenzoylchlorids mit Wasser, Methanol und Äthanol ermittelt und die entsprechenden Geschwindigkeitskonstanten wurden bestimmt.

Zum Nachweis und der Identifizierung von Alkoholen wurde eine Reihe von Methoden, welche Reaktivität des Wasserstoffs der Hydroxylgruppe benützen, ausgearbeitet. Die meist verwendeten Methoden beruhen auf der Bildung von Estern, vor allem von Estern der substituierten Benzoesäure. Vor kurzem kam für die Alkoholidentifizierung ein neues Reagens, das *p*-(N,N-Dimethylamino)benzol-*p'*-azobenzoylchlorid<sup>1,2</sup> zur Anwendung. Wie sich zeigte, weisen die entsprechenden Derivate sehr gute chromatographische Eigenschaften auf und übertreffen in vielem das bisher am meisten verwendete 3,5-Dinitrobenzoylchlorid. Das erwähnte Reagens ist zum Unterschied vom 3,5-Dinitrobenzoylchlorid sehr beständig und intensiv rot gefärbt. Chromatographisch können im Flecken noch Mengen unter 0,2 µg Ester nachgewiesen werden. Das neue Reagens bewährte sich darüberhinaus noch bei der Identifizierung weiterer Substanzen, beispielsweise von Phenolen und Aminen<sup>3,4</sup>.

Gegenstand der vorliegenden Arbeit ist der Vergleich der Reaktivität dieses Reagens mit der des 3,5-Dinitrobenzoylchlorids, die Erläuterung des Reaktionsmechanismus und die Erklärung einiger Abweichungen, (z. B. die praktisch unbegrenzte Beständigkeit des Reagens).

### EXPERIMENTELLER TEIL

*Chemikalien:* Mittels wasserfreien Kupfersulfats und Natriums getrocknetes und destilliertes analysenreines Methanol (Lachema, Brno), mit CuSO<sub>4</sub> und mit Natrium getrocknetes und destilliertes, medizinisches Äthanol, redestilliertes Wasser, analysenreines Aceton (Lachema, Brno), analysenreines Dioxan (Lachema, Brno) und destilliertes 3,5-Dinitrobenzoylchlorid (A. B. Bofords, Nobelgrut, Schweden). Die Herstellung des *p*-(N,N-Dimethylamino)benzol-*p'*-azobenzoylchlorids wurde nach<sup>5</sup> vorgenommen.

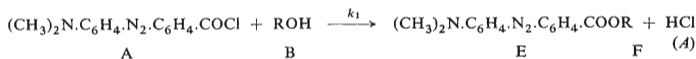
*Herstellung der Lösungen.* 0,05 g *p*-(N,N-Dimethylamino)benzol-*p'*-azobenzoylchlorid (d. i. 1,74 · 10<sup>-4</sup>M) wurden in der Wärme unter Rückflußkühlung im entsprechenden Dioxanvolumen (gewöhnlich 10–3 ml) gelöst, wobei für jeden Versuch eine frische Lösung bereitgestellt wurde. 0,04 g 3,5-Dinitrobenzoylchlorid wurden gewöhnlich in 10 ml Dioxan gelöst. Für Lösungen mit

verschiedenen Dielektrizitätskonstanten wurden Dioxan, Aceton und Methanol herangezogen. Das Gesamtvolumen des ternären Gemisches betrug 15 ml.

**Apparatur.** Die konduktometrischen Messungen wurden mit Hilfe des Konduktometers vom Typ OK-102 (Ungarn) mit automatischer Registrierung der Kurven „Leitfähigkeit–Zeit“ mittels des Schreibgeräts EZ 2 mit ausgeschaltetem polarographischen Filter durchgeführt. Der Konduktometeraustritt wurde dem Schreibgerät EZ 2 (Laboratorní pístroje, Prag), und zwar durch Überbrückung der Austritte mittels zweier Widerstände und Abschalten der Erdung, angepaßt. Bei dieser Modifikation war die Abweichung des Schreibgeräts proportional der Leitfähigkeit des Reaktionsgemisches. Die Überprüfung des Geräts wurde durch Messen von Normalwiderstandssätzen durchgeführt. Sämtliche Messungen wurden in einem Doppelmantelreaktionsgefäß vorgenommen in dem mittels Wasserdurchflusses aus einem Thermostaten eine gleichmäßige Temperatur ( $\pm 0,2^\circ\text{C}$ ) aufrechterhalten wurde. Die Leitfähigkeitszelle wurde so adaptiert, daß das Gesamtsystem, in dem die Reaktion verlief, verschlossen war. Direktes Temperieren mit Wasser ohne Luftpolster verursachte vor allem im niedrigen Leitfähigkeitsbereich Störungen im Meßsystem.

**Arbeitsgang.** Das gesamte Lösungsvolumen des Reaktionsgemisches im Gefäß war konstant und betrug 15 ml. Das Reagens wurde in Dioxan gelöst und auf die entsprechende Temperatur temperiert. Auf gleiche Weise wurde die zweite Komponente, das Wasser oder der Alkohol, temperiert. Vor dem Mischen wurde das Schreibgerät eingeschaltet und die Leitfähigkeitszelle mit dem Konduktometer verbunden. Danach wurden beide Reaktionskomponenten durch Einbringen des Alkohols in die vorher hergestellte Reagenslösung gemischt, und zwar unter gleichzeitigem Rühren des Reagensgemisches durch Bewegung der Meßsonde und bei geöffnetem Entlüfter. Dieser wurde dann sofort nach Reaktionsbeginn geschlossen. Es wurde eine Serie von fünf Messungen für jede Konzentration bei Temperaturen von 30, 40 und 55°C durchgeführt. Neben diesen Versuchen wurde zwecks Untersuchung des Einflusses der Dielektrizitätskonstanten auf die Reaktionsgeschwindigkeit die Messung auch in verschiedenen Lösungsmitteln vorgenommen. Es wurden ternäre Dioxan–Aceton–Alkoholgemische hergestellt und ihre relative Permittivität mit Hilfe der linearen Eichkurve „Kapazität–Relativpermittivität“ der Standardkomponenten (Wasser, Methanol, Aceton, Dioxan) mittels der Resonanzmethode an dem Meßinstrument für Induktivität und Kapazität „Tesla BM 366“ im Bereich von 0–100 pF gemessen. Im Dreieckdiagramm wurden die Isolinien der konstanten Permittivität konstruiert.

**Kinetische Messungen.** Um die Auswertung der kinetischen Gleichung vereinfachen zu können, wurde das Molverhältnis Reagens–Alkohol mit ungefähr 1 : 100 gewählt, wodurch die pseudo-konstante Konzentration des Alkohols, bzw. des Wassers, gewährleistet wurde. Wie sich zeigte, können die Experimental-Leitfähigkeitskurven in Abhängigkeit von der Zeit, die der stöchiometrischen Gleichung (A)



entsprechen, durch die irreversible Reaktion der pseudoersten Ordnung mit der Überschußkomponente B und dem leitenden Produkt F erfaßt werden. Bei der anfänglichen Nullkonzentration des Produktes E und der Anfangskonzentration  $A = [A]_0$  gilt

$$[A] = [A]_0 \exp(-k_1[B]t) \quad (1)$$

$$[E] = [A]_0 (1 - \exp(-k_1[B]t)) \quad (2)$$

Die experimentell ermittelte Geschwindigkeitskonstante ist dann  $k_e = k_1[B]$ . Mit Hilfe der Zeitabhängigkeit der Reaktionskomponenten kann auch die Abhängigkeit der Leitfähigkeit des Reaktionsgemisches von der Zeit bestimmt werden. Die Leitfähigkeit des Reaktionsgemisches  $\kappa$  ist durch die Leitfähigkeit des Mediums  $\kappa_0$  und durch die Leitfähigkeit des Produktes  $\kappa_F$  gegeben,

$$\kappa = \kappa_0 + \kappa_F = \kappa_0 + \lambda[A]_0 [1 - \exp(-k_1[B]t)], \quad (3)$$

so daß das Produkt  $\lambda[A]_0$  (für  $t \rightarrow \infty$ ) in der Form  $\lambda[A]_0 = \kappa_\infty - \kappa_0$  geschrieben werden kann; damit erhält die Abhängigkeit der Leitfähigkeit von der Zeit die Form

$$(\kappa_\infty - \kappa)/(\kappa_\infty - \kappa_0) = \exp(-k_e t). \quad (4)$$

Die Geschwindigkeitskonstanten  $k_e$  wurden aus dem graphischen Ausdruck der Gleichung (4) in linearer Form ausgewertet.

### ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Die Mittelwerte der Geschwindigkeitskonstanten der pseudoersten Ordnung sind für verschiedene Temperaturen und Konzentrationen der Überschußkomponenten in Tabelle I angeführt. Im nächsten Schritt wurde nach der Konzentrationsabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten pseudoerster Ordnung mit Bezug auf die Überschußkomponente gesucht. Diese Information ergab sich aus der linearen Abhängigkeit  $\log k_e \sim \log [B]$ , deren Richtungskoeffizient ungefähr den Wert  $s = 1,5$  aufweist (Abb. 1) und sich mit der Temperatur geringfügig ändert (beim Methanol

TABELLE I

Werte der Geschwindigkeitskonstanten der Esterifizierung von Wasser, Methanol und Äthanol ( $k_e \cdot \log e \cdot 10^2$ ) bei verschiedenen Temperaturen und Konzentrationen der Komponente B

B	H <sub>2</sub> O, 55°C	CH <sub>3</sub> OH			C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH, 55°C
		30°C	40°C	55°C	
0,075	3	—	—	—	—
0,100	5,4	—	—	7,7	4,0
0,117	—	—	—	—	5,3
0,125	8,4	2,5	5,4	10,6	—
0,134	—	—	—	—	7,0
0,150	10,6	3,3	7,3	14,4	8,4
0,168	—	—	—	—	9,6
0,175	12,2	4,5	9,4	17,4	—
0,185	—	—	—	—	11,6
0,200	—	5,8	11,6	22,0	13,4
0,225	18,7	6,9	13,8	26,0	—
0,250	22,4	8,3	16,8	31,4	—

vom Wert 1,74 bei 30° zum Wert 1,49 bei 55°C). Da die Reaktionsordnung 1,5 bei den relativ einfachen Reaktionen vom kinetischen Gesichtspunkt aus ziemlich ungewöhnlich ist (sie zeigt sich in erster Linie bei den Radikalreaktionen vom Typ der Ricze-Herzfeldschen Mechanismen), wurde vor allem die Möglichkeit geprüft, ob diese ungewöhnliche Reaktionsordnung nicht durch die Superposition einer einfachen, beispielsweise der ersten Reaktionsordnung, und des Einflusses der Dielektrizitätskonstanten des Reaktionsmediums verursacht wird, das sich mit der Konzentrationsänderung der Überschußkomponente im Grundlösungsmittel, also des Dioxans, markant ändern kann. Es wurden daher ternäre Gemische vom Typ Dioxan D, Komponente B und das weitere Lösungsmittel C (Aceton) hergestellt und die Geschwindigkeitskonstanten der pseudoersten Ordnung in solchen Medien gemessen, in denen die Änderung des Gehaltes der Komponente B keine Änderung der Dielektrizitätskonstanten hervorruft. Die Abhängigkeit des  $\log k_e$  vom  $\log [B]$  in derartigen Medien sollte vom Einfluß der Dielektrizitätskonstanten befreit sein und einen nicht-deformierten Wert der Reaktionsordnung aufweisen. Wie sich jedoch zeigte, ist bei gleichem  $[B]$ -Wert in Medien mit unterschiedlicher Dielektrizitätskonstante (Tab. II) die Geschwindigkeitskonstante der pseudoersten Ordnung unabhängig von der Dielektrizitätskonstanten und es mußte daher die ungewöhnliche Reaktionsordnung lediglich vom kinetischen Gesichtspunkt aus erklärt werden.

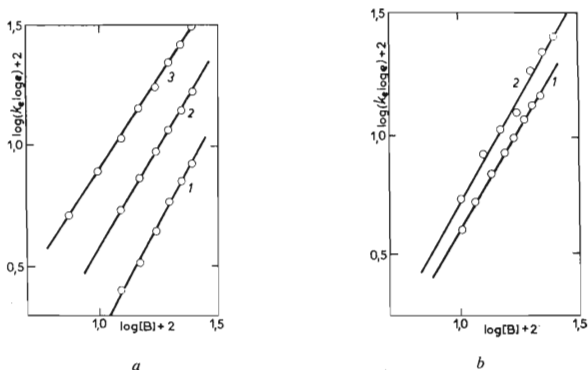


Abb. 1

Logarithmische Form der Abhängigkeit der bei der pseudoersten Ordnung beobachteten Geschwindigkeitskonstanten von der Konzentration der Überschußkomponente

Werte der Geschwindigkeitskonstanten in  $\text{min}^{-1}$ . a) B = Methanol, Kurve 1 30°C, 2 40°C, 3 55°C. b) Kurve 1 B = Äthanol, 2 B = Wasser; Temperatur 55°C.

TABELLE II

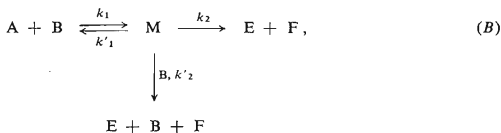
Einfluß des Mediums auf die Werte der Geschwindigkeitskonstanten

Methanol, ml	4	4	4	4	6	6	6	7	7
Aceton, ml	11	4	0	6	9	5	0	8	0
Dioxan, ml	0	7	11	5	0	4	9	0	8
Relativpermittivität	23,5	15,4	9,2	18,0	24,8	21,0	14,0	26,0	17,0
$10^2 k_e \log e / \text{min}^{-1}$	7,7	8,0	7,7	8,0	14,9	14,8	14,4	17,8	17,4

Die Veränderlichkeit des Richtungskoeffizienten  $\log k_e \sim \log [B]$  der Geraden mit der Temperatur (Abb. 1a für Methanol) macht erkennbar, daß die Bruttoreaktion der Esterbildung mit dem untersuchten Reagens und der Komponente B kinetisch komplizierter und so beschaffen sein kann, daß es sich bei der resultierenden Geschwindigkeitskonstanten der pseudoersten Ordnung um ein Hybrid der ersten und zweiten Reaktionsordnung handelt und daß im logarithmischen Maßstab in Abhängigkeit vom  $\log [B]$  eine Gerade mit einer Bruchordnung vorgetäuscht wird. Um eine solche Abhängigkeit handelt es sich beispielsweise bei der Beziehung

$$k_e = \bar{k}_1[B] + \bar{k}_2[B]^2, \quad (5)$$

die der formalen Geschwindigkeitskonstanten der pseudoersten Ordnung des Reaktionsschemas vom Typ (B) entspricht, in dem die Substanz B mit dem Reagens A



ein unbeständiges Zwischenprodukt M gibt, das in die Produkte einerseits durch monomolekularen Zerfall mit der Geschwindigkeitskonstanten  $k_2$ , andererseits durch bimolekularen Zerfall mit der Geschwindigkeitskonstanten  $k'_2$  übergeht. Wird das angeführte Schema mittels der kinetischen Gleichungen

$$-d[A]/dt = k_1[A][B] - k'_1[M] \quad (6)$$

$$-d[B]/dt = k_1[A][B] - k'_1[M] + k_2[M][B] - k'_2[M][B] \quad (7)$$

$$d[M]/dt = k_1[A][B] - k'_1[M] - k_2[M] - k'_2[M][B] \quad (8)$$

$$d[E]/dt = d[HCl]/dt = k_2[M] + k'_2[M][B] \quad (9)$$

beschrieben und für das Zwischenprodukt M das Prinzip des stationären Zustandes  $[M]/dt = 0$  herangezogen, dann ist die Geschwindigkeit der Reagensabnahme gleich der Geschwindigkeit der HCl-Bildung

$$\frac{-d[A]}{dt} = \frac{d[HCl]}{dt} = \frac{k_1[A][B](k_2 + k'_2[B])}{k'_1 + k_2 + k'_2[B]}, \quad (10)$$

so daß die experimentelle Geschwindigkeitskonstante der pseudoersten Ordnung dann die Form

$$k_e = k_1[B](k_2 + k'_2[B]) / (k'_1 + k_2 + k'_2[B]) \quad (11)$$

aufweist, die für die Bedingung, daß die Zerfallsgeschwindigkeit des Zwischenprodukts in Richtung zur Ausgangssubstanz weit schneller ist als die Geschwindigkeit des Zerfalls in Richtung zu den Produkten (d. i.  $k'_1 \gg k_2$  und  $k'_1 \gg k'_2[B]$ ), auf die mit der Gleichung (5) identische Gleichung

$$k_e = (k_1 k_2 / k'_1) [B] + (k_1 k'_2 / k'_1) [B]^2 \quad (12)$$

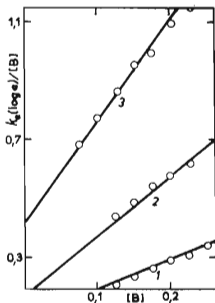


ABB. 2

Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten der zweiten Ordnung von der Konzentration der überschüssigen Komponente

B = Methanol. Werte der Geschwindigkeitskonstanten in  $1 \text{ mol}^{-1} \text{ min}^{-1}$ . Für die einzelnen Kurven gelten die Temperaturen: 1) 30°C, 2) 40°C, 3) 55°C.

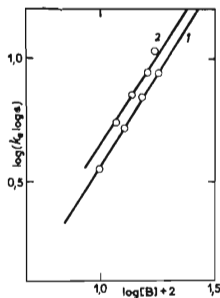


ABB. 3

Logarithmische Form der Abhängigkeit der bei der pseudoersten Ordnung beobachteten Geschwindigkeitskonstanten von der Konzentration der Überschußkomponente

Reagens: 3,5-Dinitrobenzoylchlorid, Überschußkomponente: B = Methanol (Kurve 1), B = Äthanol (Kurve 2); Temperatur 55°C, Konstanten in  $\text{min}^{-1}$ .

vereinfacht wird; diese wurde in die Form

$$k_e/[B] = \bar{k}_1 + \bar{k}_2[B] \quad (13)$$

übergeführt und die Versuchsdaten wurden in den Koordinaten  $(k_e \log_e)/[B]$  gegen  $[B]$  aufgetragen. Der lineare Verlauf (Abb. 2) deutet auf die Giltigkeit der Gleichung (5) hin. Durch Auftragen der Logarithmen der Abschnitte und der Richtlinie gegen  $1/T$  wurden die Aktivierungsenergien beider Konstanten  $\bar{k}_1$  und  $\bar{k}_2$  mit den Werten  $E_1 = 12,2$  kcal/mol,  $E_2 = 10,2$  kcal/mol bestimmt. Wie also aus den gewonnenen Ergebnissen ersichtlich ist, ist die Gleichung (5) mit den gemessenen Werten konsistent und der ihr entsprechender Mechanismus kann als berechtigt angenommen werden.

Im Licht dieser Ergebnisse erweist sich das untersuchte neue Reagens nach der kinetischen Seite hin als Analogie des 3,5-Dinitrobenzolchlorids, für das ein analoges kinetisches Verhalten (Abb. 3) und als Analogie des unsubstituierten Benzoylchlorids<sup>6</sup> allein gefunden wurde. Der einzige Unterschied besteht in den Werten der Geschwindigkeitskonstanten, wo sich der Reaktionsverlauf mit dem neuen Reagens als um ungefähr zwei Größenordnungen langsamer, vom präparativen Standpunkt aus jedoch als noch genügend schnell erweist (die Reaktion ist bei 0,2 Reagensmol-konzentration und bei 55°C nach 6 Minuten beendet). Andererseits ist diese relative Langsamkeit durch zweierlei Tatsachen reichlich aufgewogen: erstens durch die Luftbeständigkeit des Reagens (die einerseits mit der geringeren Reaktivität des Reagens überhaupt, andererseits wahrscheinlich mit der niedrigen Adsorption des Wasserdampfes infolge vergrößerter Hydrophobität des Reagensmoleküls zusammenhängt); zweitens durch die intensive Farbigkeit des eigentlichen Reagens und durch seine Fähigkeit mit einer umfangreichen, den Aktivwasserstoff enthaltenden Substanzklasse zu reagieren.

#### LITERATUR

1. Churáček J., Hušková M., Pechová H., Říha J.: *J. Chromatog.* **49**, 511 (1970).
2. Churáček J., Hušková M., Pechová H.: *Fette-Seifen-Anstrichmittel*, im Druck.
3. Churáček J., Pechová H., Mareš V.: *J. Chromatog.* **67**, 97 (1972).
4. Churáček J., Pechová H., Tocksteinová D.: *J. Chromatog.*, im Druck.
5. Churáček J., Říha J., Jureček M.: *Z. Anal. Chem.* **249**, 120 (1970).
6. Archer B. L., Hudson R. F.: *J. Chem. Soc.* **1950**, 3259.

Übersetzt von K. Grundfest.