

- [40] A. LINDER, «Planen und Auswerten von Versuchen», Verlag Birkhäuser AG, Basel 1959.  
[41] F. D. ROSSINI, «Experimental Thermochemistry», Interscience Publishers, New York 1956.  
[42] E. W. WASHBURN, J. Res. nat. Bur. Stand. *10*, 525 (1933).  
[43] A. J. VOGEL, «Practical Organic Chemistry», Longmans, Green & Co, London 1956.  
[44] LANDOLT-BOERNSTEIN, «Zahlenwerte und Funktionen», Springer Verlag, Göttingen 1961.  
[45] A. LÜTTRINGHAUS, Ang. Chemie *A* *59*, 228 (1947); A. LÜTTRINGHAUS & G. VIERK, Chem. Ber. *82*, 376 (1949).  
[46] K. L. WOLF & H. WEGHOFER, J. physik. Chemie *B* *49*, 194 (1938).  
[47] A. MAGNUS & F. BECKER, Erdöl und Kohle *4*, 115 (1951).  
[48] E. HEILBRONNER & P. A. STRAUB, «Hückel Molecular Orbitals», Springer Verlag, Berlin 1966.

## 49. Die reduktive Spaltung von Azofarbstoffen durch Dihydrochinoxaline<sup>1)</sup>

von M. Schellenberg und R. Steinmetz<sup>2)</sup>

Forschungsabteilung der CIBA PHOTOCHEMIE AG, Fribourg

(11. I. 69)

*Summary.* The kinetics of the reduction of substituted azobenzenes by dihydroquinoxalines have been measured. Azo-compounds with electron-donating substituents in *o*- or *p*-position are reduced to the amines in neutral or acid solution, whereby two molecules of the reducing agent are consumed. If such substituents are absent, the reaction stops at the hydrazo stage. This is also the case with cleaveable azo-compounds in strongly alkaline solution.

Our kinetic measurements of the reductive cleavage reaction of methylorange are in agreement with only one mechanism, which is discussed in detail. The very high reactivity of protonated methylorange may be attributed to the formation of a mesomeric quinoid structure. Knowing the pH-dependence of the reaction rate allows the determination of the p*K*-value of the extremely unstable hydrazo stage of methylorange. The structure of the dihydroquinoxaline has a strong influence on  $\Delta H^\ddagger$  and  $\Delta S^\ddagger$ , and therefore on the reaction rate.

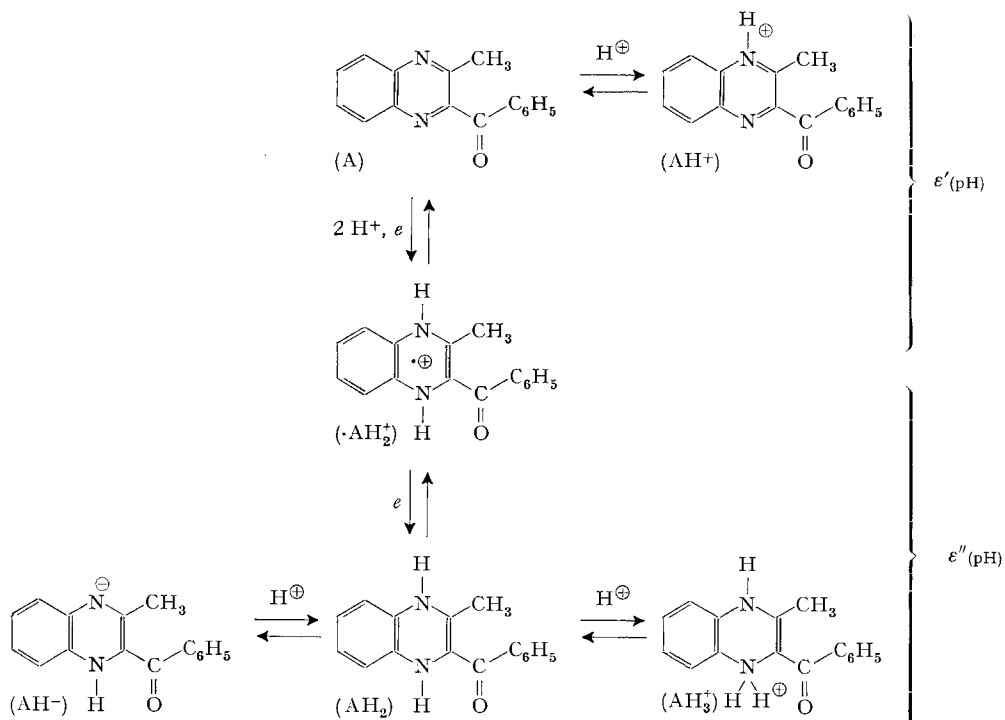
Die Reduktion von Azofarbstoffen zu ungefärbten Produkten spielt beim Ätzdruck und beim photographischen Silberfarb-Bleichverfahren eine fundamentale Rolle. Abhängig von den Reaktionsbedingungen, der Substitution der Azoverbindung und Art des verwendeten Reduktionsmittels, werden dabei verschiedene Reaktionsprodukte gebildet. Sowohl beim Ätzdruck als auch beim Silberfarb-Bleichverfahren können zu langsame Reaktionen durch geeignete Katalysatoren beschleunigt werden. Zu diesem Zweck werden im alkalischen Bereich u. a. Anthrachinone, im sauren Milieu z. B. 1,4-Diazine verwendet. Wir haben uns in der vorliegenden Arbeit speziell mit der reduktiven Spaltung von Azoverbindungen durch Dihydrochinoxaline beschäftigt. Voraussetzung für diese Untersuchung war das Verständnis der Redoxreaktionen von Chinoxalinen, die im ersten Abschnitt kurz besprochen werden sollen.

### 1. Redox- und Protonierungs-Gleichgewichte von Chinoxalinen

Chinoxaline bilden wie alle 1,4-Diazine reversible zweistufige Redoxgleichgewichte, wie sie in der folgenden Übersicht am Beispiel von 2-Methyl-3-benzoylchinoxalin dargestellt sind.

1) Teilweise vorgetragen am 3. Internationalen Farbensymposium vom 16. 5.–19. 5. 1967 in Interlaken und veröffentlicht in Form eines Autoreferates [1].

2) Gegenwärtige Adresse: BASF, Ludwigshafen.



In dieser Darstellung entspricht die vertikale Richtung Änderungen des Redoxzustandes, die horizontale Richtung dagegen nur Änderungen des Protonierungsgrades. Die eingeklammerten Symbole drücken sowohl Redox- als auch Protonierungsgrad des betreffenden Teilchens aus.  $\varepsilon'_{(\text{pH})}$  und  $\varepsilon''_{(\text{pH})}$  stellen die experimentell zugänglichen pH-abhängigen Redox-Normalpotentiale der beiden Elektronenübergänge dar.

Die  $\text{p}K$ -Werte von protonierten Chinoxalinen ( $\text{AH}^{\oplus}$ ) sind allgemein niedrig, ausser, wenn die Protonierung an einem basischen Substituenten erfolgt. Die  $\text{p}K$ -Werte der näher untersuchten 2-Acylchinoxaline liegen alle unter Null. Die Radikale dieser Verbindungen sind nur in sauren Lösungen existenzfähig und liegen in diesem Bereich durchwegs in der kationischen protonierten Form ( $\cdot\text{AH}_2^{\oplus}$ ) vor, so dass die  $\text{p}K$ -Werte dieser Teilchens nicht erfassbar sind. Dihydrochinoxaline besitzen eine geringe Basizität, die deutlich vom elektronischen Effekt der Substituenten abhängt (vgl. Tab. 1). Die Deprotonierung von Dihydrochinoxalinen findet erst im stark alkalischen Bereich statt und ist nur möglich, wenn in 2- oder 3-Stellung des Heterocyclus ein -M-Substituent steht.

Die Dihydrostufen der meisten Chinoxaline sind instabil. In vielen Fällen bleibt die präparative Reduktion nicht bei der Dihydroverbindung stehen, sondern führt in einer irreversiblen Reaktion direkt zum Tetrahydrochinoxalin. Die 2-Acylchinoxaline der Tab. 1 dagegen können durch milde Reduktion (z. B. Hydrierung) leicht in die relativ stabilen, intensiv gefärbten Dihydroverbindungen übergeführt werden.

Die Stabilität der bei der Reduktion von Chinoxalinen intermediär auftretenden Radikale wird durch die Radikalbildungskonstante  $K_R$  ausgedrückt, welche mit den

Tabelle 1. Redox-Normalpotentiale und pK-Werte der verschiedenen Redoxstufen für einige 2-Acyl-chinoxaline

Lösungsmittel: 50-Vol.-proz. Alkohol in Wasser (Normalpotentiale gemessen in 1M HCl in 50-Vol.-proz. Alkohol)

Verbindung	$\epsilon'_{(\text{pH } 0)}$ mV/NHE	$\epsilon''_{(\text{pH } 0)}$ mV/NHE	K	pK(AH <sup>+</sup> )	pK(AH <sub>3</sub> <sup>+</sup> )	pK(AH <sub>2</sub> )
2-Methyl-3-acetyl-chinoxalin	140	182	0,2	negativ	2,45	13–14
2-Methyl-3-benzoyl-chinoxalin	150	192	0,2	negativ	2,45	~13
2-Phenyl-3-acetyl-chinoxalin	192	196	0,9	negativ	1,40	--
2-Phenyl-3-benzoyl-chinoxalin <sup>a)</sup>	148	180	0,3	negativ	negativ	--

<sup>a)</sup> Bildet im Gegensatz zu den übrigen Verbindungen eine 1,2-Dihydrostruktur.

experimentell zugänglichen Normalpotentialen in der folgenden Weise zusammenhängt:

$$K_R = \frac{[\cdot\text{AH}]^2}{[\text{A}][\text{AH}_2]} = \exp \{ [\epsilon'_{(\text{pH})} - \epsilon''_{(\text{pH})}] \cdot F/RT \}. \quad (1)$$

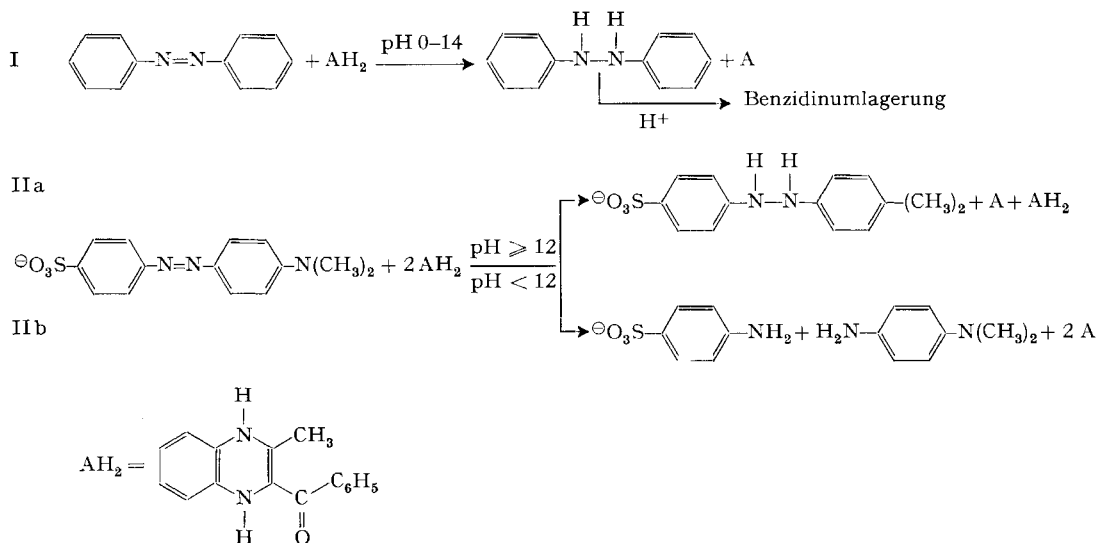
Wie weiter unten allgemein, bedeuten hier [A], [ $\cdot$ AH] und [AH<sub>2</sub>] die Aktivitäten der drei Redoxstufen Chinoxalin, Radikal und Dihydrochinoxalin, unabhängig vom Protonierungsgrad.

Mit steigendem pH werden die Normalpotentiale der Acylchinoxaline nach wohldefinierten Funktionen negativer, während gleichzeitig die Radikalbildungskonstante gegen Null geht. In Lösungen, die A und AH<sub>2</sub> zu je 10<sup>-3</sup> Mol/l enthalten, kann bei pH > 4 mit ESR. kein Radikal mehr nachgewiesen werden. Das bedeutet, dass das Redoxgleichgewicht im neutralen Bereich praktisch einem echten Zweielektronenschritt entspricht. Bei Reduktionen mit 2-Acyl-dihydrochinoxalinen sind in diesem pH-Bereich Radikalreaktionen vernachlässigbar. Das Reduktionsmittel AH<sub>2</sub> überträgt bei der Umsetzung praktisch gleichzeitig zwei Reduktionsäquivalente auf den Reaktionspartner.

## 2. Reduktion von substituierten Azobenzolen durch Dihydrochinoxaline

Azoverbindungen werden in saurer Lösung sowohl durch Chinoxalinradikale als auch Dihydrochinoxaline angegriffen. Bei tiefen pH-Werten, wo merkliche Radikalkonzentrationen auftreten können, laufen die Reaktionen mit Azokörpern aber sehr schnell ab. In diesem Bereich ist die Reaktionskinetik ohne Strömungsanlage nicht messbar. Da uns kein solches Gerät zur Verfügung stand, haben wir den grössten Teil unserer kinetischen Untersuchungen an homogenen Lösungen einfacher Azobenzole vom pH  $\geq$  5 durchgeführt, indem wir diese mit Dihydrochinoxalinen umsetzten.

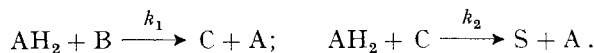
*Ist Azobenzol mit Gruppen substituiert, welche die Elektronendichte auf der N=N-Doppelbindung wesentlich erhöhen (z. B. -NH<sub>2</sub>, -OH, -OR usw. in o- und p-Stellung zur Azogruppe), so tritt unter Umsatz von 2 Molekeln AH<sub>2</sub> Spaltung in 2 Amin-Bruchstücke ein. Fehlen solche Substituenten, so geht die Reaktion auch in saurer Lösung nur bis zur Hydrazostufe, welche unter diesen Bedingungen im allgemeinen umgelagert wird. Im stark alkalischen Milieu bleibt die Reaktion auch mit spaltbaren Azoverbindungen auf der Hydrazostufe stehen.*



Die Reaktionen sind protonenkatalysiert und laufen in sauren Lösungen sehr schnell ab. Im alkalischen Bereich nimmt hauptsächlich die Reaktivität der primär entstehenden Hydrazostufe sehr stark ab, was zur Folge hat, dass bei  $\text{pH} \geq 12$  die Weiterreduktion von an sich spaltbaren Hydrazoverbindungen nicht mehr stattfindet.

Bei den kinetischen Messungen wurden stöchiometrische Anfangskonzentrationen  $[\text{AH}_2]_0$  und  $[\text{B}]_0$  eingesetzt. Für Umsetzungen nach I oder IIa wurde  $[\text{AH}_2]_0 = [\text{B}]_0$  verwendet, bei Reaktionen gemäss IIb war  $[\text{AH}_2]_0 = 2 [\text{B}]_0$  die Anfangsbedingung.  $\text{AH}_2$  wurde unmittelbar vor der Messung durch Hydrierung von 2-Methyl-3-benzoyl-chinoxalin im gewünschten Puffer, der 50 Vol.-% Alkohol enthielt, hergestellt und nach einer spektralphotometrischen Konzentrationsbestimmung mit der stöchiometrischen Menge Azoverbindung versetzt. Unmittelbar nach homogener Durchmischung wurde die Lösung in die Durchflussküvette eines Spektralphotometers eingesaugt und unabhängig die Extinktion von  $\text{AH}_2$  oder B als Funktion der Zeit gemessen.

Die reduktive Spaltung einer Monoazoverbindung (B) durch ein Dihydrochinoxalin ( $\text{AH}_2$ ) stellt ein Beispiel von konkurrierenden Folgereaktionen zweiter Ordnung dar [2].



C repräsentiert die primär entstehende Hydrazoverbindung, welche mit dem Azokörper B um die zweite Molekel  $\text{AH}_2$  konkurriert. S stellt die als Endprodukte entstehenden Spaltamine dar. Für die Anfangsbedingungen  $[\text{AH}_2]_0 = 2 [\text{B}]_0$  lässt sich für diese Reaktionsfolge das folgende einfache Zeitgesetz ableiten:

$$-\frac{d[\text{AH}_2]}{dt} = (k_1 - 2k_2)[\text{AH}_2][\text{B}] + k_2[\text{AH}_2]^2. \quad (2)$$

Drei spezielle Verhältnisse der Geschwindigkeitskonstanten  $k_1$  und  $k_2$  führen zu einfachen Lösungen dieser Gleichung.

$$\text{a) } k_1 \gg k_2; \quad \text{b) } k_1 = 2k_2; \quad \text{c) } k_1 \ll k_2.$$

In allen drei Fällen folgt die Kinetik in bezug auf  $[AH_2]$  einem einfachen Zeitgesetz II. Ordnung, d. h.  $1/[AH_2]$  als Funktion der Zeit stellt eine Gerade dar.

Im Fall a) betrachtet man nur den zweiten Reaktionsschritt, da der erste praktisch momentan abläuft. Während der ganzen Reaktion gilt daher  $[AH_2] = [C]$  und das Zeitgesetz reduziert sich auf

$$-\frac{d[AH_2]}{dt} = k_2[AH_2]^2. \quad (3)$$

Im Falle b) fällt der erste Term des Zeitgesetzes (2) weg, wodurch sich die Gleichung wiederum zu (3) vereinfacht.

Wenn  $k_1 \ll k_2$  (c), so folgt die zweite Reaktion der ersten augenblicklich und  $[AH_2] = 2[B]$  bleibt während der ganzen Reaktion erhalten. Dann gilt folgende Geschwindigkeitsgleichung:

$$-\frac{d[AH_2]}{dt} = k_1[AH_2]^2. \quad (4)$$

Für die reduktive Spaltung von Methylorange durch ein Dihydrochinoxalin sind zahlreiche Mechanismen formulierbar. Viele davon scheiden aus, da sie im Widerspruch zu den chemischen Erfahrungen mit diesen Verbindungen stehen. Im folgenden besprechen wir die wichtigsten Varianten und zeigen, dass nur ein Mechanismus unsere kinetischen Resultate ohne Widerspruch erklären kann.

Für die nachfolgende Diskussion der Resultate und die Entscheidung zwischen den möglichen Mechanismen sind zwei allgemeine Befunde von grundlegender Bedeutung:

Bei der Reaktion von einem Mol Methylorange und zwei Molen 2-Methyl-3-benzoyl-1,4-dihydrochinoxalin verschwindet  $AH_2$  im pH-Bereich von 5,5 bis 7,5 immer nach einem einfachen Zeitgesetz II. Ordnung, d. h.  $1/[AH_2](t)$  ist linear. Im gleichen pH-Bereich ergibt dagegen  $1/[B](t)$  konkave Kurven, d. h. die Methylorangekonzentration nimmt stets nach einer komplizierteren Kinetik ab.

Ein Beispiel einer simultanen Messung von  $[AH_2]$  und  $[B]$  als Funktion der Zeit bei pH 5,5 ist in Fig. 1 dargestellt.

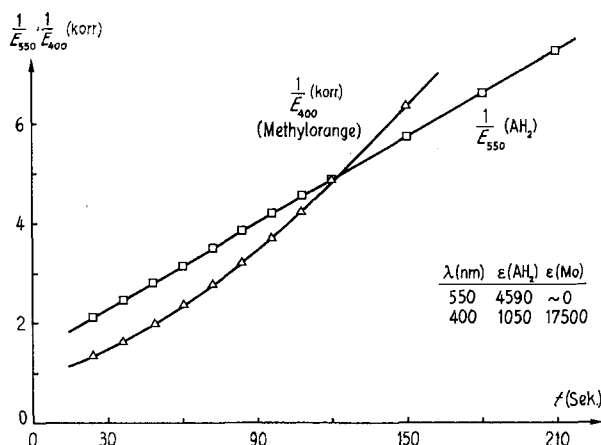


Fig. 1. Simultane Messung der Konzentration von 2-Methyl-3-benzoyl-1,4-dihydrochinoxalin und p-Methylorange als Funktion der Zeit

(Anfangsbedingung:  $[AH_2]_0 = 2[B]_0$ ).  $t$ : 20°C, pH: 5,5, 1-mm-Küvetten  
(Ordinatenmassstab vgl. exper. Teil, S. 448)



der stöchiometrischen Anfangsbedingung  $[\text{AH}_2]_0 = 2 [\text{B}]_0$  sowie den Massenwirkungsausdrücken für die Protonierungsgleichgewichte

$$K_1 = \frac{[\text{BH}^+]}{[\text{B}] \cdot [\text{H}^+]}, \quad K_2 = \frac{[\text{CH}^+]}{[\text{C}] \cdot [\text{H}^+]}$$

lässt sich diese Gleichung umformen zu

$$-\frac{d[\text{AH}_2]}{dt} = \underbrace{\left[ (k_3 - 2k_5) K_1 [\text{H}^+] - 2k_5 \right]}_{(k_1)} [\text{AH}_2] [\text{B}] + k_5 [\text{AH}_2]^2 - k_5 (1 + K_2 [\text{H}^+]) [\text{AH}_2] [\text{C}]. \quad (4)$$

Damit dieses Gesetz formal auf Gleichung (2) zurückgeführt werden kann, muss der letzte Term wegfallen, d. h.  $[\text{C}]$  muss während der ganzen Reaktion sehr klein bleiben. Chemisch bedeutet dies eine sehr hohe Protonierungsgeschwindigkeit von C und Spaltungsgeschwindigkeit von  $\text{CH}^+$ . Liegt dieser Fall tatsächlich vor, so entspricht der für gepufferte Lösungen konstante Ausdruck über der geschweiften Klammer dem  $k_1$  in Gleichung (2), und  $k_5$  der Konstanten  $k_2$ .

Nun ist zu untersuchen, ob einer der oben erwähnten drei Spezialfälle, die bei konkurrierenden Folgereaktionen II. Ordnung gemäss Zeitgesetz (2) zu Geraden  $1/[\text{AH}_2](t)$  führen, unsere experimentellen Befunde erklären kann.

a)  $(k_3 - 2k_5) K_1 [\text{H}^+] \gg 2k_5$  kann nicht vorliegen, da in diesem Fall der erste Reaktionsschritt momentan ablaufen würde und daher  $[\text{AH}_2]$  sofort nach der Farbstoffzugabe auf die Hälfte absinken müsste, was nie zu beobachten war.

b) Würde  $(k_3 - 2k_5) K_1 [\text{H}^+] = 2k_5$  gelten, so wäre  $k_5$  identisch mit der experimentellen Steigung der Geraden  $1/[\text{AH}_2](t)$ , die für pH 5,5 (20°)  $13,1 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$  beträgt. Die Reaktion nach  $k_5$  kann in einfacher Weise isoliert studiert werden, indem man das Chinondiimonium-Ion  $\text{D}^+$  durch Oxydation von N,N-Dimethyl-*p*-phenyldiamin mit 2 Äquivalenten über die Stufe des WURSTERS-Rot hinaus herstellt und mit einem Mol  $\text{AH}_2$  umsetzt. Diese Reaktion läuft bei allen pH-Werten ausserordentlich schnell ab, d. h. mit Geschwindigkeitskonstanten, die weit grösser als  $13,1 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$  sind. Daher kann auch dieser Spezialfall nicht vorliegen.

c) Diese Situation läge vor, wenn alle auf  $k_3$  folgenden Reaktionsschritte sehr schnell ablaufen würden. Dann müsste während der ganzen Reaktion  $[\text{AH}_2] = 2[\text{B}]$  gelten und die Zeitgesetze für  $[\text{AH}_2]$  und  $[\text{B}]$  nähmen die folgenden Formen an:

$$-\frac{d[\text{AH}_2]}{dt} = 2k_3 [\text{AH}_2] [\text{BH}^+] = k_3 K_1 [\text{H}^+] \cdot [\text{AH}_2]^2,$$

$$-\frac{d[\text{B}]}{dt} = k_3 [\text{AH}_2] [\text{BH}^+] = 2k_3 K_1 [\text{H}^+] [\text{B}]^2.$$

Da, wie erwähnt, wohl  $\text{AH}_2$ , nie aber B, nach einem einfachen Zeitgesetz zweiter Ordnung verschwindet, scheidet auch diese Möglichkeit aus.

Auch unter der Annahme, dass  $[\text{C}]$  während der ganzen Reaktion sehr klein bleibt (Stationaritätshypothese von  $[\text{C}]$ ), lässt sich also dieser Mechanismus nicht mit unseren Resultaten vereinbaren.

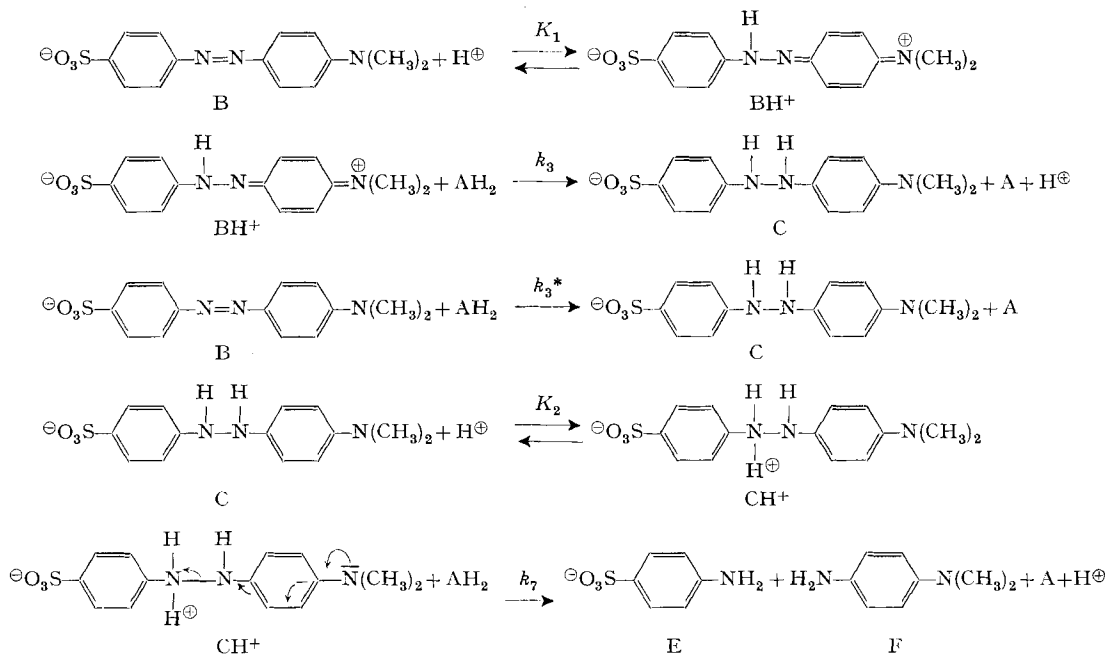
Der entsprechende Mechanismus, der als ersten Schritt die Reduktion des unprotonierten Azofarbstoffs enthält, und die Variante, die sowohl die Reaktion der

protonierten als auch der unprotonierten Azoverbindung zulässt, können mit denselben Argumenten ausgeschlossen werden. In analoger Weise lassen sich alle Mechanismen, die eine Spaltung der Hydrazostufe in einen Aminteil und ein Chinondiimonium-Ion oder eine direkte reduktive Spaltung der N–N-Brücke in  $BH^+$  als erste Elementarreaktion enthalten, ausschliessen. Spezielle Annahmen, wie z. B. langsame, geschwindigkeitsbestimmende Spaltung der protonierten Hydrazostufe, oder Existenz eines Spaltungsgleichgewichtes, führen zu komplizierten Zeitgesetzen, die keine einfache zweite Ordnung für  $[AH_2]$  zulassen.

Wäre die Spaltung der protonierten Hydrazoverbindung  $CH^+$  reversibel, so müsste es möglich sein, in saurer Lösung aus Sulfanilsäure und N, N-Dimethyl-*p*-phenyldiamin in Gegenwart eines Oxydationsmittels eine Gleichgewichtskonzentration der Hydrazostufe von Methylorange aufzubauen. Diese würde durch das anwesende Oxydationsmittel oder das primär gebildete Chinondiimonium-Ion  $D^+$  sofort zu Methylorange oxydiert. (Lägen die Geschwindigkeits- und Gleichgewichtskonstanten sowie die Reaktionsbedingungen so, dass mit dem Aufbau der Hydrazoverbindung Chinondiimonium-Ion und Oxydationsmittel vollständig aus der Lösung verschwänden, so würde sich die Hydrazostufe in saurer oder neutraler Lösung augenblicklich zu Methylorange und den Ausgangsprodukten disproportionieren.) Diese einfache Bildung von Methylorange ist nicht möglich, was unabhängig beweist, dass die reduktive Spaltung von Methylorange nicht über eine reversible Spaltung der protonierten Hydrazostufe verlaufen kann.

Die Mechanismen, die ausgeschlossen werden können, sind alle gemeinsam dadurch charakterisiert, dass schon mit oder nach dem Umsatz der ersten Molekel  $AH_2$  die Spaltung der N–N-Bindung eintritt. Im folgenden wird nun diejenige Reaktionsfolge besprochen, die zwanglos unsere Resultate erklärt. Bei diesem Mechanismus kann die N–N-Bindung erst mit dem Umsatz der zweiten Molekel  $AH_2$  gespalten werden.

B) Mechanismus mit direkter Reduktion der protonierten Hydrazostufe





Nach Umformung mit den Bilanzgleichungen, der stöchiometrischen Anfangsbedingung  $[\text{AH}_2]_0 = 2 [\text{B}]_0$  und den Massenwirkungsausdrücken für die Protonierung von B und C lautet die reaktionskinetische Gleichung bezüglich  $[\text{AH}_2]$  für diesen Mechanismus:

$$\begin{aligned}
 - \frac{d[\text{AH}_2]}{dt} = & \underbrace{\left( k_3^* + k_3 K_1 [\text{H}^+] - 2K_1 [\text{H}^+] \frac{k_7 K_2 [\text{H}^+]}{1 + K_2 [\text{H}^+]} \right)}_{(k_1)} \\
 & - 2 \underbrace{\frac{k_7 K_2 [\text{H}^+]}{1 + K_2 [\text{H}^+]}}_{(k_2)} [\text{AH}_2] [\text{B}] + \underbrace{\frac{k_7 K_2 [\text{H}^+]}{1 + K_2 [\text{H}^+]}}_{(k_2)} [\text{AH}_2]^2.
 \end{aligned} \quad (5)$$

Dieses Zeitgesetz entspricht wieder formal Gleichung (2).

Die Untersuchung, auf welches spezielle Verhältnis  $k_1/k_2$  die gemessenen Geraden  $1/[\text{AH}_2](t)$  zurückzuführen sind, zeigt folgendes:

a)  $k_1 \gg k_2$  kann nicht vorliegen, da die erste Molekel  $\text{AH}_2$  nicht sehr viel schneller als die zweite umgesetzt wird (vgl. oben).

c) Würde  $k_1 \ll k_2$  gelten, so müssten  $[\text{AH}_2]$  und  $[\text{B}]$  nach einfachen zweiten Ordnungen abnehmen, was bei der untersuchten Reaktion nicht der Fall ist.

b) Die einzige Möglichkeit, unsere Befunde zu erklären, besteht darin, dass der Klammerausdruck in Gleichung (5) verschwindet.

Exakt ist eine Kompensation des Klammerausdrucks nur für einen einzigen pH-Wert möglich. Stärkere pH-Verschiebungen verändern die relativen Gewichte der Terme in Gleichung (5) in der folgenden Weise: Der dritte Term im Klammerausdruck ist infolge des Faktors  $K_1 [\text{H}^+]$  im untersuchten pH-Bereich (5,5 und höher) gegenüber dem vierten vernachlässigbar. Bei pH-Werten unterhalb  $\log K_2$  strebt der letzte Term des Klammerausdrucks gegen den Grenzwert  $2 k_7$ , während der zweite linear mit  $[\text{H}^+]$  ansteigt. Heben sich bei pH 5,5 die Klammerausdrücke praktisch auf, so bewegt man sich also mit sinkendem pH immer mehr von dieser Situation weg. Bei pH-Werten wesentlich über  $\log K_3$  nehmen der zweite und vierte Term linear mit der Protonenkonzentration ab. Bei sehr hohen pH-Werten spielt im Klammerausdruck nur noch  $k_3^*$  eine Rolle und gleichzeitig verschwindet auch das letzte Glied der Gleichung. Das bedeutet, dass die Reaktion auf der Hydrazostufe stehen bleibt, was bei  $pH \geq 12$  auch beobachtet wird. Zwischen diesen Extremen liegt ein Bereich, in dem die Klammerausdrücke sich soweit kompensieren, dass  $1/[\text{AH}_2](t)$  nicht von einer Geraden unterschieden werden kann. Es scheint nach FROST-SCHWEMER-Auswertungen, dass  $k_1/k_2$ -Verhältnisse, die deutlich von 2 abweichen, in der Darstellung  $1/[\text{AH}_2](t)$  noch als Geraden interpretierbar sind. Das erklärt die im Bereich pH 5,5 bis 7,5 beobachtete Linearität. Hier entspricht die Geradensteigung  $k_7 K_2 [\text{H}^+]/(1 + K_2 [\text{H}^+])$ . Das diesem Mechanismus entsprechende Zeitgesetz für  $[\text{B}]$  lautet:

$$- \frac{d[\text{B}]}{dt} = (k_3^* + k_3 K_1 [\text{H}^+]) [\text{AH}_2] [\text{B}]. \quad (6)$$

Misst man simultan  $[\text{AH}_2]$  und  $[\text{B}]$  als Funktion der Zeit, so kann  $k_3^* + k_3 K_1 [\text{H}^+]$  als Steigung der Kurve  $[\text{B}](t)$  entnommen werden, während die Steigung der Geraden  $1/[\text{AH}_2](t)$  die Konstante  $k_7 K_2 [\text{H}^+]/(1 + K_2 [\text{H}^+])$  liefert. Damit kann kontrolliert

werden, ob sich die Ausdrücke in den Klammern der Gleichung (5) tatsächlich aufheben. Aus der Messung bei pH 5,5 (20°C) (vgl. Fig. 1 und Tab. 3) wurden folgende Werte berechnet:

$$k_3^* + k_3 K_1 [\text{H}^+] = 21,5 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1} \quad 2 \frac{k_7 K_2 [\text{H}^+]}{1 + K_2 [\text{H}^+]} = 26,2 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}.$$

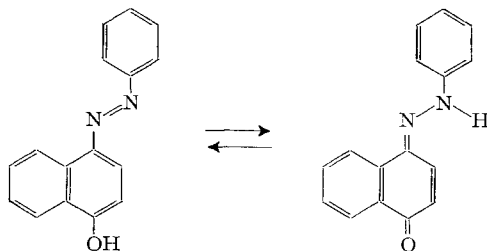
Diese beiden aus unabhängigen Messungen erhaltenen Werte stimmen innerhalb der Fehlergrenze gut miteinander überein. Dies beweist erneut, dass weder der Fall a) ( $k_1 \gg k_2$ ) noch Fall c) ( $k_1 \ll k_2$ ) vorliegt, sondern dass die Geraden  $1/[\text{AH}_2]$  ( $t$ ) tatsächlich auf ein Verhältnis von  $k_1/k_2 \sim 2$  zurückzuführen sind.

Aus Messung bei hohen pH-Werten erhält man  $k_3^*$  – die Geschwindigkeitskonstante für den Umsatz von  $\text{AH}_2$  mit dem unprotonierten Methylorange. Unter den gleichen Bedingungen wie die übrigen Messungen beträgt  $k_3^*$   $1,9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$  (Tab. 3). Mit dem oben angegebenen Wert für  $k_3^* + k_3 K_1 [\text{H}^+]$  und dem  $pK$ -Wert für die Protonierung von Methylorange, der im Medium, in dem die Messungen durchgeführt worden sind, 2,60 beträgt, kann nun  $k_3$  bestimmt werden:

$$k_3 = 1,6 \cdot 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}.$$

$k_2$  ist um annähernd 4 Zehnerpotenzen grösser als  $k_3^*$ . Dieses Resultat ist verständlich, wenn man berücksichtigt, dass protoniertes Methylorange vorwiegend als Azonium-Ion mit chinoider Grenzstruktur (vgl. Darstellung in den Bleichmechanismen) vorliegt und wir anhand unabhängiger Messungen nachgewiesen haben, dass Chinone, Chinonimine und Chinondiimonium-Ionen sehr schnell mit  $\text{AH}_2$  reagieren. Die Protonierung des Azofarbstoffes Methylorange ist – wie der Farbumschlag zeigt – mit einer starken Änderung der elektronischen Struktur verbunden und bewirkt eine enorme Steigerung der Reaktivität gegenüber Dihydrochinoxalinen.

Die Regel, dass Verbindungen mit chinoiden Strukturen sehr schnell mit Dihydrodiazinen reagieren, wird durch das Verhalten der Phenylazonaphthole bestätigt. Diese Verbindungen liegen in neutraler wässriger Lösung zu einem hohen Prozentsatz in der tautomeren Hydrazoneform vor [4], z. B.



Farbstoffe dieser Klasse, z. B. Orange I und II, werden in neutralem Milieu durch  $\text{AH}_2$  sehr schnell reaktiv gespalten. Durch Verwendung der Derivate, die am  $\beta$ -N der Azogruppe (Hydrazostruktur) bzw. am Sauerstoff (Azogruppe) methyliert sind, haben wir nachgewiesen, dass die Phenylazonaphthol-Strukturen in neutraler Lösung langsam mit  $\text{AH}_2$  reagieren und die beobachtete schnelle reductive Spaltung nur auf die im Gleichgewicht vorhandenen tautomeren Hydrazoneformen zurückzuführen ist.

Wie wir gezeigt haben, reagiert die primär gebildete Hydrazostufe ausschliesslich in protonierter Form mit  $\text{AH}_2$ . Würde die Protonierung zu einer Spaltung (Mechanismus-

mus A) in Sulfanilsäure und einen Chinondiimin-Teil führen, so wäre die Reaktivitätszunahme im hohen Redoxpotential des Chinondiimins begründet. Erstaunlicherweise genügt aber eine Protonierung der Hydrazostufe, um deren Reaktivität ausserordentlich zu erhöhen. C ist kein Oxydationsmittel für  $AH_2$ ,  $CH^+$  dagegen ein recht gutes. Offenbar bewirkt die Protonierung eine so starke elektronische Veränderung in Richtung auf eine chinoide Struktur, dass das Redoxpotential von  $CH^+$  erheblich positiver ist als das von C. Darin liegt auch die Begründung dafür, dass die in alkalischer Lösung herstellbare Hydrazostufe von Methylorange schon beim Erniedrigen des pH's auf 7 bis 8 augenblicklich disproportioniert wird. Die Hydrazostufe (C) wird durch die im Protonierungsgleichgewicht gebildete geringe Konzentration an protonierter Hydrazostufe ( $CH^+$ ) oxydiert, wobei äquimolare Mengen von Methylorange und Spaltaminen entstehen.

Bei verschiedenen Umlagerungen vom Benzidintyp ist als Nebenreaktion Disproportionierung der Hydrazoverbindung in den entsprechenden Azokörper und die Spaltamine beobachtet worden [5]. Für derartige Reaktionen wurde u. a. ein Mechanismus vorgeschlagen, der eine Spaltung der diprotonierten Hydrazoverbindung in ein Amin und einen chinoiden Teil – entsprechend der Reaktion nach  $k_4$  in Mechanismus A) – enthält [6], wobei das chinoide Produkt als Oxydationsmittel für die Hydrazoverbindung wirken soll. Auf Grund der vorliegenden Resultate ist anzunehmen, dass die monoprotionierte Hydrazoverbindung bei geeigneter Substitution direkt als Oxydationsmittel für das Edukt – die Hydrazostufe – wirken kann und damit zur Disproportionierung führt.

Aus der pH-Abhängigkeit von  $k_2 = k_7 K_2 [H^+] / (1 + K_2 [H^+])$  können  $k_7$  und  $K_2$  ermittelt werden, d. h. der sonst unzugängliche pK der protonierten Hydrazostufe von Methylorange ist so bestimmbar. Die Geschwindigkeitskonstanten der Tab. 3 stammen von Messungen an verdünnten Pufferlösungen unkonstanter Ionenstärke (normalerweise um 0,1). Die Genauigkeit dieser Daten reicht für die Ermittlung von  $k_7$  und  $K_2$  nicht aus.

Die Streuung dieser Werte ist nicht auf primäre kinetische Salzeffekte zurückzuführen, sondern kann praktisch völlig mit der Ionenstärkenabhängigkeit des  $pK_{BH^+}$  (pK von protoniertem Methylorange) erklärt werden. Dieser Wert liegt bei  $I = 1,0$  um 16/100 höher als bei  $I = 0,1$ , was bedeutet, dass bei vorgegebenem pH-Wert in einer Pufferlösung hoher Ionenstärke ein höherer Anteil an Azoverbindung in protonierter Form vorliegt als in verdünnter Lösung. Da im Bereich von pH 5,5 bis 7,5 – in welchem lineare Zusammenhänge zwischen  $1/[AH_2]$  und der Zeit gefunden wurden –  $k_1 = 2 k_2$

$$\left( \text{oder } k_3^* + k_3 K_1 [H^+] - 2 K_1 [H^+] \frac{k_7 K_2 [H^+]}{1 + K_2 [H^+]} = 2 \frac{k_7 K_2 [H^+]}{1 + K_2 [H^+]} \right)$$

gilt, beeinflusst eine Verschiebung des  $pK_{BH^+}$  proportional die gemessenen Geradensteigungen.

Um  $k_7$  und  $K_2$  bestimmen zu können, haben wir eine Reihe von Messungen zwischen pH 5,3 und 7,4 bei der Ionenstärke 1,0 wiederholt. In Tab. 2 und Fig. 2 ist die Abhängigkeit der Geradensteigung  $k_2$  von  $[H^+]$  für *p*- und *m*-Methylorange dargestellt. Die ausgezogenen Kurven haben die theoretischen Formen für die angegebenen Grössen der Parameter  $k_7$  und  $K_2$ .

Die systematische Abweichung bei sehr kleinen Protonenkonzentrationen nach höheren  $k_2$ -Werten ist darauf zurückzuführen, dass sich in diesem pH-Bereich die Ausdrücke in eckigen Klammern von Gleichung (5) nicht mehr annähernd aufheben. Die in diesem Bereich schwach konvexen Kurven  $1/[AH_2]$  (*t*) ergeben bei der exakten Auswertung nach FROST & SCHWEMER [2]  $k_1/k_2$ -Verhältnisse, die etwas über 2 liegen.

Unter diesen Umständen sind die  $k_2$ -Werte, die als Steigung der näherungsweise durch die Messpunkte  $1/[AH_2]$  ( $t$ ) gelegten Geraden erhalten werden, zu hoch.

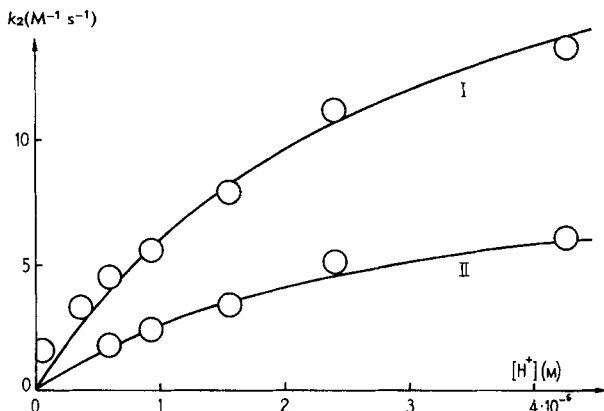


Fig. 2.  $k_2$  als Funktion von  $[H^+]$  für p-Methylorange (I) und m-Methylorange (II)

Tabelle 2.  $k_2$  als Funktion des pH-Wertes für die Reaktion von 2 Molen 2-Methyl-3-benzoyl-1,4-dihydrochinoxalin mit einem Mol p- bzw. m-Methylorange  
I = 1,0 (LiClO<sub>4</sub>), 50-Vol.-proz. C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH,  $t = 25^\circ\text{C}$

Azoverbindung	pH	$k_2 = \frac{k_7 K_2 [H^+]}{1 + K_2 [H^+]}$	$K_2$	$k_7$ (M <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> )
	5,37	13,7	$3,3 \cdot 10^5$	24
	5,62	11,2		
	5,81	7,9		
	6,03	5,6		
	6,23	4,5		
	6,45	3,3		
	7,35	1,6		
	5,37	6,1	$3,3 \cdot 10^5$	10
	5,62	5,1		
	5,81	3,4		
	6,03	2,4		
	6,23	1,8		

Für *p*-Methylorange ist  $k_7$  um ca. eine Zehnerpotenz grösser als  $k_3^*$  ( $1,9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ). Das zeigt, dass die Protonierung der Hydrazostufe die Reaktivität dieser Verbindung gegenüber  $AH_2$  von Null auf einen relativ hohen Wert bringt, dass die Beschleunigung aber absolut gesehen doch bei weitem nicht so gross ist wie diejenige bei der Protonierung des Azokörpers. Da bei jener ein Teilchen mit chinoider Grenzstruktur entsteht, wird dort eine Geschwindigkeitskonstante von  $k_3 = 1,6 \cdot 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$  erreicht.

In der oben beschriebenen Weise wurden die Reaktionen verschiedener anderer 4-Dimethylaminoazobenzole mit 2-Methyl-3-benzoyl-1,4-dihydrochinoxalin untersucht. Die Resultate dieser Messungen stimmen qualitativ mit den diskutierten von *p*-Methylorange überein. In allen Fällen bleibt die Reaktion in stark alkalischer Lösung auf der Hydrazostufe stehen. In neutraler oder sehr schwach saurer Lösung

verschwindet  $AH_2$  im Gegensatz zu B nach einfachen Reaktionen II. Ordnung, ausser im Falle von *o*-Methyl-orange und -rot, für welche die Reaktionen in diesem pH-Bereich zu schnell ablaufen, um mit unserer Methode gemessen zu werden. Die Untersuchungen an Azobenzol sind bei allen pH-Werten mit stöchiometrischen Anfangsbedingungen  $[AH_2]_0 = [B]_0$  durchgeführt worden. In Tab. 3 sind alle Messungen in verdünnten Pufferlösungen zusammengestellt.

Tabelle 3. *Reaktion von 2-Methyl-3-benzoyl-1,4-dihydrochinoxalin mit Azoverbindungen*  
Lösungsmittel: 50-Vol.-proz. Alkohol in Wasser

Azoverbindung	$pK_{BH^+}$	$[AH_2]_0 : [B]_0$	$t^\circ C$	pH	$k_1 (M^{-1} s^{-1})$	$k_2 (M^{-1} s^{-1})$
<i>p</i> -Methylorange	2,60	2:1	20	5,5	26,2	13,1
		2:1	20	5,7	13,2	6,6
		2:1	20	5,9	11,7	5,9
		2:1	20	6,1	6,4	3,2
		2:1	20	6,4	2,2	1,1
		2:1	20	7,5	1,9	1,0
		2:1	20	9,4	1,9	0,4
<i>m</i> -Methylorange	2,60	1:1	20	~12	4,1	
		2:1	20	5,5	12,5	6,3
		2:1	20	5,7	9,6	4,8
		2:1	20	5,9	7,0	3,5
		2:1	20	6,1	5,4	2,7
<i>o</i> -Methylorange	3,73	1:1	20	~12	2,2	
		2:1	20	5,7	>100	>50
<i>m</i> -Methylrot	2,32	2:1	20	9,4	3,76	0,89
		2:1	20	6,1	4,1	2,1
<i>o</i> -Methylrot	6,00	2:1	20	0-9	>100	>50
		2:1	20	10,7	56	8,2
Azobenzol <sup>a)</sup>	$\ll 0$	1:1	20	12	54	
		1:1	25	0	>100	
		1:1	25	4,89	10,3	
		1:1	25	5,04	6,0	
		1:1	25	5,24	3,5	
		1:1	25	5,49	3,1	
		1:1	25	5,76	2,1	
		1:1	25	6,14	1,4	
1:1	25	~13	5,4			

a) Die Werte für Azobenzol gelten für die Ionenstärke 0,1.

Aus Tab. 3 ist der starke Einfluss des  $pK_{BH^+}$  auf die Reaktionsgeschwindigkeit ersichtlich. Die  $pK$ -Werte für die Protonierung von *p*- und *m*-Methylorange sind ununterscheidbar. Die entsprechenden Geschwindigkeitskonstanten differieren nur wenig. Das *o*-Isomere dieses Farbstoffs dagegen hat einen  $pK$ , der um mehr als eine Einheit höher liegt. Bei einem gegebenen pH liegt also ein viel grösserer Anteil des *o*-Isomeren in protonierter Form vor, was die weit höheren Reaktionsgeschwindigkeiten verständlich macht. Die Acidität von protoniertem *m*-Methylrot ist vergleichbar mit der von *m*- und *p*-Methylorange, weshalb auch die Geschwindigkeitskonstan-

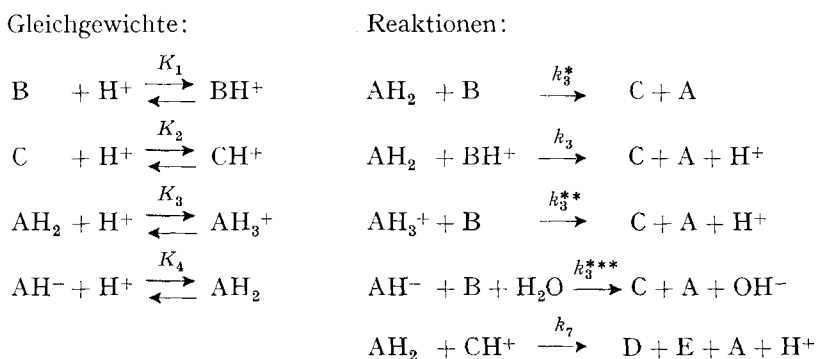
ten bei pH 6,1 ungefähr gleich gross sind. *o*-Methylrot reagiert hingegen bis in den alkalischen Bereich ausserordentlich viel schneller mit  $\text{AH}_2$ , was auf den über 3 Einheiten höheren  $\text{p}K_{\text{BH}^+}$  dieser Verbindung zurückzuführen ist.

Die kinetischen Daten der Tab. 3 zeigen noch zwei weitere Einflüsse:

1) Die Geschwindigkeit der Reaktion von Azobenzol nimmt mit sinkendem pH stark zu, obwohl die Protonierung dieser Verbindung erst bei pH-Werten weit unter Null möglich ist.

2)  $k_1$  steigt im stark alkalischen Bereich sowohl für *p*-Methylorange als auch Azobenzol wieder an.

Diese beiden Tatsachen sind auf zwei weitere Reaktionen zurückzuführen, die bisher nicht erwähnt worden sind, da sie im mittleren pH-Bereich kaum eine Rolle spielen. Die Reaktion zwischen protoniertem Dihydrodiazin ( $\text{p}K = 2,45$ ) und Azokörper läuft nämlich ebenfalls schneller ab als der Umsatz nach  $k_3^*$ , und dasselbe gilt von der Reaktion zwischen deprotoniertem Dihydrodiazin ( $\text{p}K \sim 13$ ) und Azoverbindung. Die folgende Zusammenstellung enthält in abgekürzter Schreibweise sämtliche Teilreaktionen und Protonierungsgleichgewichte, die beim Umsatz von Monoazoverbindungen mit Methyl-benzoyl-dihydrochinoxalin bei einem beliebigen pH-Wert zu berücksichtigen sind.



Das vollständige Zeitgesetz für die Anfangsbedingung  $[\text{AH}_2]_0 = 2[\text{B}]_0$  lautet:

$$\begin{aligned}
 - \frac{d[\text{AH}_2]}{dt} = & \left( k_3^* + k_3 K_1 [\text{H}^+] + k_3^{**} K_3 [\text{H}^+] + \frac{k_3^{***}}{K_4 [\text{H}^+]} - 2 K_1 [\text{H}^+] \frac{k_7 K_2 [\text{H}^+]}{1 + K_2 [\text{H}^+]} \right. \\
 & \left. - 2 \frac{k_7 K_2 [\text{H}^+]}{1 + K_2 [\text{H}^+]} \right) [\text{AH}_2] [\text{B}] + \left( 1 + K_3 [\text{H}^+] + \frac{1}{K_4 [\text{H}^+]} \right) \cdot \frac{k_7 K_2 [\text{H}^+]}{1 + K_2 [\text{H}^+]} [\text{AH}_2]^2. \quad (7)
 \end{aligned}$$

Diese Gleichung geht für mittlere pH-Werte ins besprochene Zeitgesetz (5) über, da die neuen Terme in diesem Bereich klein sind. Gleichung (7) lässt aber auch eine Reaktionsbeschleunigung mit sinkendem pH zu, wenn  $K_1$  sehr klein ist, wie im Falle von Azobenzol, und erklärt eine Reaktivitätszunahme in der Gegend des  $\text{p}K_{\text{AH}_2}$  ( $\log K_4$ ) bei gleichzeitigem Stehenbleiben der Reaktion auf der Hydrazostufe.

Für die Reduktion von Azobenzol bei mittleren pH-Werten gilt das einfache Zeitgesetz (8):

$$- \frac{d[\text{AH}_2]}{dt} = (k_3^* + k_3^{**} K_3 [\text{H}^+]) [\text{AH}_2]^2 \quad (\text{für } [\text{AH}_2]_0 = [\text{B}]_0), \quad (8)$$

wobei der Klammerausdruck dem experimentell als Steigung der Geraden  $1/[AH_2]$  ( $t$ ) bestimmten  $k_1$  entspricht (vgl. Tab. 3). Die Werte  $k_1$  als Funktion von  $[H^+]$  können mit einer Geraden korreliert werden, deren Abschnitt und Steigung  $k_3^*$  und  $k_3^{**} K_3$  liefern. Mit  $K_3 = 10^{2.45}$  erhält man für Azobenzol:

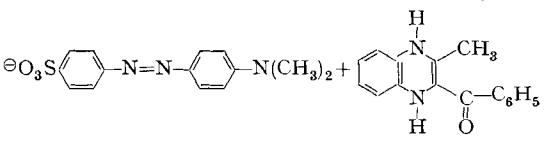
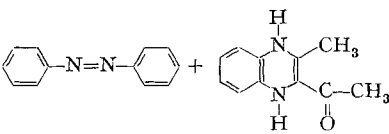
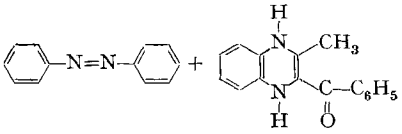
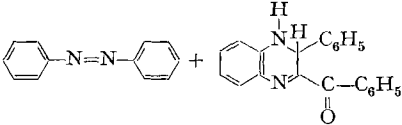
$$k_3^* \sim 1 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}, \quad k_3^{**} \sim 2,3 \cdot 10^{-3} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}.$$

Bei spaltbaren Azoverbindungen kann die Steigerung der Reaktionsgeschwindigkeit mit sinkendem pH nicht aufgelöst werden in die Anteile, die auf die Teilreaktionen nach  $k_3$  und  $k_3^{**}$  zurückzuführen sind. Wahrscheinlich ist aber im Falle von *p*-Methylorange  $k_3 K_1$  wesentlich grösser als  $k_3^{**} K_3$ , so dass die wahre Konstante  $k_3$  kaum vom oben angegebenen Wert  $1,6 \cdot 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$  abweichen dürfte.

Die Bestimmung von  $k_3^{***}$  ist uns bis jetzt nicht gelungen. Auf Grund der durchgeführten Versuche im stark alkalischen Bereich kann  $k_3^{***}$  für Azobenzol auf ca.  $700 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$  geschätzt werden.

Für die Reaktionen der Tab. 4 wurde die Temperaturabhängigkeit von  $k_1$  im Bereich von  $20^\circ$  bis  $35^\circ$  gemessen und daraus die Aktivierungsenthalpien und -entropien ermittelt.

Tabelle 4. Aktivierungsparameter für *p*-Methylorange und Azobenzol bei  $20^\circ \text{ C}$

Reaktion	pH	$\Delta H^\ddagger$ k cal/Mol	$\Delta S^\ddagger$ cal/Grad · Mol
	5,5 6,4 12	8,0 8,0 8,9	- 25,1 - 29,1 - 25,1
	6,1	7,7	- 31,0
	6,1	11,0	- 19,8
	6,1	17,3	+ 6,7

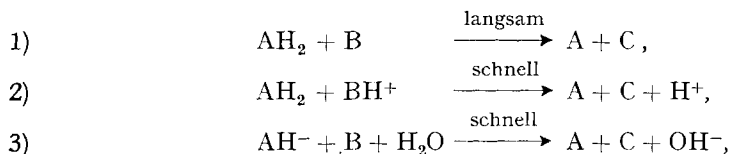
Die Aktivierungsparameter der ersten Reaktion können nur eine summarische Information über die Übergangszustände verschiedener Reaktionen geben, da ja  $k_1 = 2 k_2$  gilt und  $k_1$  und  $k_2$  Geschwindigkeitskonstanten von verschiedenen Elementarreaktionen enthalten. Die Reaktionen mit Azobenzol dagegen sind bei einem pH aus-

geführt worden, bei dem der Umsatz nach  $k_3^{**}$  vernachlässigbar ist, so dass sich hier die Parameter auf die einfache Reaktion zwischen den Molekeln beziehen.

Für die ersten drei Reaktionen wurden als Reduktionsmittel die sehr ähnlichen 2-Methyl-3-benzoyl-1,4-dihydrochinoxalin bzw. 2-Methyl-3-acetyl-1,4-dihydrochinoxalin verwendet. Alle für diese Umsetzungen gemessenen Aktivierungsenthalpien sind bemerkenswert niedrig, während die Aktivierungsentropien ausserordentlich negativ sind. So negative Aktivierungsentropien weisen auf einen hochgeordneten Übergangszustand hin, in welchem möglicherweise beide H-Atome simultan auf die N=N-Bindung übertragen werden. Ähnlich negative Aktivierungsentropien kennt man von DIELS-ALDER-Reaktionen, die im Übergangszustand eine cyclische Struktur aufbauen [7].

In der letzten Reaktion von Tab. 4 wurde Phenyl-benzoyl-dihydrochinoxalin als Reduktionsmittel verwendet, das eine 1,2-Dihydrostruktur besitzt. Hier machen sich die gegenläufigen Effekte von Aktivierungsenthalpie und -entropie bemerkbar. Obwohl diese Reaktion die höchste Aktivierungsenergie besitzt, ist sie am schnellsten, da ihre Aktivierungsentropie viel positiver als die aller anderen Reaktionen ist. Diese positive Aktivierungsentropie zeigt, dass die Einschränkung der Freiheitsgrade im Übergangszustand bei dieser Reaktion weit geringer ist, was mit der 1,2-Dihydrostruktur dieses Reduktionsmittels zusammenhängen muss.

In einer Arbeit von REEVES & ANDRUS [8] wurde das Problem der reduktiven Spaltung von Azoverbindungen in einer ähnlichen Weise behandelt. Als reduzierender Reaktionspartner für einfache substituierte Azobenzole wurde dort Anthrahydrochinon- $\beta$ -sulfonat verwendet. Auch in jenem System bleibt die Reaktion im gesamten pH-Bereich auf der Hydrazostufe stehen, wenn die Azoverbindung keine Substituenten trägt, welche die Elektronendichte auf der N=N-Gruppe erhöhen. Sind derartige Substituenten vorhanden, so tritt unter Umsetzung von 2 Molen Reduktionsmittel Spaltung in zwei Amine ein. Bei der Spaltung ist aber – im Gegensatz zu den Dihydrochinoxalin-Systemen – in allen Fällen, unabhängig vom pH, die Reaktionsgeschwindigkeit der intermediär gebildeten Hydrazostufe viel grösser als die der Azoverbindung. Deshalb wurden in dieser Arbeit für alle Systeme einfache Reaktionen II. Ordnung für das Verschwinden des Azokörpers gemessen. Die bestimmten Konstanten beziehen sich immer auf den ersten Reaktionsschritt, über den zweiten kann nichts ausgesagt werden. Die Gesamtreaktion kann im Bereich von pH 0 bis 7,5 auf die folgenden Teilreaktionen zurückgeführt werden:



wobei A,  $\text{AH}_2$  und  $\text{AH}^-$  die Bedeutung von Anthrachinon, Anthrahydrochinon und deprotoniertem Anthrahydrochinon haben. Reaktion 3) fällt hier viel stärker ins Gewicht als in unseren Systemen, da der  $pK$ -Wert von Anthrahydrochinon bei 8 liegt, im Gegensatz zu 13 für Methyl-benzoyl-dihydrochinoxalin. Reaktion 1) ist allgemein säurekatalysiert, wenn die Azoverbindung mit Gruppen substituiert ist, welche die Elektronendichte auf der N=N-Bindung gegenüber Azobenzol erniedrigen. Die Tat-



sache, dass in unseren Systemen keine allgemeine Säurekatalyse nachgewiesen werden kann, stimmt mit dem Befund von REEVES & ANDRUS überein, da wir neben Azobenzol 4-Dimethylaminoazobenzole verwendet haben, deren Elektronendichten auf der N=N-Brücke erhöht sind.

### 3. Experimentelles. – 3.1. Darstellung der Verbindungen.

*2-Methyl-3-acetyl-chinoxalin* wurde nach PIUTTI [9] durch Selendioxydation von Acetylaceton und Kondensation des so gewonnen Pentan-2,3,4-trions mit *o*-Phenylendiamin hergestellt. Das Produkt wurde durch Chromatographie an neutralem  $\text{Al}_2\text{O}_3$  mit Methylenchlorid gereinigt. Smp. (aus Alkohol-Wasser) 86–88°.

*2-Phenyl-3-benzoyl-chinoxalin* wurde durch Kondensation stöchiometrischer Mengen Diphenyltriketon (Herstellung nach Org. Synth., Coll. Vol. I, 205, und Coll. Vol. II, 244) und *o*-Phenylendiamin erhalten. Nach Chromatographie an neutralem  $\text{Al}_2\text{O}_3$  mit Methylenchlorid und Kristallisation aus Alkohol, Smp. 154–156°.

*2-Methyl-3-benzoyl-chinoxalin* und *2-Phenyl-3-acetyl-chinoxalin*: Das nach SACHS & RÖHMER [10] durch Kondensation von 1-Phenyl-3-methyl-propantrion-(1,2,3) (Synthese analog derjenigen von Diphenyltriketon) mit *o*-Phenylendiamin hergestellte Produkt besteht – wie das NMR.-Spektrum zeigte – aus einem 1:1-Gemisch der beiden Verbindungen. Durch Chromatographie an Kieselgel mit Methylenchlorid und Alkohol kann es aufgetrennt werden. *2-Phenyl-3-acetyl-chinoxalin* (mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  eluierbar) bildet farblose Kristalle vom Smp. 111–113° (aus Alkohol). *2-Methyl-3-benzoyl-chinoxalin* wird mit Äthanol eluiert, aus dem es in farblosen Nadeln vom Smp. 89–91° kristallisiert. Diese Verbindung ist in Lösung lichtempfindlich. Um die Photoreaktion, die zu einer weinroten Färbung führt, zu vermeiden, muss im Dunkeln chromatographiert werden.

Absorption der Methylprotonen im NMR.-Spektrum:

2-Phenyl-3-acetyl-chinoxalin	2,69 ppm	} Lösungsmittel $\text{CCl}_4$ (Tetramethylsilan = 0 ppm)
2-Methyl-3-benzoyl-chinoxalin	2,77 ppm	

*Methylorange*, *Methylrot* und *Isomere*: *p*-Methylorange (MERCK) und *o*-Methylrot (FLUKA) wurden aus Wasser bzw. Alkohol umkristallisiert. *o*- und *m*-Methylorange wurden nach einer für das *p*-Isomere angegebenen Vorschrift [11] dargestellt. *m*-Methylrot wurde gemäss einer Synthesvorschrift für das *o*-Isomere hergestellt (Org. Synth., Coll. Vol. I, 374).

*Reduktion der Chinoxaline zu den Dihydrostufen*: Die Dihydroverbindungen wurden unmittelbar vor der kinetischen Messung durch Hydrierung der Chinoxaline im gewünschten Puffer hergestellt. Die Hydrierung erfolgte bei Normaldruck und Zimmertemperatur mit Pd-Kohle als Katalysator bis zur Aufnahme des berechneten Wasserstoffvolumens. Dann wurde die Lösung unter strengstem Luftausschluss vom Hydrierkatalysator abfiltriert und nach einer spektralphotometrischen Konzentrationsbestimmung des gebildeten  $\text{AH}_2$  für kinetische Messungen verwendet. (Die molaren Extinktionskoeffizienten der Dihydrochinoxaline wurden durch oxydimetrische Titration des  $\text{AH}_2$ -Gehaltes von Lösungen, deren Spektrum zuvor gemessen worden war, ermittelt.)

Die Strukturen der vier Dihydroacylchinoxaline konnten anhand der NMR.-Spektren bewiesen werden.

**3.2. Messtechnik.** – *Redoxpotentialmessungen*: Die Normalpotentiale der Tab.1 wurden aus den Kurven reduktiver Titrations der betreffenden Chinoxaline ermittelt. Als Masslösung diente eine 0,1M wässrige  $\text{CrSO}_4$ -Lösung und als Lösungsmittel 1M HCl in 50-Vol.-proz. Äthanol. Die Tatsache, dass oxydative Titrations der Dihydrochinoxaline zu identischen Kurven führten, bewies die Reversibilität der Redoxgleichgewichte. Diese wurde auch anhand unabhängiger polarographischer Messungen nachgewiesen. Die Titrationskurven wurden nach den in [12a] abgehandelten Methoden analysiert.

Die  $pK$ -Werte der protonierten Dihydrochinoxaline (Tab.1) wurden aus den Funktionen  $(\epsilon' + \epsilon'')/2$  (pH) bestimmt, welche man aus Messungen des Redoxpotentials von 1:1-Mischungen von A und  $\text{AH}_2$  als Funktion des pH erhält [12b].

Alle Messungen von Redoxpotentialen, wie auch die kinetischen Versuche, wurden unter Reinstickstoff, der zuvor eine konzentrierte  $\text{CrSO}_4$ -Lösung passiert hatte, durchgeführt.

*Pufferlösungen* (50-Vol.-proz.  $C_2H_5OH$ ): Als Pufferbasen wurden Acetat, Phtalat, Triäthanolamin, Ammoniak und Carbonat verwendet. Da die Konzentration der Azoverbindungen in den kinetischen Experimenten nur  $10^{-3}M$  betrug und bei den reduktiven Spaltungen maximal 1 Proton pro Azogruppe verbraucht wurde, genügten relativ kleine Pufferkapazitäten, um das pH während der Reaktion auf  $\pm 0,05$  konstant zu halten. Alle pH-Werte wurden mit einer Wasserstoffelektrode gemessen und beziehen sich auf einen Standardacetatpuffer nach BATES [13] in 52-Gew.-proz. Äthanol.

*Kinetische Messungen*: Die nach dem oben beschriebenen Verfahren hergestellten  $AH_2$ -Lösungen bekannter Konzentration wurden mit der gewünschten Menge einer Azoverbindung in konzentrierter Lösung versetzt. Unmittelbar nach homogener Durchmischung der Lösung wurde diese in eine Durchflussküvette eines BECKMAN-DB-Spektralphotometers eingesaugt und die Extinktion bei 550 bzw. 400 nm als Funktion der Zeit registriert.

Die untersuchten substituierten Azobenzole besitzen im neutralen pH-Bereich vernachlässigbare Absorptionen bei 550 nm. Die bei dieser Wellenlänge gemessenen Extinktionen sind nur auf die Acyl-dihydrochinoxaline zurückzuführen, die alle ein Absorptionsmaximum zwischen 480 und 550 nm besitzen. Die molaren Extinktionskoeffizienten der vier Acyl-dihydrochinoxaline haben in neutralen Lösungen und bei 550 nm die folgenden Werte:

2-Methyl-3-acetyl-1,4-dihydro-Derivat	1935,
2-Methyl-3-benzoyl-1,4-dihydro-Derivat	4590,
2-Phenyl-3-acetyl-1,4-dihydro-Derivat	2180,
2-Phenyl-3-benzoyl-1,2-dihydro-Derivat	3360.

Bei 400 nm absorbieren in stöchiometrischen Reaktionsgemischen hauptsächlich die Azoverbindungen, der Beitrag der Dihydrochinoxaline ist aber nicht vernachlässigbar. Da wir Messungen bei 400 nm immer mit einem zweiten Spektralphotometer gleichzeitig mit den Messungen bei 550 nm durchgeführt haben, war es einfach, die Extinktion bei 400 nm für die anwesende  $AH_2$ -Konzentration zu korrigieren (vgl. Fig. 1).

Die Reaktionsprodukte der kinetischen Versuche wurden dünn-schichtchromatographisch durch Vergleich mit den betreffenden reinen Verbindungen identifiziert.

#### LITERATURVERZEICHNIS

- [1] R. STEINMETZ & M. SCHELLENBERG, *Chimia*, Suppl. 1968, 159.
- [2] A. A. FROST & W. C. SCHWEMER, *J. Amer. chem. Soc.* 74, 1268 (1952); C. A. BURKHARD, *Ind. engn. Chemistry* 52, 668 (1960).
- [3] M. ISAKS & H. H. JAFFÉ, *J. Amer. chem. Soc.* 86, 2209 (1964); F. GERSON & E. HEILBRONNER, *Helv.* 45, 42 (1962).
- [4] H. ZOLLINGER, «*Chemie der Azofarbstoffe*», Birkhäuser, Basel 1958; R. L. REEVES, *J. Amer. chem. Soc.* 88, 2240 (1966).
- [5] P. JACOBSON, *Liebigs Ann. Chem.* 428, 76 (1922).
- [6] G. S. HAMMOND & J. S. CLOVIS, *J. org. Chemistry* 28, 3283 (1963).
- [7] A. WASSERMANN, «*Diels-Alder Reactions*», Elsevier Publ. Comp., Amsterdam 1965.
- [8] R. L. REEVES & R. W. ANDRUS, *J. Amer. chem. Soc.* 89, 1715 (1967).
- [9] P. PIUTTI, *Gazz. chim. ital.* 66, 276 (1936).
- [10] F. SACHS & A. RÖHMER, *Ber. deutsch. chem. Ges.* 35, 3307 (1902).
- [11] L. F. FIESER, «*Organic Experiments*», D. C. Heath & Comp., Boston 1964.
- [12] a) L. MICHAELIS, *Chem. Reviews* 16, 243 (1935). – b) W. M. CLARK, «*Oxidation-Reduction Potentials of Organic Systems*», The Williams & Wilkins Comp., Baltimore 1960.
- [13] R. G. BATES, «*Determination of pH*», John Wiley & Sons, New York 1964.