

- [16] *K. Folkers, F. Enzmann, J. Boler, C. Y. Bowers & A. V. Schally*, Biochem. biophysic. Res. Commun. **37**, 123 (1969).
- [16a] *J. Boler, F. Enzmann, K. Folkers, C. Y. Bowers & A. V. Schally*, Biochem. biophysic. Res. Commun. **37**, 705 (1969).
- [17] *D. H. Spackman, W. H. Stein & S. Moore*, Analyt. Chemistry **30**, 1190 (1956).
- [18] *G. W. Anderson & A. C. McGregor*, J. Amer. chem. Soc. **79**, 6180 (1957).
- [19] *H. Sachs & E. Brand*, J. Amer. chem. Soc. **75**, 4610 (1953).
- [20] *R. Holley & E. Sondheimer*, J. Amer. chem. Soc. **76**, 1326 (1954).
- [21] *E. Schröder & E. Klieger*, Liebigs Ann. Chem. **673**, 196 (1964).
- [22] *R. E. Neuman & E. L. Smith*, J. biol. Chemistry **193**, 97 (1951).
- [23] *A. Berger, J. Kurtz & E. Katchalsky*, J. Amer. chem. Soc. **76**, 5552 (1954).
- [24] *E. Fischer & L. H. Cone*, Liebigs Ann. Chem. **363**, 107 (1908).
- [25] *G. W. Anderson, J. E. Zimmerman & F. M. Callahan*, J. Amer. chem. Soc. **85**, 3039 (1963).
- [26] *E. Taschner & C. Wasielewski*, Liebigs Ann. Chem. **640**, 139 (1961).
- [27] *R. Schwyzer & H. Kappeler*, Helv. **44**, 1991 (1961).
- [28] *G. W. Anderson, J. E. Zimmerman & F. M. Callahan*, J. Amer. chem. Soc. **86**, 1839 (1964).
- [29] *B. F. Erlanger, H. Sachs & E. Brand*, J. Amer. chem. Soc. **76**, 1806 (1954).
- [30] *R. Schwyzer, A. Costopanagiotis & P. Sieber*, Helv. **46**, 870 (1963).
- [31] *H. Gibian & E. Klieger*, Liebigs Ann. Chem. **640**, 145 (1961).
- [32] *D. Hamer & J. P. Greenstein*, J. biol. Chemistry **193**, 81 (1951).

## 7. Allgemeine Basenkatalyse der Azokupplung von *o*-Diazophenolen

19. Mitteilung zur Kenntnis der Azokupplungsreaktion [1]

von **C. Jermini, S. Koller** und **H. Zollinger**

Technisch-Chemisches Laboratorium, Eidgenössische Technische Hochschule Zürich

(29. XI. 69)

*Summary.* – 1. The kinetics and the mechanism of the diazo coupling reaction of 2-diazophenol-4-sulphonic acid with 1-naphthol-2-sulphonic acid have been investigated at 0°C and ionic strength  $I = 0.45$ .

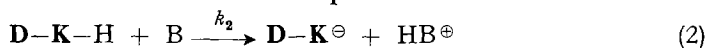
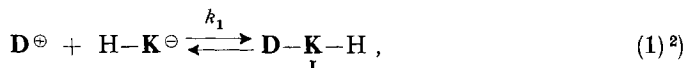
2. The  $pK_a$ -value of the hydroxyl group in 2-diazophenol-4-sulphonic acid has been determined:  $pK_a = -0.04 \pm 0.10$ . It is the diazonium-phenolate anion which actually enters into the diazo coupling reaction.

3. The reaction is subject to general base catalysis. It is shown that no intermediate is enriched during the reaction at pH 11.3–11.6 which proceeds by a two-step mechanism with a steady state intermediate.

**1. Problemstellung.** – Es ist bekannt, dass Azokupplungen mit *o*-Diazophenolen als elektrophile Komponente durch Basen katalysiert werden [2]. Die mechanistische Ursache dieser Basenkatalyse ist bis jetzt noch nicht abgeklärt worden. Es kommen dafür vor allem folgende zwei Möglichkeiten in Frage:

1. Vor längerer Zeit konnten wir zeigen [3], dass Azokupplungen dann allgemein basenkatalysiert sind und einen kinetischen Wasserstoff-Isotopeneffekt aufweisen, wenn das Zwischenprodukt I im Mechanismus (1)–(2) sterisch gehindert ist. Dadurch wird einerseits die Annäherung des Protonakzeptors B in der Stufe (2) erschwert; andererseits wird die Dissoziation des Zwischenproduktes in die Edukte (Rückreaktion

der ersten Stufe) erleichtert. Wegen der Beziehung  $k_{-1} > k_2[B]^1$ ) in der Stationaritatsgleichung (3) wird dadurch die Stufe (2) reaktionsgeschwindigkeitsbegrenzend.



$$+ \frac{d(D-K^{\ominus})}{dt} = [D^{\oplus}] [HK^{\ominus}] \frac{k_1 k_2 [B]}{k_{-1} + k_2 [B]} \quad (3)$$

2. Die Bromierung von 2-Naphtol-6,8-disulfonsäure, d. h. des gleichen aromatischen Substrates, das zur Beweisführung für den Zweistufenmechanismus (1)–(2) der Azokupplung verwendet wurde [3], erfolgt nicht über ein quasi-stationäres Zwischenprodukt. Es konnte wahrscheinlich gemacht werden [4], dass der mit einer Halbwertszeit von weniger als 5 s gebildete  $\sigma$ -Komplex langsam in die Substitutionsprodukte übergeht. In diesem Fall ist deshalb  $k_1 > k_{-1} \gg k_2[B]$ .

*o*-Diazophenole sind sehr schwache elektrophile Reagentien. Da die Geschwindigkeitskonstante  $k_2$  um so kleiner sein wird, je weniger acidifizierend das angreifende elektrophile Reagens auf das abzuspaltende Proton wirkt, ist es möglich, dass die Katalyse durch Pyridin und ähnliche Basen nicht auf ein quasistationäres, sondern auf ein sich rasch anreicherndes Zwischenprodukt zurückzuführen ist.

Dies würde der oben erwähnten Bromierung von 2-Naphtol-6,8-disulfonsäure entsprechen. In diesem Falle verläufe die Reaktion nullter Ordnung in bezug auf die im überschuss vorhandene Komponente. Ferner müsste die Reaktionsgeschwindigkeit linear mit der Basenkonzentration zunehmen, während sie sich bei der ersten Möglichkeit (quasi-stationäres Zwischenprodukt analog zur Azokupplung von 2-Naphtol-6,8-disulfonsäure) asymptotisch dem Grenzwert  $k_1$  nähern sollte.

Da wir zeigen konnten [3], dass mit den üblichen Diazoverbindungen eine allgemeine Basenkatalyse nur dann auftritt, wenn das Zwischenprodukt I sterisch gehindert ist, war es an sich bei Kupplungen mit *o*-Diazophenolen unwahrscheinlich, dass hier die erste Möglichkeit vorliegt; ist es doch bekannt, dass Diazophenol-Kupplungen auch mit sterisch nicht gehinderten Kupplungskomponenten allgemein basenkatalysiert sind. Ausserdem haben *Sziman & Messmer* [5] kürzlich bei sterisch nicht gehinderten Azokupplungen mit 4-Anisyldiazonium-Ionen, allerdings in einem aprotischen Medium (Nitrobenzol), kinetische Isotopeneffekte nachgewiesen.

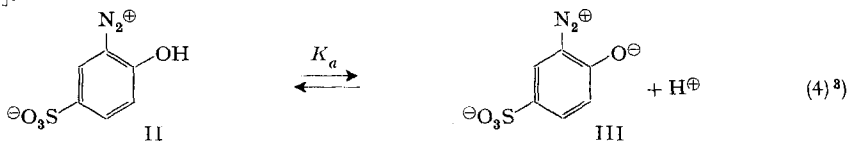
Zur Abklärung dieser Frage haben wir die Kinetik der Kupplung von diazotierter 2-Aminophenol-4-sulfonsäure mit 1-Naphtol-2-sulfonsäure näher untersucht.

**2. Vorgelagerte Gleichgewichte der Diazophenole.** – Zusätzlich zum Säure-Basen-Gleichgewicht der Diazoniumgruppe als *Lewis*-Säure [6], die zum Diazotat-Ion führt, ist bei einem Diazophenol noch das Säure-Basen-Gleichgewicht der phenolischen Hydroxylgruppe (4) zu berücksichtigen. Wir haben die Aciditatskonstante die-

1) Bei dieser und den folgenden Ungleichungen ist zu berücksichtigen, dass  $k_1$  und  $k_2$  Konstanten 2. Ordnung,  $k_{-1}$  jedoch 1. Ordnung sind.

2)  $D^{\oplus}$  und  $H-K^{\ominus}$  bezeichnen Diazo- und Kupplungskomponente in der Gleichgewichtsform, in der sie in die eigentliche Substitution (1)–(2) eintreten. Runde Klammern bezeichnen analytische (Gesamt)-Konzentrationen, eckige Klammern Konzentrationen der reagierenden Gleichgewichtsstufe der betreffenden Reaktionskomponente.

ses Gleichgewichtes nach der spektrophotometrischen Methode bei ionaler Stärke  $I = 0,45$  und bei  $0^\circ\text{C}$  bestimmt:  $\text{p}K_a = -0,04$ . Dieser für ein Phenol sehr tiefe  $\text{p}K$ -Wert zeigt erneut den ausserordentlich stark acidifizierenden Charakter der Diazoniumgruppe [7].



Von den beiden Gleichgewichtsformen II und III kuppelt die saure Form II sicher um mehrere Zehnerpotenzen rascher. Wenn bei pH 11 immer noch II reagiert, sollte die Geschwindigkeitskonstante bei pH-Erhöhung um eine Einheit um eine Zehnerpotenz fallen. Aus den Resultaten der Tabelle 1 geht jedoch hervor, dass sie annähernd um den Faktor 2 steigt. Dies lässt sich mit einer allgemeinen Basenkatalyse vereinbaren und besagt, dass II nicht die *alleinige* reagierende Form der Diazokomponente ist. Obschon bei pH 11 II in einer  $10^{14}$ -mal kleineren Konzentration als III vorliegt, schliessen die Resultate der Tabelle 1 hingegen nicht aus, dass neben der Reaktion über III auch ein Teil des Endproduktes über II entstanden ist.

Tabelle 1. *pH-Abhängigkeit der Azokupplung von 2-Diazophenol-4-sulfonsäure mit 1-Naphtol-2-sulfonsäure* ( $I = 0,45$ ;  $t = 0^\circ\text{C}$ )

Puffer (Mol/l)		pH	$k^a)$
$\text{HPO}_4^{2\ominus}$	$\text{PO}_4^{3\ominus}$		$1 \cdot \text{Mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
0,040	0,010	10,60	$2,4 \cdot 10^8$
0,030	0,020	11,16	$3,7 \cdot 10^8$
0,025	0,025	11,34	$4,1 \cdot 10^8$
0,010	0,040	11,57	$4,5 \cdot 10^8$

a) Die Geschwindigkeitskonstanten beziehen sich auf die Konzentration des Naphtolat-Ions und die Summe der Konzentrationen der Diazoniumverbindungen II + III.

Dass die Azoverbindung jedoch *vorwiegend* über das Diazoniumphenolat-Ion III entstanden ist, kann man wie folgt zeigen: Die Reaktionsgleichung (5) gilt unter der Annahme, dass nur das Diazonium-Phenol II kuppelt (Geschwindigkeitskonstante mit II =  $k'$ ).

$$+ \frac{d(\text{D-K})}{dt} = k' \frac{[\text{H}]}{K_a + [\text{H}]} ([\text{II}] + [\text{III}]) [\text{H-K}] \quad (5)^4)$$

Für pH = 11,16 ist  $k = k'[\text{H}]/(K_a + [\text{H}]) = 3,7 \cdot 10^8 \text{ l} \cdot \text{Mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  (Tabelle 1). Daraus berechnet sich die Geschwindigkeitskonstante  $k'$  zu  $5,1 \cdot 10^8 \text{ l} \cdot \text{Mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ . Unter den gleichen Reaktionsbedingungen erhält man für die Azokupplung von *p*-Chlorphenyldiazonium-Ionen mit der gleichen Kupplungskomponente (1-Naphtol-2-sulfonsäure) die Konstante  $k = 9,9 \cdot 10^5 \text{ l} \cdot \text{Mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ . Da ein Phenyldiazonium-Ion

3) Das Gleichgewicht (4) und die sog. Chinondiazid-Grenzstruktur des Ions III veranlassen uns, für Diazotierungsprodukte von *o*- (und *p*-) Aminophenolen die unspezifische, nicht ganz korrekte, aber alle Formen umfassende Bezeichnung «Diazophenol» zu verwenden.

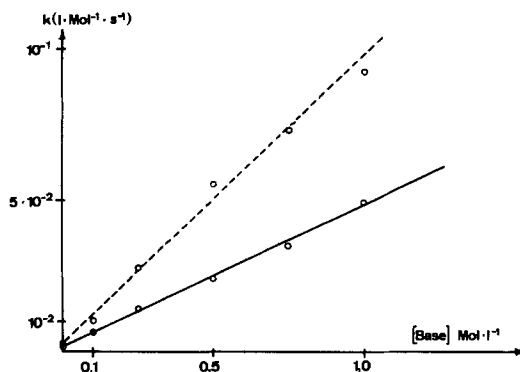
4) Die Ladungsbezeichnungen der Ionen wurden weggelassen.

mit einem *p*-Cl-Substituenten bestimmt elektrophiler ist als ein solches mit einer Hydroxyl- und einer Sulfo-Gruppe, ist die der Gleichung (5) zugrunde liegende Annahme nicht richtig, während die Konstante für die (praktisch) ausschliessliche Kuppelung über III ( $k = 3,7 \cdot 10^3 \text{ l} \cdot \text{Mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ) in dem zu erwartenden Verhältnis zur Geschwindigkeit der Reaktion mit *p*-Chlorphenyldiazonium-Ionen steht. Deshalb kann die eigentliche Substitution höchstens spurenweise über II erfolgt sein.

**3. Basenkatalyse der Diazophenol-Azokupplung.** – Die bei der Problemstellung dieser Arbeit diskutierte Möglichkeit, dass sich ein Zwischenprodukt rasch anreichert und langsam die Endprodukte bildet, kann durch die Untersuchung dieser Azokupplung in einem Überschuss von 1-Naphtol-2-sulfonsäure abgeklärt werden. Die Resultate der Tabelle 2 zeigen, dass die Reaktion bezüglich des im Überschuss vorhandenen Naphtols in erster Näherung nach erster Ordnung abläuft. Die Geschwindigkeitskonstanten steigen bei höherer Naphtolkonzentration leicht an, was, wie aus den folgenden Untersuchungen hervorgeht, auf die katalytische Wirkung des Naphtolat-Ions als Protonakzeptor zurückzuführen ist. – Die Resultate der Tabelle 2 schliessen eindeutig die rasche Bildung eines sich anreichernden Zwischenproduktes aus.

Tabelle 2. Reaktionsgeschwindigkeitskonstante 2. Ordnung als Funktion der Konzentration von 1-Naphtol-2-sulfonsäure  
( $5 \cdot 10^{-3} \text{ Mol/l}$  2-Diazophenol-4-sulfonsäure,  $0^\circ\text{C}$ ,  $\text{pH} = 11,6$ ,  $I = 0,45$ )

1-Naphtol-2-sulfonsäure	$k$ ( $\text{l} \cdot \text{Mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ )
$0,5 \cdot 10^{-2} \text{ Mol/l}$	$4,0 \cdot 10^{-3}$
$1,0 \cdot 10^{-2} \text{ Mol/l}$	$4,3 \cdot 10^{-3}$
$2,0 \cdot 10^{-2} \text{ Mol/l}$	$5,2 \cdot 10^{-3}$



Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten der Kupplung von 2-Diazophenol-4-sulfonsäure mit 1-Naphtol-2-sulfonsäure von der Basenkonzentration: ——— Pyridin, - - - - 4-Picolin

Die Figur zeigt die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten von der Konzentration der Basen Pyridin und 4-Picolin. Noch viel höhere Reaktionsgeschwindigkeiten erhält man mit der starken Base  $\text{OH}^\ominus$ :

$$1 \text{ N NaOH: } k = 3,2 \text{ l} \cdot \text{Mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

$$5 \text{ N NaOH: } k = 15 \text{ l} \cdot \text{Mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

5N NaOH bewirkt deshalb eine 5000-fache Beschleunigung. Die Diazotatbildung braucht hier nicht berücksichtigt zu werden, da das Diazonium-Diazotat-Puffergebiet noch nicht erreicht ist.

Die annähernd lineare Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Basenkonzentration wäre an sich mit einem sich anreichernden Zwischenprodukt in Einklang zu bringen [4]; wie erwähnt schliesst die Bestimmung der Reaktionsordnung gemäss Tabelle 2 gegenüber Naphtol als Überschusskomponente diese Möglichkeit jedoch aus. Abgesehen von dem aus Analogiegründen sehr unwahrscheinlichen termolekularen Mechanismus, bei dem Diazoverbindung, Kupplungskomponente und Base *gleichzeitig* miteinander reagieren, steht dieses Resultat mit dem Mechanismus (1)–(2) dann in Übereinstimmung, wenn die Rückreaktion der ersten Stufe ( $k_{-1}$ ) viel rascher ist als die Protonübertragung ( $k_2$ ), da dann  $k_2[\text{B}]$  gegenüber  $k_{-1}$  im Nenner der Gleichung (3) vernachlässigt werden kann. Es erscheint verständlich, dass bei einer Kupplung mit einer sehr wenig elektrophilen Diazokomponente, wie sie die Diazophenole darstellen, eine nur schwache N–C-Bindung gebildet wird. Sie ist deshalb leicht spaltbar, was sich in einem grossen numerischen Wert für  $k_{-1}$  ausdrückt.

Die Untersuchung der kinetischen Wasserstoff-Isotopeneffekte bei der entsprechenden Azokupplung mit 4-D-1-Naphtol-2-sulfonsäure bestätigt diese Schlüsse: Die Resultate von Tabelle 3 zeigen, dass die Grösse des kinetischen Isotopeneffektes von der Basenkonzentration unabhängig ist. Dies ist mit dem  $S_E$ -2-Mechanismus nur vereinbar, wenn  $k_{-1} \gg k_2[\text{B}]$ . Dass  $k_{\text{H}}/k_{\text{D}}$  jedoch eine Funktion der Basenart ist, ist auf Grund der neuesten Erkenntnisse über die Struktur von Protonübergangszuständen bei Azokupplungen [8] verständlich. Darauf gehen wir jedoch hier nicht ein.

Tabelle 3. *Abhängigkeit des kinetischen Wasserstoff-Isotopeneffektes von der Basenart und der Basenkonzentration*

( $10^{-2}$  Mol/l 1-Naphtol-2-sulfonsäure bzw. 4-D-1-Naphtol-2-sulfonsäure,  $10^{-4}$  Mol/l 2-Diazophenol-4-sulfonsäure,  $0^\circ\text{C}$ ,  $\text{pH} = 11,3\text{--}11,6$ ,  $I = 0,45$ )

Base	$k_{\text{H}}$ ( $\text{l} \cdot \text{Mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ )	$k_{\text{D}}$ ( $\text{l} \cdot \text{Mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ )	$k_{\text{H}}/k_{\text{D}}$
0,10 Mol/l Pyridin	$4,75 \cdot 10^{-3}$	$1,16 \cdot 10^{-3}$	4,09
0,25	$8,60 \cdot 10^{-3}$	$2,11 \cdot 10^{-3}$	4,08
0,50	$1,74 \cdot 10^{-2}$	$4,25 \cdot 10^{-3}$	4,09
0,75	$2,96 \cdot 10^{-2}$	$6,91 \cdot 10^{-3}$	4,28
1,0	$4,11 \cdot 10^{-2}$	$1,01 \cdot 10^{-2}$	4,07
0,10 Mol/l 4-Picolin	$6,30 \cdot 10^{-3}$	$1,71 \cdot 10^{-3}$	3,68
0,20	$1,21 \cdot 10^{-2}$	$3,14 \cdot 10^{-3}$	3,85
0,24	$1,51 \cdot 10^{-2}$	$4,03 \cdot 10^{-3}$	3,75

Die Isotopeneffekte bei der Jodierung von *p*-Nitrophenol [9], der Mercurierung von Benzol [10] und Azokupplungen in aprotischen Lösungsmitteln [5] haben vermutlich dieselbe Ursache. Es ist interessant, dass auch in diesen Fällen das einzuführende elektrophile Reagens relativ schwach ist und daher auf das Zwischenprodukt nur eine geringe acidifizierende (d. h. die Konstante  $k_2$  vergrössernde) Wirkung hat. – Offen ist jedoch die Frage, ob bei denjenigen Reaktionen [5] [10], die in aprotischen Medien durchgeführt wurden, der Isotopeneffekt ausserdem durch eine *lösungsmittelbedingte* Verkleinerung der Protonübertragungsgeschwindigkeit ( $k_2$ ) bedingt ist.

Im Vergleich zu der Kupplung von diazotiertem *p*-Chloranilin mit 2-Naphtol-6,8-disulfonsäure, die über ein sterisch gehindertes Zwischenprodukt führt [3], fällt auf,

dass die Reaktion des hier untersuchten Diazophenols mit einer sterisch nicht gehinderten Kupplungskomponente viel weniger stark durch Pyridin katalysiert wird: Ein Zusatz von 0,46 Mol/l Pyridin bedingt bei der Kupplung mit 2-Naphtol-6,8-disulfonsäure eine Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit um den Faktor 130, während bei der 1-Naphtol-2-sulfonsäure-Kupplung die Reaktion bei gleichem Zusatz nur um den Faktor 9 rascher abläuft. Die daraus zu ziehenden Konsequenzen für die präparative Durchführung derartiger Kupplungen werden wir später [11] behandeln.

**4. Experimentelles.** – 4.1. *Chemikalien.* – 2-Aminophenol-4-sulfonsäure: Das Fluka-Produkt (prakt.) wurde unter Zusatz von Aktivkohle zweimal aus Wasser umkristallisiert.

1-Naphtol-2-sulfonsäure: Hergestellt nach Friedländer [12] und als Kaliumsalz zweimal aus Alkohol umkristallisiert. Gehaltsbestimmung durch potentiometrische Titration mit 1N NaOH.  $pK(0^\circ, I = 0,45) = 8,84$ .

4-D-1-Naphtol-2-sulfonsäure: Durch Austauschdeuterierung nach [13].

2-Naphtol-6,8-disulfonsäure: Reinigung nach [3].

Pyridin und 4-Picolin wurden über KOH destilliert.

Farbstoff aus 2-Aminophenol-4-sulfonsäure und 1-Naphtol-2-sulfonsäure durch Kupplung in 1N KOH hergestellt. Papierchromatographische Prüfung auf Einheitlichkeit (*n*-Butanol: Äthanol: Wasser = 4:3:3). Gehaltsbestimmung durch Titantiter ( $M' = 600$ ).

4.2. *pK-Bestimmungen.* Aus dem Spektrum der reinen Säure II ( $\lambda_{max} = 352 \text{ nm}$ ,  $\epsilon = 3,5 \cdot 10^3$ ) und der Base III ( $\lambda_{max} = 390 \text{ nm}$ ,  $\epsilon = 4,9 \cdot 10^3$ ). – Der  $pK_a$ -Wert kann leicht aus diesen Messungen und einem dazwischen liegenden Gemisch in einer Lösung von bekanntem pH-Wert bestimmt werden:  $pK_a = 0,04 \pm 0,10$ .

4.3. *Kinetische Messungen.* Spektrophotometrische Messungen bei  $0^\circ$  und  $I = 0,45$ , im allgemeinen bei pH-Werten von 11,3–11,6. Bei diesem pH-Wert liegen sowohl Kupplungskomponente wie auch allenfalls zugesetzte Katalysatoren vollständig in ihrer basischen Form vor. Andererseits zeigen die bei pH = 11,6 aufgenommenen UV.-Spektren, dass praktisch noch kein Diazotat im Gleichgewicht vorhanden ist. Das hat den Vorteil, dass die Kupplungsgeschwindigkeit von kleinen pH-Schwankungen nur wenig abhängig ist.

Sämtliche Versuche mussten in der Dunkelheit durchgeführt werden, da die Diazokomponente sehr lichtempfindlich ist (Chinondiazid!).

Puffer: 0,1 Mol/l  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ , 64 ml 1N NaOH und 29 g KCl. Für die Versuche der Tabelle 1 wurde die Laugenkonzentration entsprechend variiert.

Durchführung der spektrophotometrischen Messung in üblicher Weise bei 460 nm.

Da die Diazozersetzung nicht vernachlässigt werden darf, jedoch angenähert nach einem Gesetz erster Ordnung verläuft, kann der Gesamtverlauf bei Überschuss von Naphtol als System zweier paralleler Reaktionen 1. Ordnung betrachtet werden. Für die Berechnung der Reaktionsgeschwindigkeitskonstante der Kupplung unter Berücksichtigung der Verluste an Diazokomponente durch die Diazozersetzung ergibt sich nach [14] die Gleichung (6):

$$k = \frac{1}{t(1+q)} \ln \frac{[\text{D}]_0}{[\text{D}]_0 - [\text{D}-\text{K}^\ominus]_t(1+q)} \quad (6)$$

$[\text{D}]_0$  = Konzentration des Diazonium-Ions zur Zeit  $t = 0$

$[\text{D}-\text{K}^\ominus]_t$  = Konzentration des Azofarbstoffs zur Zeit  $t = t$  bzw.  $t = \infty$

$q$  =  $([\text{D}]_0 - [\text{D}-\text{K}^\ominus]_\infty) / [\text{D}-\text{K}^\ominus]_\infty$

#### LITERATURVERZEICHNIS

- [1] 18. Mitteilung: M. Christen, L. Funderburk, E. A. Halevi, G. E. Lewis & H. Zollinger, *Helv.* 49, 1376 (1966).  
 [2] R. Pütter, *Angew. Chem.* 63, 188 (1951).  
 [3] H. Zollinger, *Helv.* 38, 1597, 1617 (1955).  
 [4] M. Christen & H. Zollinger, *Helv.* 45, 2057, 2066 (1962); M. Christen, W. Koch, W. Simon & H. Zollinger, *Helv.* 45, 2077 (1962).

- [5] O. Szimán & A. Messmer, *Tetrahedron Letters* 1968, 1625.  
 [6] C. Wittwer & H. Zollinger, *Helv.* 37, 1954 (1954).  
 [7] E. S. Lewis & M. D. Johnson, *J. Amer. chem. Soc.* 81, 2074 (1959); Z. Tamura, M. Watanabe, K. Iwasaki & Y. Kasuya, *Yakugaku Zasshi* 84, 957 (1964), *Chem. Abstr.* 62, 3904b (1965).  
 [8] S. B. Hanna, C. Jermini & H. Zollinger, *Tetrahedron Letters* 1969, 4415.  
 [9] E. Grovenstein & N. S. Arahamian, *J. Amer. chem. Soc.* 84, 212 (1962).  
 [10] A. J. Kresge & J. F. Brennan, *Proc. chem. Soc.* 1963, 215; *J. org. Chemistry* 32, 752 (1967).  
 [11] C. Jermini, S. Koller & H. Zollinger, in Vorbereitung; vgl. S. Koller, *Diss. ETH* 1968, Kap. 2.2.  
 [12] R. Friedländer & R. Taussig, *Ber. deutsch. chem. Ges.* 30, 1456 (1897).  
 [13] E. J. Koller & H. Zollinger, *Helv.* 39, 1610 (1956).  
 [14] H. Zollinger, *Helv.* 36, 1730 (1953).

## 8. Elektronendonator-Akzeptor-Komplexe von Diazonium-Ionen und die Struktur von stabilisierten Diazonium-Salzen<sup>1)</sup>

20. Mitteilung zur Kenntnis der Azokupplungsreaktion [1]

von S. Koller und H. Zollinger

Technisch-chemisches Laboratorium,  
 Eidgenössische Technische Hochschule Zürich

(29. XI. 69)

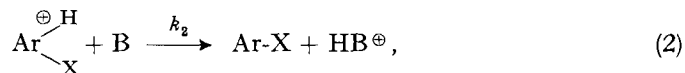
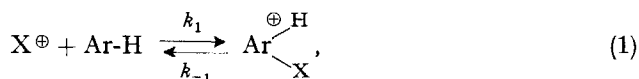
*Summary.* – 1. In 0.1N HCl/H<sub>2</sub>O, *o*- und *p*-nitrobenzediazonium ions rapidly form a complex with 2-naphthol-6,8-disulphonic acid anions. Visible and NMR. spectra show that it has the structure of a charge-transfer complex ( $\pi$ -complex). The latter is probably an intermediate in the electrophilic aromatic substitution (diazo coupling reaction).

2. Diazonium ions form charge-transfer complexes with naphthalene, 1-methylnaphthalene, naphthalene-1-sulphonic acid, 1-naphthyl-methanesulphonic acid and also 2-naphthol-1-sulphonic acid. The equilibrium constants of all these complexes have been determined.

3. The stabilisation of diazonium salts by arylsulphonic acids with regard to decomposition is due to charge-transfer complex formation and not to formation of diazosulphonates as assumed by former investigators. The sulphonic group is not essential for the stabilisation.

4. Charge-transfer complex formation decreases the electrophilicity of the diazonium ion (rate of diazo coupling reaction) only slightly.

**1. Komplexbildung von *o*-Nitrophenyldiazonium- mit 2-Naphthol-6,8-disulfonat-Ionen.** – Die bisherigen Untersuchungen über den Mechanismus der elektrophilen aromatischen Substitutionen haben ergeben, dass alle bis heute genauer untersuchten Fälle nach dem S<sub>E</sub>2-Mechanismus (1)–(2) ablaufen.



$$\frac{d(\text{Ar-X})}{dt} = [\text{X}^{\oplus}] [\text{Ar-H}] \frac{k_1 k_2 [\text{B}]}{k_{-1} + k_2 [\text{B}]}. \quad (3)^2$$

<sup>1)</sup> Teilweise vorgetragen am III. Internationalen Farbensymposium in Interlaken, 18. Mai 1967; vgl. *Chimia* 22, 9 (1968).

<sup>2)</sup> Runde Klammern = Gesamtkonzentrationen gemäss Einwaage; eckige Klammern = Konzentration der Gleichgewichtsform, die in die betreffende Stufe eintritt.