

particle size form ~ 120 to 210° C. The γ - Fe_2O_3 changes to α - Fe_2O_3 at temperatures between 500 and 600° C.

Preparations with particle size between ~ 3000 – 5500 Å are first oxidised by the same mechanism to a phase intermediate between Fe_3O_4 and γ - Fe_2O_3 , which suddenly decays in Fe_3O_4 and α - Fe_2O_3 . The remaining Fe_3O_4 oxidises directly to α - Fe_2O_3 .

Preparations with particles bigger than ~ 5500 Å are oxidised to α - Fe_2O_3 . On the curves of the differential thermoanalysis and the thermogravimetry no indications are seen, that first an intermediate phase is formed.

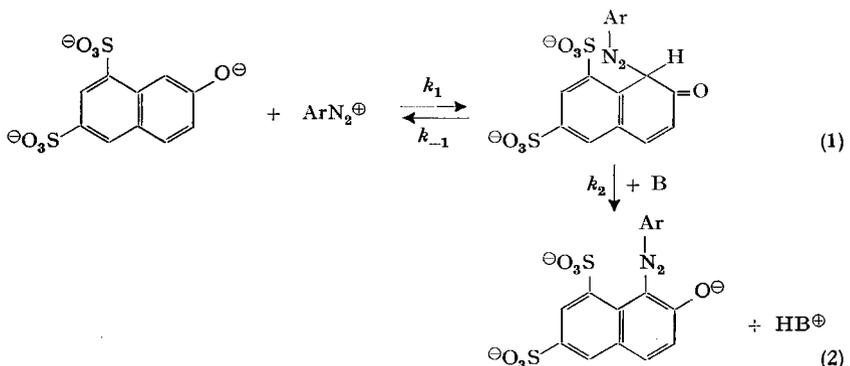
Institut für anorganische, analytische und
physikalische Chemie der Universität Bern

244. Bromierung von 2-Naphtol-6,8-disulfosäure: I. Kinetik der Reaktionen mit Br_2 und HOBr

von M. Christen¹⁾ und Hch. Zollinger

(24. VIII. 62)

Vor einigen Jahren haben wir gezeigt, dass Azokupplungen von 2-Naphtol-6,8-disulfosäure (sogenanntes G-Salz) kinetische Wasserstoffisotopeneffekte in der Größenordnung von $k_{\text{H}}/k_{\text{D}} = 3$ bis 6 (für 1-Deutero-2-naphtol-6,8-disulfosäure) aufweisen und dass sich Isotopeneffekte und allgemeine Basenkatalyse leicht auf Grund des folgenden Zweistufenmechanismus (1)–(2) deuten lassen²⁾: k_2 und k_{-1} der kinetischen Gleichung (3) sind dabei viel grösser als k_1 , der Quotient $k_2[\text{B}]/k_{-1}$ ist kleiner als 1 . Aus diesen Gründen reicht sich das Zwischenprodukt im Verlaufe der Reaktion nicht an; es ist in kleiner, quasistationärer Konzentration vorhanden (metastabiles Zwischenprodukt).



$$\frac{d(\text{Az})}{dt} = [\text{R} - \text{H}] [\text{ArN}_2^\oplus] \frac{k_1 \cdot k_2 [\text{B}]/k_{-1}}{1 + k_2 [\text{B}]/k_{-1}} \quad (3)$$

¹⁾ Auszug aus der Diss. M. CHRISTEN, Universität Basel, 1961.

²⁾ HCH. ZOLLINGER, Helv. 38, 1597 (1955).

In einem Übersichtsreferat über den Mechanismus der elektrophilen Substitution³⁾ haben wir 1956 erwähnt, dass auch die Bromierung dieser Naphtoldisulfosäure einen Isotopeneffekt ($k_H/k_D = 2,0 \pm 0,6$) aufweist. Später sind von andern Autoren bei weiteren Halogenierungen aromatischer Verbindungen ebenfalls Isotopeneffekte gefunden worden⁴⁾.

In der vorliegenden und den zwei folgenden Arbeiten^{5) 6)} werden wir zeigen, dass die Bromierung von G-Salz entgegen der naheliegenden Vermutung *nicht* den gleichen kinetischen Gesetzen folgt wie die Azokupplung des gleichen Naphtolderivates. *Bei der Bromierung ist das Zwischenprodukt nicht quasistationär, sondern reichert sich rasch an, um dann langsam in das Substitutionsprodukt überzugehen.*

Im vorliegenden I. Teil dieser Untersuchungen diskutieren wir die kinetischen Grundlagen der Reaktionen von G-Salz mit Br_2 und $HOBr$ in wässriger Lösung. Diese Resultate dienen zusammen mit der Messung der Isotopeneffekte zur Aufstellung der Reaktionsmechanismen im II. Teil⁵⁾. Im III. Teil⁶⁾ werden wir die Struktur des Zwischenproduktes und den stereochemischen Ablauf der Reaktion auf Grund physikalisch-chemischer Messungen (Kernresonanz) diskutieren.

Die Kinetik der Bromierung von G-Salz unterscheidet sich in verschiedener Hinsicht von derjenigen anderer aromatischer Halogenierungen. Zunächst gehen wir auf die kinetischen Ordnungen in bezug auf die beiden Reaktionskomponenten bei der Verwendung von molekularem Brom als Halogenierungsmittel und unter

Tabelle 1. Anfangsgeschwindigkeitskonstanten der Bromierung mit Br_2
 $pH = 4,55-4,60$; Ionenstärke: $0,25$; $20,0^\circ \pm 0,05^\circ$

Versuch Nr.	Konzentration in mMol · Liter ⁻¹			$10^2 \cdot k^b)$ (min ⁻¹)
	$(Br_2)_0$	$(GH)_0^a)$	$(Br)^\ominus$	
1	1,23	1,25	—	1,71
2	1,36	2,50	—	1,61
3	1,35	5,00	—	1,63
4	2,73	1,25	—	2,32
5	5,12	1,25	—	2,50
31	5,21	1,25	50	2,05
32	1,34	5,00	50	1,65

a) GH = G-Salz = 2-Naphtol-6,8-disulfosäure (Di-Natriumsalz).
 b) Geschwindigkeitskonstante 1. Ordnung in bezug auf die Reaktionskomponente im Unterschuss (bzw. Gleichgewichtskonzentration des Zwischenprodukts), auf $t = 0$ extrapoliert.

³⁾ HCH. ZOLLINGER, *Experientia* **12**, 165 (1956).

⁴⁾ E. GROVENSTEIN & D. C. KILBY, *J. Amer. chem. Soc.* **79**, 2972 (1957); E. SHILOV & F. WEINSTEIN, *Nature* **182**, 1300 (1958); P. G. FARRELL & F. MASON, *ibid.* **183**, 250 (1959); G. ILLUMINATI, E. BACIOCCHI & G. SLEITER, *Tetrahedron Letters* No. **23**, 30 (1960); E. BERLINER, *Chemistry & Ind.* **1960**, 177; P. C. MYHRE, *Acta chem. scand.* **14**, 219 (1960); E. GROVENSTEIN & N. S. APRAHAMIAN, *J. Amer. chem. Soc.* **84**, 212 (1962).

⁵⁾ M. CHRISTEN & HCH. ZOLLINGER, *Helv.* **45**, 2066 (1962).

⁶⁾ M. CHRISTEN, W. KOCH, W. SIMON & HCH. ZOLLINGER, *Helv.* **45**, 2077 (1962).

Konstanthaltung aller übrigen Bedingungen (Temperatur, Puffer, Ionenstärke usw.) ein. Die zunächst iodometrisch verfolgte Reaktion ist 1. Ordnung in bezug auf Brom, aber – im Gegensatz zum Verlauf normaler elektrophiler aromatischer Substitutionen – unabhängig vom G-Salz-Überschuss (Tabelle 1). Auf eine geringe stetige Zunahme der Reaktionsgeschwindigkeitskonstante während des Reaktionsverlaufes werden wir weiter unten eingehen.

Auf Grund des aus den ersten drei Versuchen von Tabelle 1 hervorgehenden Resultates – nullte Ordnung in bezug auf die Naphtol-Komponente – scheint es zunächst unverständlich, dass die Reaktion mit der deuterierten Verbindung gemäss unserer vorläufigen Mitteilung³⁾ langsamer verlaufen kann. Man würde allgemein erwarten, dass eine Reaktionskomponente, deren Konzentration die Kinetik nicht beeinflusst, auch keine kinetischen Isotopeneffekte hervorrufen sollte. Kinetische Versuche mit wachsenden Bromkonzentrationen (Tab. 1, Versuche 1, 4, 5) zeigen, dass ein Überschuss von Brom die Geschwindigkeit nur wenig erhöht. Unter diesen Verhältnissen ist die Reaktion also 1. Ordnung in bezug auf G-Salz, aber annähernd unabhängig (nullter Ordnung) von der Bromkonzentration. Auf die geringe Zunahme der Geschwindigkeitskonstante bei Bromüberschuss gehen wir in der folgenden Mitteilung⁵⁾ ein.

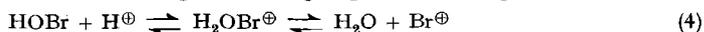
Die Gesamtheit der Versuche von Tabelle 1 führt zum Schluss, dass die Reaktion 1. Ordnung in bezug auf die Komponente (a) im Unterschuss ist und dass die zweite Komponente (b) beim stöchiometrischen Verhältnis $b \geq a$ keinen oder nur einen geringen Einfluss auf die Kinetik hat.

Im Rahmen der Untersuchungen über die wirksame Form der Halogenkomponente führten wir kinetische Messungen unter Zugabe eines NaBr-Überschusses durch, um die Wirkung der Br^\ominus -Ionen auf die Kinetik der Halogenierung zu analysieren.

Beim Halogenierungsmechanismus, den ROBERTSON⁷⁾ postulierte, wird anfänglich ein π -Komplex mit einer Brommolekel gebildet und anschliessend in geschwindigkeitsbestimmender Stufe mit Hilfe einer zweiten Brommolekel die Bindung zwischen den beiden Bromatomen gespalten. Falls dieser Mechanismus auf die Bromierung von G-Salz zutreffen sollte, so müsste die Zugabe von Bromid-Ionen die Geschwindigkeit der Reaktion herabsetzen, da die Br_3^\ominus -Komplexbildung die Konzentration des freien Broms erniedrigt. Unsere Versuche zeigen, dass die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante nur dann durch Br^\ominus beeinflusst wird, wenn wir mit Bromüberschuss arbeiten (Tabelle 1, Versuche 31 und 32). In solchen Fällen bewirkt ein zehnfacher NaBr-Überschuss eine Senkung der Geschwindigkeit um etwa 20%. Da beim Mechanismus von ROBERTSON jedoch auch bei Bromunterschuss eine Verlangsamung durch Bromid-Zusätze zu erwarten ist, scheint ein solcher Reaktionsablauf mindestens beim Arbeiten mit Bromunterschuss nicht in Frage zu kommen. Die bisherigen Befunde schliessen auch die Teilnahme von Br^\oplus als aktiver Komponente bei der Bromierung mit molekularem Brom aus, weil Zugabe von Br^\ominus das vorgelegte Gleichgewicht $\text{Br}^\oplus + \text{Br}^\ominus \rightleftharpoons \text{Br}_2$ nach rechts verschieben und dadurch die Geschwindigkeit stark beeinflussen würde.

7) B. E. SWEDLUND & P. W. ROBERTSON, J. chem. Soc. 1947, 630.

Aus den Arbeiten verschiedener Autoren⁸⁾ über Halogenierungen mit unterbromiger Säure geht hervor, dass der Quotient $k/[H^{\oplus}]$ bei verschiedener Säurekonzentration annähernd konstant ist. Alle Ergebnisse deuten darauf hin, dass die Reaktion über das erste oder beide folgenden vorgelagerten Gleichgewichte verläuft:



Unsere Resultate bei der Reaktion von G-Salz mit HOBr weichen von denjenigen dieser Autoren ab. Wie aus den genannten Arbeiten hervorgeht, sollte die Bromierung mit HOBr im pH-Bereich 4–5 viel langsamer verlaufen als mit molekularem Brom. Es ist deshalb merkwürdig, dass in unserem Falle die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten mit Br_2 und mit HOBr in der gleichen Grössenordnung liegen (vgl. Tab. 1 bzw. 2). Auch die erwartete pH-Abhängigkeit der Konstanten k ist bei unseren HOBr-Reaktionen nicht vorhanden. k ist im pH-Bereich 3,85–5,25 praktisch konstant. Auch bei den HOBr-Versuchen ist die Komponente, welche jeweils im Überschuss vorliegt, für die Reaktionsordnung von untergeordneter Bedeutung. Ein Überschuss des Bromierungsmittels bewirkt auch hier eine mässige, der Konzentrationsänderung aber nicht adäquate Beschleunigung der Reaktion.

Tabelle 2. Anfangsgeschwindigkeitskonstanten der Bromierung mit HOBr
Ionenstärke: 0,25; 20,0° ± 0,05°

Versuch Nr.	Konz. mMol · Liter ⁻¹		10 ² · k (min ⁻¹) ^{a)}		
	(HOBr) ₀	(GH) ₀	pH = 3,85	pH = 4,50	pH = 5,25
41	1,28	5,00	1,66		
42	1,28	5,00		1,67	
43	1,28	5,00			1,80
44	3,22	2,50	1,90		
45	3,22	2,50		1,90	
46	3,22	2,50			1,92
47	5,20	2,50	3,71		
48	5,20	2,50		2,44 ^{b)}	
49	5,20	2,50			2,45 ^{b)}

^{a)} Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten 1. Ordnung in bezug auf die Komponente im Unterschuss.
^{b)} In diesen zwei Fällen handelt es sich um Werte von k , welche auf die Zeit $t = 0$ extrapoliert wurden. Alle anderen sind Mittelwerte der bei verschiedenen Zeiten bestimmten Konstanten.

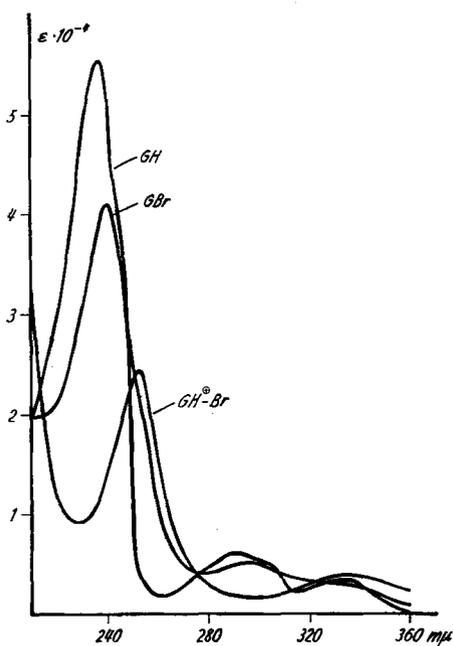
Die Möglichkeit, dass die fehlende pH-Abhängigkeit der HOBr-Bromierungen auf die einander entgegengesetzte Wirkung der Wasserstoffionenkonzentration auf die vorgelagerten Gleichgewichte der elektrophilen Komponente (Gleichung 4) und des nucleophilen Substrates (Naphtol-Naphtolat-Gleichgewicht) zurückzuführen ist,

⁸⁾ E. A. SHILOV & N. KANIAEV, C. r. Acad. Sci. USSR 24, 890 (1939); D. H. DERBYSHIRE & W. A. WATERS, Nature 164, 446 (1949); D. H. DERBYSHIRE & W. A. WATERS, J. chem. Soc. 1950, 564; 1951, 73; S. J. BRANCH & B. JONES, J. chem. Soc. 1954, 2317; P. B. D. DE LA MARE & J. T. HARVEY, *ibid.* 1956, 36; 1957, 131; K. GONDA-HUNWALD, G. GRAF & F. KÖRÖSY, Nature 166, 68 (1950).

lässt sich ausschliessen: Dann wäre nämlich zu erwarten, dass die Geschwindigkeit der Bromierung mit Br_2 umgekehrt proportional zur Wasserstoffionenkonzentration ist. Dies ist aber, wie weiter unten in anderem Zusammenhang gezeigt werden wird (Tab. 4, Versuche 11 und 13), nicht der Fall; auch die Br_2 -Reaktion ist im pH-Bereich 4 bis 5 unabhängig von der Wasserstoffionenkonzentration.

Diese Resultate lassen auf die rasche Bildung eines Komplexes aus den zwei Edukten als erste Stufe der eigentlichen Substitution schliessen. Beobachtungen bei der präparativen Durchführung der Reaktion mit Br_2 unterstützten diese These, denn wir stellten dabei fest, dass beim Mischen der Lösungen der aromatischen Komponente und des Broms die Bromfarbe sofort verschwindet. Brom geht dabei aber nur eine labile Bindung mit dem Reaktionspartner ein, da man bei unmittelbarer jodometrischer Titration dieser Mischung die gesamte eingebrachte Brommenge zurücktitrieren kann. Erst im Laufe der Zeit nimmt der Titer entsprechend einer Reaktion 1. Ordnung ab. Dies deutet ebenfalls auf die schnelle und reversible Bildung eines Zwischenproduktes, welches dann langsam und geschwindigkeitsbestimmend weiter reagiert.

Ein solches Zwischenprodukt sollte sich auch spektrophotometrisch nachweisen lassen. Beim Mischen wässriger G-Salz- und Brom-Lösungen erhält man eine Absorptionskurve, welche von der Summe der Absorptionskurven der Edukte wesentlich abweicht (s. Figur).



UV.-Absorptionsspektren von G-Salz, Zwischenprodukt ($\text{GH}^{\oplus}\text{-Br}$) und bromiertem G-Salz⁹⁾

⁹⁾ Die Summe der Spektren von G-Salz und Br_2 stimmt praktisch mit dem Spektrum von G-Salz überein, da Br_2 in diesem Spektralbereich nur sehr kleine Extinktionskoeffizienten aufweist.

Die Vermutung der reversibeln Bildung des Zwischenproduktes wird durch die Tatsache bekräftigt, dass die Verschiebung des Gleichgewichtes durch Zugabe steigender Mengen Brom direkt verfolgt werden kann.

Bei den kinetischen Messungen in Lösung hatten wir entgegen den Erwartungen gefunden, dass die Geschwindigkeiten der Bromierung von G-Salz mit molekularem Brom und mit unterbromiger Säure in Wasser im pH-Bereich 4–5 in der gleichen Grössenordnung liegen. Die Ergebnisse der Spektraluntersuchungen lieferten dafür eine eindeutige Erklärung: Unterbromige Säure und molekulares Brom bilden mit G-Salz das gleiche Zwischenprodukt. Daraus geht hervor, dass diese Verbindung nur *ein* Bromatom enthalten kann und dass bei ihrer Bildung aus G-Salz und Br₂ das zweite Bromatom als Bromid freigesetzt wird, während beim Arbeiten mit unterbromiger Säure ein Hydroxyl-Ion entsteht. Falls daneben die Verbindungen, welche 2 Bromatome bzw. eine HOBr-Molekel enthalten, sich anreichern, so müssten diese das gleiche Ultraviolett-Spektrum besitzen (was wir als sehr unwahrscheinlich erachten), oder ihre Konzentration ist wesentlich geringer als die des oben erwähnten Produkts mit einem Bromatom.

Der einzige Unterschied zwischen den zwei Halogenierungsmitteln liegt in der Menge, die verwendet werden muss, um das Gleichgewicht Edukte \rightleftharpoons Zwischenprodukt praktisch vollständig auf die Seite des letzteren zu verschieben: In Gegenwart von einem Äquivalent unterbromiger Säure erhält man das gleiche Spektrum wie mit 1,4 Äquivalenten Brom. Wir schreiben diesen erhöhten Verbrauch an Brom der Br₃[⊖]-Bildung mit dem bei der Entstehung des Zwischenproduktes abgespaltenen Bromid-Ion zu (5)–(6).



$$K_{25^\circ} = \frac{[\text{Br}_3^\ominus]}{[\text{Br}_2] \cdot [\text{Br}^\ominus]} = 15,2 \quad (6)^{10)}$$

Mit einem Äquivalent Brom liegt das Bromierungsgleichgewicht zu rund 90% auf der Seite des Zwischenproduktes¹¹⁾.

Bei Ansätzen mit Überschuss an Bromierungsmittel lässt sich experimentell zeigen, dass die scheinbare Zunahme der Konstanten im Laufe der Reaktion auf eine Mehrfachbromierung zurückzuführen ist¹²⁾.

Von der Konzentration der aromatischen Komponente unabhängige Reaktionsgeschwindigkeiten wurden schon von anderen Autoren beobachtet¹³⁾. Sie liessen sich auf die geschwindigkeitsbestimmende Bildung des elektrophilen Agens zurückführen. Dort genügte deshalb eine starke Erniedrigung der Konzentration der aromatischen Komponente, um eine normale Reaktion 2. Ordnung zu bewirken.

Die Kinetik 1. Ordnung hätte auch in unserem Fall eine Erscheinung des gewählten Konzentrationsbereiches sein können. Aus diesem Grunde haben wir die Halogenierung von G-Salz mit molekularem Brom und unterbromiger Säure in

¹⁰⁾ W. J. WILSON & F. C. SOPER, J. chem. Soc. 1949, 3376.

¹¹⁾ Bei den Geschwindigkeitskonstanten der Tabelle 1 ist bei den Versuchen 1–3 und 32 berücksichtigt, dass die Anfangskonzentration des Zwischenproduktes wegen der unvollständigen Gleichgewichtseinstellung um ca. 10% kleiner ist als bei den übrigen Versuchen.

¹²⁾ Vgl. Diss. M. CHRISTEN¹⁾, S. 54.

¹³⁾ P. B. D. DE LA MARE, A. D. KETLEY & C. A. VERNON, J. chem. Soc. 1954, 1290.

wesentlich kleinerer Konzentration spektrophotometrisch verfolgt¹⁴⁾. Wir haben dabei immer mit äquivalenten Mengen der aromatischen und der Halogenkomponente gearbeitet (Tab. 3). Die Streuung der Versuchsergebnisse ist bei der spektrophotometrischen Messmethodik wesentlich geringer als bei der titrimetrischen Konzentrationsbestimmung: Die graphische Darstellung der spektrophotometrischen Versuchsergebnisse zeigt keine signifikanten Abweichungen vom Gesetz 1. Ordnung

Tabelle 3. *Geschwindigkeit der Bromierung mit Br₂ und HOBr bei wechselnder Konzentration der Reaktionskomponenten und des Puffers*

(A)₀ = (GH)₀ = (BrX)₀ (in Mol · Liter⁻¹); (AcONa) = (AcOH); 20,0° ± 0,05°

(A) ₀ · 10 ⁵	(AcONa) · 10 ⁵	Ionenstärke	k · 10 ³ (min ⁻¹)	
			HOBr	Br ₂
250	7250	0,25	2,32	2,29
125	7250	0,25	2,25	2,02
30	500	0,025	1,45	1,37
10	500	0,025	1,47	1,34
3	50	0,0025	1,30	1,29
1	50	0,0025	1,25	1,22

Tabelle 4. *Einfluss der Natriumacetatkonzentration auf die Reaktionsgeschwindigkeit der Bromierung von G-Salz mit molekularem Brom*

Ionenstärke: 0,25; 20,0° ± 0,05°

Versuch Nr.	Konzentration in mMol · Liter ⁻¹				pH	10 ³ · k ^a) min ⁻¹
	(GH) ₀	(Br ₂) ₀	(NaOAc)	(HOAc)		
11	1,25	1,36	50	50	4,54	1,69
13	1,25	1,35	50	10	5,09	1,73
15	1,25	1,33	150	30	5,24	3,56

^a) Geschwindigkeitskonstante 1. Ordnung, auf t = 0 extrapoliert.

bis über 90% des Gesamtumsatzes. Die Geschwindigkeitskonstanten sind – abgesehen von der in Tabelle 4 belegten Basenkatalyse durch Acetat-Ionen – für beide Konzentrationsbereiche gleich gross. Dass die Reaktionsgeschwindigkeit in Tab. 3 und 4 nicht direkt proportional zur Acetatkonzentration ist, schreiben wir der Konkurrenzreaktion durch das Wasser zu. Aus der Tabelle 3 ersieht man beim Vergleich der Geschwindigkeitskonstanten der zwei Bromierungsmittel weiter, dass die Reaktion mit unterbromiger Säure durchgehend grössere Geschwindigkeitskonstanten aufweist. Dies ist, wie erwähnt, darauf zurückzuführen, dass das vorgelagerte Gleichgewicht bei den Reaktionen mit Br₂ weniger stark auf der Seite des Zwischenproduktes liegt.

¹⁴⁾ E. KLOPFENSTEIN, Diplomarbeit ETH, Zürich 1962.

DE LA MARE & RIDD¹⁵⁾ haben gezeigt, dass der Nachweis einer Komplexbildung bei der aromatischen Substitution nicht unbedingt einen Beweis für den Ablauf der Reaktion über diese Stufe darstellt. Wir werden im zweiten Teil dieser Reihe⁵⁾ bei der Besprechung des Mechanismus auf diese Frage eingehen.

Experimenteller Teil

1. *Verwendete Verbindungen.* – 2-Naphtol-6,8-disulfosäure: Für die kinetischen Messungen in Lösung wurde technisches G-Salz verwendet, welches durch mehrmaliges Umkristallisieren aus Wasser (1 Teil G-Salz in 2,5 Teilen Wasser) gereinigt wurde. Gehalt: 75,6% ($M' = 402$). Für die UV-spektrophotometrischen Messungen wurde das G-Salz nach bekannter Methode¹⁶⁾ gereinigt und ausschliesslich die reinste Fraktion gebraucht. Gehalt: 79% ($M' = 385$). Die %-Gehalte wurden durch Kupplung mit diazotiertem *p*-Nitranilin in Natriumcarbonatpuffer bei 20° ermittelt und sind jeweils auf das Molekulargewicht der freien Säure bezogen ($M = 304$).

Wässrige Lösungen von HOBr: Fein verteiltes gefälltes HgO wurde mit der äquivalenten Menge Br₂ (gesättigte wässrige Lösung) geschüttelt und die momentan gebildete unterbromige Säure auf dem Wasserbad bei 20–30° und 15–20 Torr abdestilliert¹⁷⁾. Das Destillat wurde jeweils mit CS₂-freiem CCl₄ bei 0–5° geschüttelt, um das überschüssige Brom zu entfernen. Wir erhielten auf diesem Weg 0,04–0,06N HOBr-Lösungen von schwach gelber Farbe. Die Lösungen wurden immer im Dunkeln bei 0° über einem kleinen HgO-Bodensatz aufbewahrt. Sie sind so einige Tage haltbar. Eisbildung ist zu vermeiden, weil dadurch die HOBr-Konzentration erhöht wird, was zu einem raschen Zerfall führt.

2. *Kinetische Messungen.* – a) *Titrimetrische Messungen.* – *Durchführung der Reaktion:* Alle Messungen wurden in einem COLORA Ultra-Thermostat Typ NB bei 20,00° ± 0,05° durchgeführt. Vor Reaktionsbeginn wurden die Lösungen auf die Reaktionstemperatur vorgewärmt. Die Reaktion wurde durch Mischen von je 100 ml Stammlösung der zwei Komponenten eingeleitet. Als Reaktionsbeginn wurde der Zeitpunkt angenommen, bei dem die Hälfte der Brom- in die G-Salz-Lösung geflossen war. Um den Temperatenausgleich zu erleichtern, wurde das thermostatierte Reaktionsgefäss mechanisch geschüttelt. Die Reaktion wurde dann durch schnelle Zugabe des Reaktionsgemisches in eine schwefelsaure Lösung von überschüssigem KI gestoppt. Die jeweilige Bromkonzentration wurde durch Titrieren mit 0,05N Na₂S₂O₃ (SIEGFRIED) mit Stärkelösung als Indikator ermittelt.

Lösungen der Reaktionskomponenten: Sämtliche in dieser Arbeit angegebenen Konzentrationen beziehen sich auf das Reaktionsgemisch. Die Stammlösungen der zwei Komponenten hatten deshalb jeweils die doppelte der angegebenen Konzentration. Puffergemisch, Natriumperchlorat, Natriumbromid und Pyridin wurden jeweils zur Lösung der aromatischen Komponente gegeben. Sämtliche titrimetrischen Versuche wurden bei einer konstanten Ionenstärke $I = 0,25$ (mit Natriumperchlorat eingestellt) durchgeführt.

Die Bromlösungen wurden in einer verdunkelten Flasche aufbewahrt. Wir stellten immer grössere Mengen Stammlösung her, von der nie mehr als die Hälfte gebraucht wurde, um eine zu starke Abnahme des Titers während der Dauer der Messungen zu vermeiden.

Die Stammlösungen von unterbromiger Säure wurden bei 0° aufbewahrt und erst kurz vor Gebrauch auf die Reaktionstemperatur gebracht. Damit konnte eine gute Titerkonstanz erreicht werden.

Bei der Bestimmung des Blindtiters wurden je 100 ml Lösung der zwei Reaktionskomponenten gemischt und möglichst schnell in der erwähnten Weise titriert. Giesst man die Lösung der Halogenkomponente direkt zur schwefelsauren KI-Lösung, so erhält man regelmässig zu hohe Titerwerte, weil zusätzliche Bromverluste bei der Bestimmung des Titers während der Reaktion auftreten. Trotz diesen Massnahmen konnten mit der titrimetrischen Methode auch in den Fällen, in denen nicht mit Bromüberschuss (vgl. unten) gearbeitet wurde, nicht immer Geschwindigkeitskonstanten 1. Ordnung erhalten werden, die vollkommen zeitunabhängig waren.

¹⁵⁾ P. B. D. DE LA MARE & J. H. RIDD, *Aromatic Substitution*, London 1959, S. 40ff.

¹⁶⁾ HCH. ZOLLINGER, *Helv.* 38, 1610 (1955).

¹⁷⁾ H. KRETZSCHMAR, *Z. Elektrochem.* 10, 789 (1904); P. B. D. DE LA MARE & J. T. HARVEY, *J. chem. Soc.* 1956, 36.

Aus diesem Grunde wurden alle titrimetrisch ermittelten Geschwindigkeitskonstanten auf die Zeit $t = 0$ extrapoliert. Diese Konstanten stimmten mit den spektrophotometrisch bestimmten Geschwindigkeiten (vgl. unten) überein.

Beispiel für eine Messung (Versuch 1):

Konzentrationen:

Br ₂	1,23 · 10 ⁻³ Mol. Liter ⁻¹	Natriumacetat	5,0 · 10 ⁻² Mol. Liter ⁻¹
G-Salz	1,25 · 10 ⁻³ Mol. Liter ⁻¹	Natriumperchlorat	0,19625 Mol. Liter ⁻¹
Essigsäure	5,0 · 10 ⁻² Mol. Liter ⁻¹		
Blindtiter	9,85 ml 0,05N Na ₂ S ₂ O ₃ pro Ansatz von 200 ml.		

Zeit (min)	0	5	10	20	30	40
Titer ^{a)}	—	9,10	8,35	7,05	5,90	4,85
$k' \cdot 10^2$ (min ⁻¹)	1,54 ^{b)}	1,57	1,63	1,67	1,70	1,77

a) ml 0,05N Na₂S₂O₃ pro Ansatz von 200 ml; b) extrapoliertes Wert.

Aus k' wird durch Berücksichtigung der Lage des Zwischenproduktgleichgewichtes¹¹⁾ k erhalten:

$$k = 1,71 \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1}.$$

Alle experimentellen Messdaten finden sich in der Dissertation M. CHRISTEN¹⁾.

Bei Versuchen mit Bromüberschuss nimmt G-Salz in Folgereaktionen weiter Brom auf. Deshalb ist dort aus kinetischen Gründen ein zeitabhängiger Gang der Geschwindigkeitskonstanten zu erwarten. Es lässt sich zeigen¹⁸⁾, dass bei genügendem Bromüberschuss mehr als 5 Äquivalente Brom von G-Salz aufgenommen werden können.

b) *Spektrophotometrische Messungen.* Die Aufnahme der Spektren erfolgte auf Spektralphotometer CARY, Modell 11 und 14, in auf 20,0° ± 0,1° thermostatierten Quarzküvetten.

Die Kinetik wurde anhand der Extinktionsänderung bei 300 m μ gemessen. Es zeigte sich¹⁴⁾, dass eine bis jetzt nicht genauer untersuchte Folgereaktion von 1-Brom-2-naphtol-6,8-disulfosäure bei dieser Wellenlänge nur zu einer minimalen Extinktionsänderung führt und deshalb die Messung der uns interessierenden Reaktion nicht stört. Das Zwischenprodukt weist bei 293 m μ ein Extinktionsminimum, das Reaktionsprodukt bei 300 m μ ein Maximum auf (vgl. Fig.).

Die Herstellung der Lösungen erfolgte wie bei den titrimetrischen Messungen. Die Ionenstärke betrug: Konzentrationsbereich der Reaktionskomponente von 1,25 · 10⁻³M bis 2,5 · 10⁻³M $I = 0,25$, im Bereich 1 · 10⁻⁴ bis 3 · 10⁻⁴M $I = 0,025$ und im Bereich 1 · 10⁻⁵ bis 3,10 · 10⁻⁵M $I = 0,0025$.

Nach dem Mischen der vorgewärmten Lösungen der zwei Reaktionskomponenten wurde das Reaktionsgefäß thermostatiert; dieser Lösung wurden in bestimmten Zeitabständen Proben zur Spektrenaufnahme entnommen¹⁴⁾.

Ionenstärke: 0,025; 20,0° ± 0,05°

Zeit in Min.	$\epsilon - \epsilon_Z$	Umsatz in %	10 ² · k (min ⁻¹)
2,3	95	3,72	(1,70)
21,8	695	27,2	1,45
31,8	925	36,3	1,41
40,8	1130	44,2	1,43
45,8	1230	48,1	1,43
60,8	1525	59,6	1,49
70,8	1660	65,0	1,47
101,8	1845	72,1	1,26
120,8	2110	82,7	1,45
153,8	2240	88,3	1,36
156,8	2310	90,3	1,49
240,8	2525	98,8	(1,84)

¹⁸⁾ Vgl. Diss. M. CHRISTEN¹⁾, S. 90.

Beispiel einer Messung¹⁴⁾ (Versuch K5a):

Konzentrationen:

BrOH	$3,0 \cdot 10^{-4}$ Mol. Liter ⁻¹	Natriumacetat	$5,0 \cdot 10^{-3}$ Mol. Liter ⁻¹
G-Salz	$3,0 \cdot 10^{-4}$ Mol. Liter ⁻¹	Natriumperchlorat	$13,1 \cdot 10^{-3}$ Mol. Liter ⁻¹
Essigsäure	$5,0 \cdot 10^{-3}$ Mol. Liter ⁻¹		

Extinktionen: Zwischenprodukt $\epsilon_Z = 2450$; Reaktionsprodukt $\epsilon_P = 5005$

SUMMARY

1) The kinetics of the bromination of 2-naphthol-6,8-disulphonic acid with Br_2 and BrOH in aqueous buffer solutions show that the rates with both brominating reagents are the same (within 20%). The rates are almost independent of the hydrogen ion concentration (pH range 3,85–5,20) and the concentration of the reactant in excess. The rate is first order with respect to the reactant in lower concentration. The reaction is base catalyzed.

2) Ultraviolet spectra show that in a fast and reversible reaction a complex is formed from the reactants.

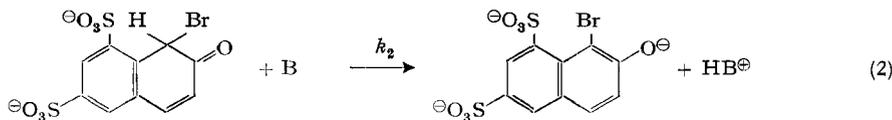
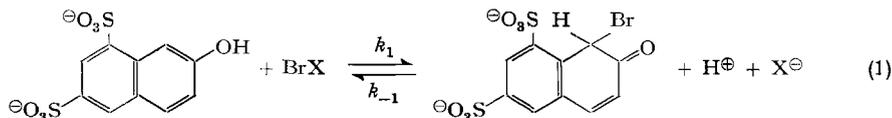
3) Kinetic data are consistent with a rate-determining proton loss from an intermediate complex.

Technisch-chemisches Laboratorium
Eidg. Technische Hochschule, Zürich

245. Bromierung von 2-Naphtol-6,8-disulfosäure: II. Kinetische Wasserstoffisotopeneffekte und Reaktionsmechanismus¹⁾ von M. Christen²⁾ und Hch. Zollinger

(24. VIII. 62)

Die Kinetik der Bromierung von 2-Naphtol-6,8-disulfosäure (G-Salz), die wir in der vorhergehenden Arbeit¹⁾ besprochen haben, ist mit folgendem Mechanismus (1)–(2) erklärbar:



(X = OH oder Br)

Im Gegensatz zu den Verhältnissen bei der Azokupplung von G-Salz³⁾, bei der es sich um einen Mechanismus mit quasistationärem Zwischenprodukt handelt, stellt

¹⁾ I. Teil: M. CHRISTEN & HCH. ZOLLINGER, *Helv.* 45, 2057 (1962).

²⁾ Auszug aus der Diss. M. CHRISTEN, Universität Basel 1961.

³⁾ HCH. ZOLLINGER, *Helv.* 38, 1597, 1617, 1623 (1955); *Chemie der Azofarbstoffe*, Basel 1958, S. 147 ff.