

14. Der Mechanismus der Hydrolyse von Chlortriazinen in protischen Lösungsmitteln¹⁾

II. Mitteilung Über nukleophile aromatische Substitutionen²⁾

von **P. Rys, A. Schmitz** und **H. Zollinger**

Technisch-Chemisches Laboratorium der Eidg. Techn. Hochschule Zürich

(26. XI. 70)

Summary. The complex kinetics found for the hydrolysis of 1,3,5-trichloro-s-triazine in 9/91% (v) acetone/water at 10.0°C have been evaluated as a function of the hydroxyl ion and the acetate ion concentration using an analogue computer. The kinetics are consistent with a non-steady state mechanism in which the primary intermediate anion is protonated giving a neutral species whose concentration goes through a maximum during the course of the reaction. This secondary intermediate forms the final product by deprotonation and release of a chloride ion. The product itself can undergo a second (reversible) deprotonation.

In dimethylsulfoxide the analogous intermediate of the hydrolysis of 1,3-dimethoxy-5-chloro-s-triazine can be identified by analysis of the NMR. and UV. spectra.

1. Problemstellung. – Wegen der grossen Bedeutung, die chlorierte Heteroaromaten in den letzten Jahren für die Synthese von Herbiziden, Reaktivfarbstoffen, optischen Aufhellern und Arzneimitteln gewonnen haben, ist das Interesse am Mechanismus der Hydrolyse dieser Verbindungen gestiegen. Insbesondere ist das Ausmass der Hydrolyse von Farbstoffen mit Mono- und Dichlortriazin-, mit Trichlor- und Difluormonochlorpyrimidin-, Dichlorchinoxalin- und ähnlichen Reaktivgruppen als Konkurrenzreaktion zum Umsatz mit Hydroxylgruppen von Cellulosefasern sowie mit Amino- und Thiolgruppen von Wolle das entscheidende Kriterium für die Verwendbarkeit derartiger Farbstoffe.

In einer Reihe von Arbeiten hatten wir über die Hydrolyse und Alkoholyse einiger anionischer (sulfgruppenhaltiger) Azofarbstoffe mit Mono- und Dichlortriazingruppen berichtet [2–4]. Dabei konnte u.a. gezeigt werden, dass die komplexe Hydrolysenkinetik, die bereits früher von *Ackermann & Dussy* [5], *Horrobin* [6] und *Aspland et al.* [7] beschrieben und teilweise interpretiert wurde, nicht nur auf vorgelagerte Säure-Basen-, sondern auch auf Tautomerie-, Assoziations- [3] und Nebengleichgewichte von Zwischenstufen [2] zurückzuführen ist.

Diese komplexen Zusammenhänge machten es wünschbar, den Mechanismus der Hydrolyse von halogenierten Heteroaromaten an einer möglichst einfachen Modellverbindung zu untersuchen, bei der zumindestens Tautomerie- sicher nicht, Assoziationsgleichgewichte sehr wahrscheinlich nicht zu erwarten sind.

Wir bestimmten zu diesem Zweck die Hydrolysenkinetik von Cyanurchlorid (1,3,5-Trichlor-s-triazin) in einer Lösung von 9% (Vol.) Aceton in Wasser bei 10.0° ± 0,1°. Zur Strukturaufklärung der auf Grund der Auswertung der kinetischen Messun-

1) Vorgetragen an der Sommerversammlung der Schweiz. Chemischen Gesellschaft, 17. Oktober 1970 in Basel.

2) 10. Mitteilung: *P. Caveng & H. Zollinger* [1].

gen postulierten Zwischenprodukte wurde in der Folge die Hydrolyse eines Derivates von Cyanurchlorid, 1,3-Dimethoxy-5-chlor-s-triazin in wasserhaltigem Dimethylsulfoxid NMR.- und UV.-spektroskopisch untersucht.

2. Experimentelles. – 2.1. *Ausgangsprodukte:* Cyanurchlorid wurde zweimal aus Äther umkristallisiert. 1,3-Dimethoxy-5-chlor-s-triazin erhielten wir nach *Thurston et al.* [8]. Smp. 74–75° (Lit.: 74–76°).

2.2. *Kinetische Messungen* der Hydrolyse von Cyanurchlorid: 20,0 ml einer wässrigen Acetat-Nitratlösung, hergestellt durch Auffüllen von 0, 10, 20, 50 oder 100 ml 0,1 N CH_3COONa mit einer 0,1 N NaNO_3 -Lösung auf 1 l, wurden in dem mit einem *Lauda*-Ultrathermostat auf $10,0 \pm 0,1^\circ$ gehaltenen Reaktionsgefäß des Metrohm-Titrierautomaten «Combi-Titrator 3D» vorgelegt. Die Reaktion wurde durch Einspritzen von 2,00 ml der ebenfalls auf 10° gekühlten Lösung von 369 mg ($2,10 \cdot 10^{-3}$ Mol) Cyanurchlorid in 100 ml Aceton (*Merck*) ausgelöst. Der Reaktionsverlauf wurde durch Messung des Verbrauchs von 0,1 N NaOH verfolgt. Die Lauge wurde durch eine 1-ml-Mikro-Motorburette mit fein ausgezogener Teflonspitze zugegeben. Den Verbrauch steuerte der Titrierautomat auf Grund der pH-Messung mit einer *Metrohm*-Glaselektrode EA 109 UX und einer Bezugslektrode EA 404. Da Glaselektroden durch Aceton desaktiviert werden, mussten die Elektroden zwischen den Messungen gut gewässert werden. Ein mit der Burette mechanisch gekoppelter Schreiber diente zur Aufzeichnung des Basenverbrauches als Funktion der Zeit.

2.3. *NMR.-Spektroskopie:* Es wurden 35 mg ($0,2 \cdot 10^{-3}$ Mol) 1,3-Dimethoxy-5-chlor-s-triazin in 0,4 ml d_6 -Dimethylsulfoxid gelöst, ca. 10 mg nicht deuteriertes Dimethylsulfoxid als interner Konzentrationsstandard zugegeben und sofort ein NMR.-Spektrum (*Varian* A 60) aufgenommen, um das Verhältnis der Konzentrationen des Standards und des Triazinderivates zu bestimmen. Der Ansatz 1 wurde anschließend mit $40 \mu\text{l}$ ($2,2 \cdot 10^{-3}$ Mol) Wasser versetzt. Nun wurden in wachsenden Zeitabständen während 250 Std. (Ansatz 1) bzw. 1000 Std. (Ansatz 2) Spektren aufgenommen. Die Proben wurden in einem *Colora*-Ultrathermostaten auf 40° gehalten.

2.4. *UV.-Spektroskopie:* 351 mg ($2 \cdot 10^{-3}$ Mol) 1,3-Dimethoxy-5-chlor-s-triazin wurden in einem mit einer Gummimembran verschlossenen Messkolben in 100 ml zuvor mit *Linde*-Molekularsieb A 4 getrocknetem Dimethylsulfoxid *Merck* «Uvasol» gelöst. Den auf 25° thermostatierten Messkolben entnahmen wir während 14 Tagen in wachsenden Zeitabständen Proben, deren Spektrum (300–350 nm) in einer 1-cm-Quarzküvette in einem *Beckman* DB-G Spektrophotometer gemessen wurde.

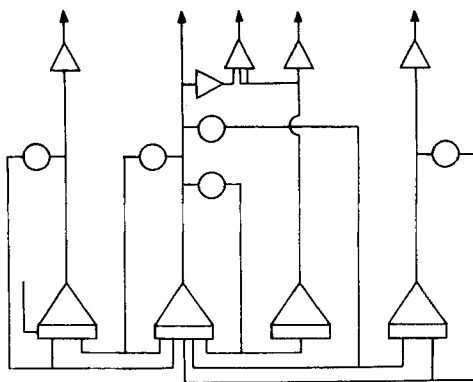


Fig. 1. Schaltschema des Analogcomputers

2.5. *Programmierung des Analogcomputers:* Zur Simulierung der Kinetik des in Kapitel 3 dieser Arbeit diskutierten Mechanismus (6) verwendeten wir einen Analogcomputer Modell TR-10 der Firma *Electronic Associates Inc.* Die jenem Mechanismus zu Grunde liegenden Differentialgleichungen für Reaktionen erster bzw. pseudoerster Ordnung für das Reaktionsschema (1) lassen sich

Eine variable Reaktionsordnung wäre dann für die Mechanismen (2) und (3) zu erwarten, wenn die Zwischenprodukte **2** bzw. **5** nicht in quasistationärer Konzentration ($d[\mathbf{2}]/dt \cong 0$ bzw. $d[\mathbf{5}]/dt \cong 0$) auftreten, sondern sich während des Reaktionsablaufes anreichern und erst allmählich in die Endprodukte übergehen.

Um diese Möglichkeit zu prüfen, haben wir die allgemeine Lösung der Differentialgleichungen für (2), d.h. für ein System von zwei reversiblen Folgereaktionen, unter Vernachlässigung der zweiten Rückreaktion ($k_{32} = 0$; vgl. [12a]) für die hier gemessene Grösse, den Hydroxylionenverbrauch, in die Gleichung (4) umgeformt³⁾. Mit Hilfe eines Digital-Computerprogrammes für eine mehrfache nichtlineare Regression, in welches die gewünschte Funktion eingesetzt wurde, konnten die drei Geschwindigkeitskonstanten $k_{1,2}$, $k_{2,1}$ und $k_{2,3}$ berechnet werden [13]. Dabei ergaben sich jedoch bei $\text{pH} > 9$ negative Werte für die Konstante $k_{2,1}$. Die einfachen A_N2E -Mechanismen (2) bzw. (3) müssen deshalb verworfen werden.

$$B_t = [\mathbf{1}]_0 \left[2 + \left(\frac{k_{21} + k_{23} - 1}{q} \right) e^{-\lambda_2 t} - \left(\frac{k_{21} + k_{23} + 1}{q} \right) e^{-\lambda_3 t} \right]. \quad (4)$$

Dabei ist:

B_t = Hydroxylionenverbrauch in Mol/l nach der Zeit t

$[\mathbf{1}]_0$ = Anfangskonzentration von Cyanurchlorid (**1**)

$\lambda_2 = 1/2 (p + q)$

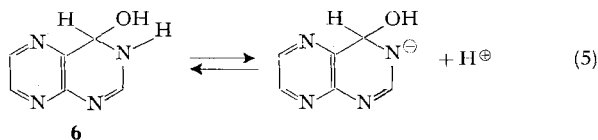
$\lambda_3 = 1/2 (p - q)$

$p = k_{12} + k_{21} + k_{23}$

$q = p^2 - 4 (k_{12} k_{23})$ bzw. $= \lambda_2 - \lambda_3$

k_{12}, k_{21}, k_{23} : Geschwindigkeitskonstanten pseudoerster Ordnung der Gleichung (2).

In zahlreichen Arbeiten hat *Albert* [14] gezeigt, dass Di-, Tri- und Tetraazananthracin, z. B. Pteridin und Chinazolin, leicht Wasser an eine der C=N-Bindungen anlagern. Diese Hydratation erfolgt besonders leicht bei den konjugaten Säuren dieser Heterocyclen; sie wurde jedoch in günstigen Fällen auch bei den Neutralkörpern festgestellt. *Albert et al.* [15] konnten beim Pteridinhydrat **6** die Aciditätskonstante des Gleichgewichtes (5) bestimmen ($\text{p}K_a = 12,20$).



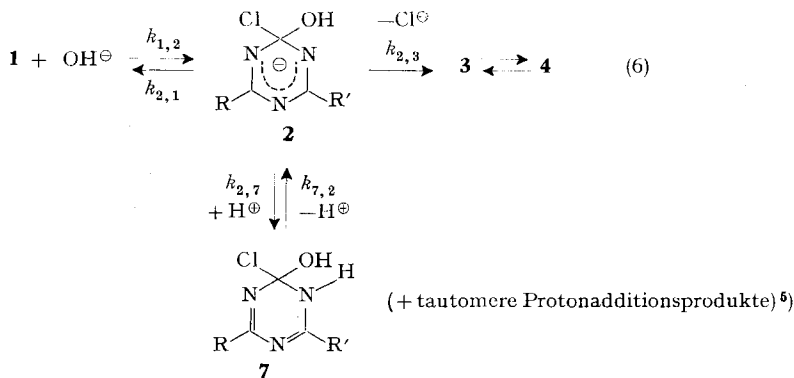
Bei *s*-Triazin selbst bleibt die Wasseranlagerung nicht bei der Hydratstufe stehen, sondern führt zu einer dreifachen Ringspaltung und Bildung von Formamid [16]. *s*-Triazin verhält sich deshalb ähnlich wie eine *Schiff*'sche Base (Azomethin). Stabile Hydrate von einfachen *monocyclischen* N-Heteroaromaten konnten u. W. bis jetzt nur in besonderen Fällen⁴⁾ nachgewiesen werden. Hingegen liess sich die Hydrolysen- und Alkoholysenkinetik von Mono- und Dichlortriazinreaktivfarbstoffen nach *Rys* [2] nur durch Annahme von Hydratationsnebengleichgewichten der Zwischenprodukte der nucleophilen heteroaromatischen Substitution deuten.

In Analogie dazu soll deshalb im folgenden geprüft werden, ob die kinetischen Resultate mit dem Mechanismus (6) in Einklang stehen.

³⁾ Zur Ableitung der Gleichung (4), der nichtlinearen Regression und der allgemeinen Lösung zur Integration von Systemen linearer Differentialgleichungen 1. Ordnung vgl. *Schmitz* [13].

⁴⁾ Vgl. bei *Albert* [14], S. 918.

Durch Anlagerung eines Protons an eines der heterocyclischen Stickstoffatome entstehen Verbindungen des Typs **7**, die den (neutralen) *Albert*'schen Hydraten entsprechen.



Wie an anderer Stelle gezeigt [13], ist es möglich, auch für den Mechanismus (6) alle Geschwindigkeitskonstanten aus der Zeit- und Konzentrationsabhängigkeit des Hydroxylionenverbrauchs zu berechnen. Die bei solchen Konzentrationsmessungen erreichbaren Messgenauigkeiten lassen es jedoch kaum sinnvoll erscheinen, eine Regression mit derart vielen Parametern zu rechnen.

Wir haben das Problem deshalb graphisch gelöst: Trägt man den Logarithmus des Hydroxylionenverbrauchs ($\log[\text{OH}^\ominus]$) gegen die Zeit t auf, erhält man eine Kurve, die allmählich in eine Gerade übergeht (Fig. 2). Die Steigung der Geraden entspricht einer Geschwindigkeitskonstanten pseudoerster Ordnung, die wir mit k_{II} bezeichnen. Die Differenzen der Messwerte zwischen dieser auf $t = 0$ extrapolierten Geraden und der gemessenen Kurve bei kurzen Zeiten ergeben, falls man sie wiederum logarithmisch gegen die Zeit aufträgt, ebenfalls eine Gerade. Sie ist jedoch steiler. Ihr entspricht die Geschwindigkeitskonstante pseudoerster Ordnung k_{I} .

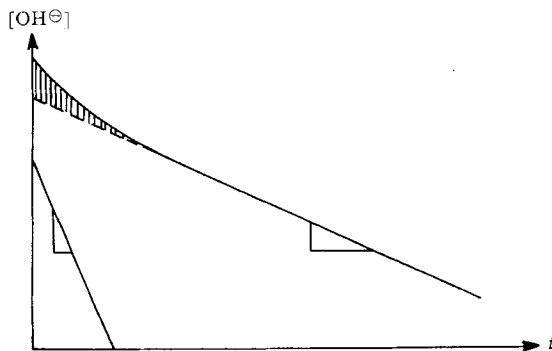


Fig. 2. Schematische Darstellung der Zeitabhängigkeit des Hydroxylionenverbrauchs

Zunächst qualitativ lässt sich dies mechanistisch durch die Annahme interpretieren, dass offenbar zwei Reaktionen vorliegen, von denen die erste (rasche) das Edukt **1** nach kurzer Zeit aufbraucht. Im Verlauf der Reaktion reichern sich das

⁵⁾ Bei $\text{R} = \text{R}'$ entstehen insgesamt 2, bei $\text{R} \neq \text{R}'$ 3 Tautomere.

hydratisierte Zwischenprodukt **7** und sein Tautomeres an, dessen Bildung insgesamt keine Hydroxyl-Ionen, sondern Wasser verbraucht. Der Zerfall von **7** verbraucht jedoch Hydroxyl-Ionen, ihm entspricht die den späteren Teil der Reaktion bestimmende Geschwindigkeitskonstante k_{II} .

Die den beiden Reaktionswegen zugeordneten Bruttokonstanten k_I und k_{II} sind aus den Geschwindigkeitskonstanten $k_{1,2}$, $k_{2,1}$, $k_{2,3}$, $k_{2,7}$ und $k_{7,2}$ komplex zusammengesetzte Grössen.

Die Abhängigkeit dieser beiden Bruttokonstanten von der Hydroxyl-Ionen- und der Acetationenkonzentration ist in den Tabellen 1 und 2 sowie den Figuren 3 und 4 zusammengefasst. Figur 3 lässt erkennen, dass k_I stark streut, was auf Grund der Ermittlungsmethode durch Differenzbestimmung nicht verwunderlich ist. Wir können deshalb nicht sagen, ob k_I von der Acetationenkonzentration abhängt. Da die Reaktionen bei jeweils konstantem pH-Wert durchgeführt wurden, müsste sich, falls das Hydroxyl-Ion die einzige wirksame nucleophile Partikel in der Lösung ist, in Fig. 3 eine Gerade mit der Steigung 1 ergeben. Es ist jedoch offensichtlich, dass trotz der Streuung die Messpunkte in Fig. 3 (wie auch in Fig. 4) bei pH-Werten unter 9 auf einer Kurve liegen, deren Krümmung nicht allein von der Acetationenkonzentration abhängt (auch bei $[AcO^\ominus] = 0$ ist keine Linearität zwischen $\log k_I$ bzw. $\log k_{II}$ und pH-Wert vorhanden): Wir schliessen daraus, dass bei beiden Reaktionswegen nicht

Tabelle 1. *Bruttogeschwindigkeitskonstante k_I in Abhängigkeit vom pH-Wert und von der Acetationenkonzentration ($k_I \cdot 10^3 \text{ s}^{-1}$)*

[NaOAc] Mol/l	pH				
	8,0	9,0	9,3	9,7	10,0
0	12,29	21,78	35,75	47,3	103,2
$1 \cdot 10^{-3}$	(3,80)	17,90	27,50	48,2	117,8
$2 \cdot 10^{-3}$	10,10	26,70	29,05	50,85	109,9
$5 \cdot 10^{-3}$	12,08	19,30	28,25	48,3	100,5
10^{-2}	19,30	43,80	26,40	42,9	132,0
	18,03		29,90		

Tabelle 2. *Bruttogeschwindigkeitskonstante k_{II} in Abhängigkeit vom pH-Wert und von der Acetationenkonzentration ($k_{II} \cdot 10^3 \text{ s}^{-1}$)*

[NaOAc] Mol/l	pH				
	8,0	9,0	9,3	9,7	10,0
0	1,11	3,41	6,40	14,30	30,9
	1,07			14,00	
$1 \cdot 10^{-3}$	1,15	4,01	6,92	15,43	33,5
					33,4
$2 \cdot 10^{-3}$	1,83	3,82	6,58	14,76	36,6
		4,48			
$5 \cdot 10^{-3}$	2,95	5,63	7,09	14,85	31,05
				15,30	30,75
10^{-2}	4,73	8,55	9,85	17,58	35,4
			8,60		

nur Hydroxyl-Ionen, sondern auch Wassermolekeln, ferner beim Reaktionsweg II sicher, beim Weg I vielleicht ausserdem Acetat-Ionen als nucleophile Reagentien oder Essigsäure als allgemeine Säure im Schritt $k_{2,7}$ dienen.

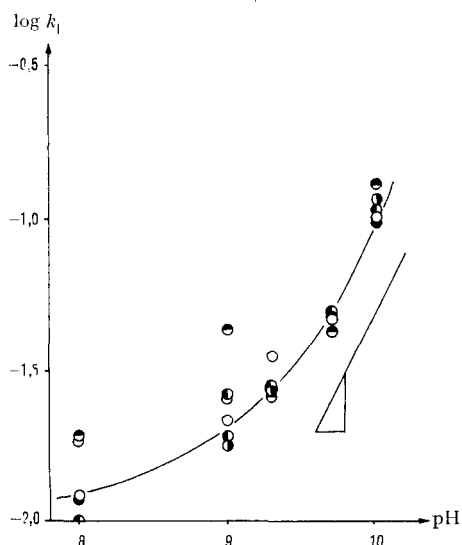


Fig. 3. Abhängigkeit der Bruttogeschwindigkeitskonstante k_I vom pH-Wert

- ohne Zusatz
- 10^{-3} M NaOAc
- $2 \cdot 10^{-3}$ M NaOAc
- $5 \cdot 10^{-3}$ M NaOAc
- 10^{-2} M NaOAc

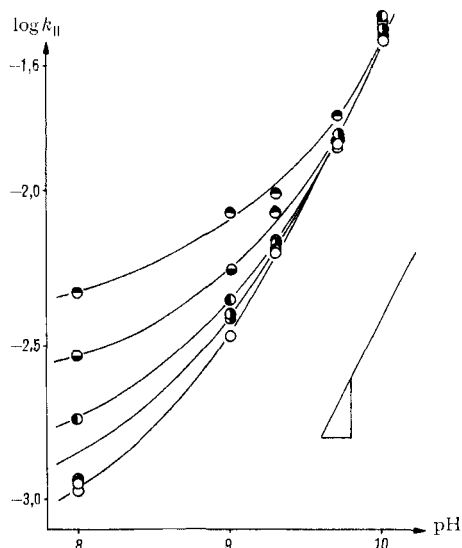


Fig. 4. Abhängigkeit der Bruttogeschwindigkeitskonstante k_{II} vom pH-Wert

- ohne Zusatz
- 10^{-3} M NaOAc
- $2 \cdot 10^{-3}$ M NaOAc
- $5 \cdot 10^{-3}$ M NaOAc
- 10^{-2} M NaOAc

Neben dem im Mechanismus (6) mit der Konstante $k_{1,2}$ bezeichneten Schritt wird das Zwischenprodukt **2** deshalb auch durch Wasseranlagerung an Cyanurchlorid und anschliessende Deprotonierung, d.h. gemäss Mechanismus (3) gebildet. Für die Deprotonierung von **7** konkurrieren gemäss den Resultaten von Tabelle 2 und Figur 4 Wasser und Acetat mit dem Hydroxyl-Ion.

Entsprechend setzen sich die Geschwindigkeitskonstanten pseudoerster Ordnung $k_{1,2}$, $k_{2,7}$ und $k_{7,2}$ gemäss (7)–(9) aus Summen von Produkten der Konstanten zweiter Ordnung mit den Konzentrationen der dazugehörigen Basen bzw. Säuren zusammen.

$$k_{1,2} = k'_{1,2}[\text{OH}^\ominus] + k''_{1,2}[\text{H}_2\text{O}]. \quad (7)$$

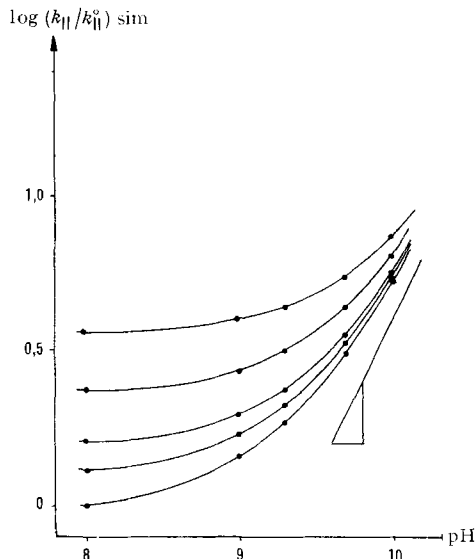
$$k_{2,7} = k'_{2,7}[\text{H}^\oplus] + k''_{2,7}[\text{AcOH}] + k'''_{2,7}[\text{H}_2\text{O}]. \quad (8)$$

$$k_{7,2} = k'_{7,2}[\text{H}_2\text{O}] + k''_{7,2}[\text{AcO}^\ominus] + k'''_{7,2}[\text{OH}^\ominus]. \quad (9)$$

Abgeschätzte Werte für die 10 Geschwindigkeitskonstanten, die im Mechanismus (6) mit den durch die Gleichungen (7)–(9) gegebenen Erweiterungen auftreten, wurden im entsprechend programmierten Analogcomputer eingegeben. Mit den Werten der Tabelle 3 erhält man dabei eine Abhängigkeit der Bruttogeschwindigkeit k_{II} vom pH-Wert, wie sie in Figur 5 dargestellt ist. Man erkennt, dass die Kurven dieser Figur derjenigen, die experimentell gewonnen wurde (Figur 4), gut entsprechen.

Tabelle 3. Geschätzte Geschwindigkeitskonstanten für die Simulation im Analog-Computer

$k'_{1,2} = 10^7 \text{ l Mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$	$k'_{2,7} = 10^7 \text{ l Mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$
$k''_{1,2} = 6 \text{ l Mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$	$k''_{2,7} = 10^5 \text{ l Mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$
$k_{2,1} = 2 \text{ s}^{-1}$	$k'_{2,7} = 20 \text{ l Mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$
$k_{2,3} = 10^2 \text{ s}^{-1}$	$k'_{7,2} = 0,4 \text{ l Mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$
	$k''_{7,2} = 6 \cdot 10^3 \text{ l Mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$
	$k'''_{7,2} = 4 \cdot 10^6 \text{ l Mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$

Fig. 5. Durch Simulation mit einem Analog-Computer berechnete Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten k_{II} in Abhängigkeit von pH-Wert und Acetatkonzentration

Bei $k'_{2,7}$, $k''_{2,7}$ und $k'''_{2,7}$ handelt es sich um Geschwindigkeitskonstanten einer allgemein-säurekatalysierten, bei $k'_{7,2}$, $k''_{7,2}$ und $k'''_{7,2}$ um solche einer allgemein-basenkatalysierten Protonübertragung. Man erwartet deshalb, dass sie den *Brönsted*'schen Beziehungen (10) bzw. (11) gehorchen. Dabei sollte die Summe der *Brönsted*'schen Koeffizienten α und β gleich 1 sein, da wegen des Prinzips der mikroskopischen Reversibilität die Stufen $2 \rightarrow 7$ und $7 \rightarrow 2$ durch den gleichen Übergangszustand laufen müssen.

$$\log k_{2,7}^{\text{HB}} = \log G_{\text{HB}} + \alpha \log K_{\text{HB}}. \quad (10)$$

$$\log k_{7,2}^{\text{B}} = \log G_{\text{B}} + \beta \log K_{\text{B}}. \quad (11)$$

Die Figuren 6 und 7 zeigen, dass die *Brönsted*'sche Beziehung (10) für die säurekatalysierte Reaktion $2 \rightarrow 7$ mit den drei verwendeten Protonendonatoren H^{\oplus} (bzw. $\text{H}_3\text{O}^{\oplus}$), AcOH und H_2O gut erfüllt ist ($\alpha = 0,33$). Die Rückreaktion $7 \rightarrow 2$ ergibt jedoch eine unbefriedigende Linearität und einen zu kleinen Wert für β ($\beta = 0,39$). Berücksichtigt man jedoch $k'''_{7,2}$, die Geschwindigkeitskonstante der Reaktion mit dem Hydroxyl-Ion, nicht, so ergibt sich $\beta = 0,66$, d.h. ein Wert, dessen Summe mit α innerhalb der Fehlergrenze den Erwartungen ($\alpha + \beta = 1$) entspricht.

Die graphische Darstellung (Figur 7) zeigt, dass die gemessene Geschwindigkeitskonstante $k'''_{7,2}$ um rund 3 Zehnerpotenzen kleiner ist, als man nach *Brönsted* erwartet.

Welches ist der Grund für diese starke Abweichung? Wir glauben, dass dies eine Folge der für derart grosse Geschwindigkeiten ungenügenden Mischung von Reaktionslösung und Titrationslösung (NaOH) im pH-Stat ist: Die Reaktion ist durch die Mischungsgeschwindigkeit auf rund 10^7 l. Mol⁻¹ s⁻¹ limitiert; sie ist also «makrodiffusionsgeschwindigkeitsbestimmt»⁶⁾.

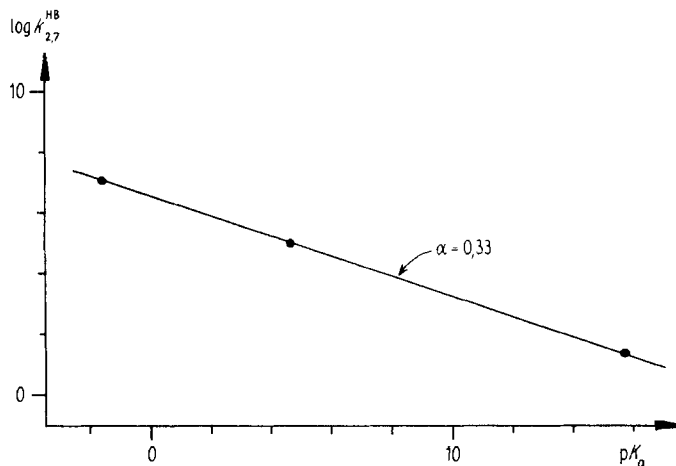


Fig. 6. Allgemeine Säurekatalyse der Reaktionsstufe 2 → 7 des Mechanismus (6)

Der Mechanismus (6) mit den durch (7)–(9) spezifizierten Erweiterungen entspricht deshalb in allen Punkten den gefundenen komplexen kinetischen Daten.

Der gemessene Hydroxyl-Ionenverbrauch als Funktion der Zeit zeigt in der Anfangsphase einen etwas anderen als den auf dem Computer simulierten Verlauf, da zu Beginn der Messungen wegen der Trägheit der Apparatur jeweils ein «Säurestoss», d. h. ein pH-Abfall auftrat, der von der Messautomatik nicht aufgefangen werden konnte. Dies bestätigt die oben diskutierte Vermutung, dass die Geschwindigkeitskonstante $k_{7,2}''$ durch die «Makrodifusion», d. h. die Mischung von Reaktions- und Titrierlösung bestimmt wird.

Wie an anderer Stelle ausgeführt [13], lässt sich der Mechanismus (6) mit zwei verschiedenen raschen Reaktionen pseudoerster Ordnung, die gemäss Figur 2 zeitlich gegeneinander verschoben sind, auch durch eine Auswertung der Halbwertszeit als Funktion der Anfangskonzentration von Cyanurchlorid (Methode von Noyes, vgl. [12b]) bestätigen.

Die vorliegende Untersuchung zeigt – über den Rahmen der Abklärung des Mechanismus der nucleophilen Substitution von halogenierten Heteroaromaten hinaus – ein wichtiges Prinzip bei der Auswertung der Kinetik mehrstufiger Reaktionssysteme: Mit den heutigen Mitteln der Digital- und Analogcomputer ist es, wenn eine genügend grosse Zahl von wählbaren Parametern zur Verfügung steht, *immer* möglich, eine Übereinstimmung der experimentellen Daten mit einem vorgegebenen Mechanismus zu «beweisen». Es ist deshalb in solchen Fällen unbedingt notwendig zu prüfen, ob die resultierenden Geschwindigkeitskonstanten den Gesetzen der allgemeinen Chemie entsprechen. Im vorliegenden Fall war dies für den Mechanismus (2) nicht der Fall, da sich ein negativer Wert für $k_{2,1}$ ergab. Die aus dem Mechanismus (6) resultierenden

⁶⁾ Die Reaktion mit der Konstante $k_{7,2}$ ist nicht so rasch, dass sie (mikro-) diffusionskontrolliert wäre.

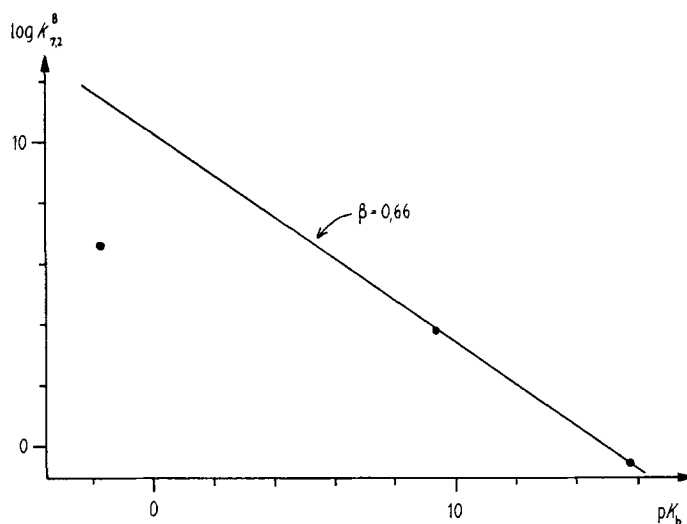
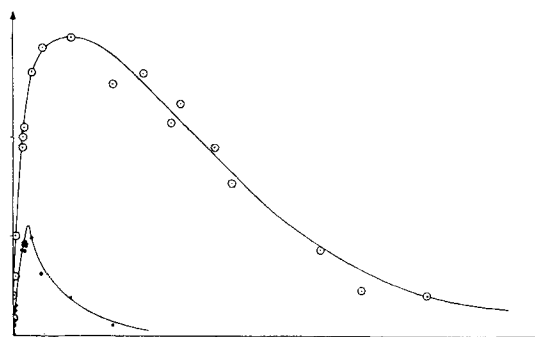


Fig. 7. Allgemeine Basenkatalyse der Reaktionsstufe 7 → 2 des Mechanismus (6)

Konstanten der säure-basenkatalysierten Stufen $2 \rightleftharpoons 7$ hingegen entsprechen den Erwartungen der Brönsted'schen Beziehung. Eine weitere Bestätigung ergab sich durch die Konzentrationsbestimmung des sich anreichernden Zwischenproduktes 7. Darauf gehen wir im folgenden Abschnitt dieser Arbeit ein.

4. Resultate der spektroskopischen Untersuchungen. – Da die kinetische Analyse ergeben hatte, dass sich in Wasser ein Zwischenprodukt vom Typ 7 anreichert, war es naheliegend, Zu- und Abnahme der Konzentration dieses Zwischenproduktes spektroskopisch zu verfolgen. Aus messtechnischen Gründen konnten wir diese Messungen nicht in Wasser mit Cyanurchlorid durchführen. Geeignet erwies sich das System 1,3-Dimethoxy-5-chlor-s-triazin in wasserhaltigem Dimethylsulfoxid (bzw. perdeutertem Dimethylsulfoxid für die NMR.-Messungen).



Figur 8. Zeitabhängigkeit der Intensität des NMR.-Signals des Zwischenproduktes bei 3,08 ppm in Dimethylsulfoxid

- Hydrolyse durch Luftfeuchtigkeit
- Hydrolyse in Gegenwart von 10% H₂O

Im *Kernresonanzspektrum* erscheinen die Methoxyprotonen der wasserfreien d_6 -Dimethylsulfoxid-Lösung dieses Triazinderivates als Singlett bei 4,07 ppm. Bei Anwesenheit von Wasser kann man zunächst die Zunahme und später wieder eine Abnahme eines Singletts bei 3,08 ppm beobachten (Fig. 8). Dieses Singlett muss den Protonen der beiden Methoxygruppen des Zwischenproduktes zugeordnet werden, da das entsprechende Signal des Endproduktes (1,3-Dimethoxy-5-hydroxy-s-triazin) bei 3,26 ppm auftritt. Da alle 6 Protonen im Zwischenprodukt als Singlett auftreten, ist eine unsymmetrische Struktur auszuschliessen: Die möglichen Tautomeren von **7** können wegen des raschen Protonenaustausches nur ein Signal ergeben.

Aus diesem Grund ist es nur indirekt möglich, auf Grund der Kernresonanzspektren zu entscheiden, ob sich das primär gebildete Zwischenprodukt **7** oder das Zwitterion **5** anreichert: Die Signale für die an Stickstoff bzw. Sauerstoff gebundenen Protonen fallen mit denjenigen des Wassers im System zusammen. Entsprechend der Zunahme der Wasserstoffionenkonzentration während dem Reaktionsablauf verschiebt sich erwartungsgemäss das Wassersignal nach tieferem Feld. Die Verschiebung des Zwischenproduktsignals nach höherem Feld (relativ zum Ausgangsprodukt) entspricht dem Übergang eines (aromatischen) 6π -Elektronensystems in ein nicht-aromatisches Dien-(d.h. 4π -Elektronen-)System. Wir schliessen deshalb aus den NMR.-Spektren, dass es dem Hydrationsprodukt **7** (und seinem Tautomeren) entspricht.

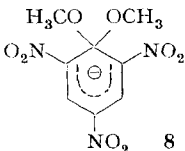
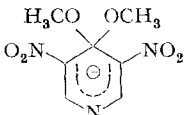
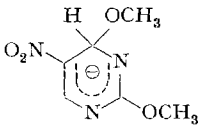
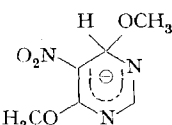
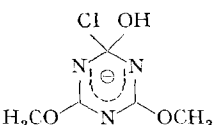
Zusätzliche strukturelle Information ergibt die Verfolgung des *Ultraviolettpektrums* mit der Zeit: Lässt man eine Lösung von 1,3-Dimethoxy-5-chlor-s-triazin in Dimethylsulfoxid mit der Luftfeuchtigkeit reagieren, so beobachtet man bei 320 nm eine erst zu- und dann sehr langsam abnehmende schwache Absorptionsbande. Die Zugabe eines Tropfen Wassers bringt diese Bande zum Verschwinden. Da Triazine im allgemeinen um 260 nm absorbieren [17], handelt es sich hier kaum um einen Heteroaromaten.

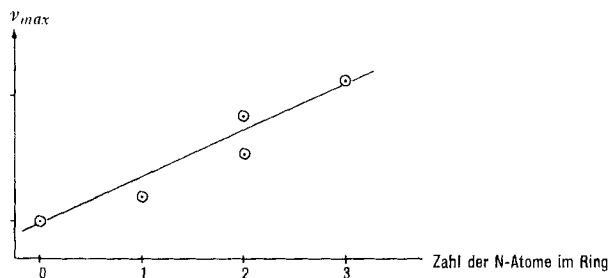
Rückschlüsse über die Struktur dieses Zwischenproduktes ergeben sich aus folgender vergleichender Betrachtung: Wir gehen vom klassischen *Meisenheimer-Komplex 8* aus, der aus Pikrylmethyläther und Methanolat-Ionen erhalten wird und dessen Struktur als σ -Komplex gesichert ist [18], [19]. Er hat eine charakteristische Absorptionsbande bei 500 nm [20]. Werden die drei CH-NO_2 -Gruppen des homoaromatischen Systems des *Meisenheimer-Komplexes* stufenweise durch einen Aza-Ringstickstoff ersetzt, so beobachtet man eine hypsochrome Verschiebung der längstwelligsten Absorptionsbande (Tabelle 4). Trägt man die entsprechende Wellenzahl gegen den «Substitutionsgrad» auf, so erhält man eine Gerade, die – auf Triazin- σ -Komplexe extrapoliert – zu einer Wellenzahl von $3,1 \cdot 10^4 \text{ cm}^{-1}$ bzw. einer Wellenlänge von 320 nm führt (Figur 9).

Wir glauben, dass durch diese spektrophotometrischen Untersuchungen die Konstitution des sich anreichernden Zwischenproduktes bei der Hydrolyse von Chlortriazinen bis auf die Frage des Protonierungsgrades sichergestellt ist.

Die Korrelation der UV.-Spektren scheint nahezuzeigen, dass es sich um das Anion **2** und nicht um das Protonierungsprodukt **7** handelt. Diesem Argument möchten wir entgegenhalten, dass aus unseren früheren NMR.-Untersuchungen und MO-Berechnungen [19] hervorgeht, dass die negative Ladung des *Meisenheimer-Komplexes 8*

Tabelle 4. Langwellige UV.-Absorptionsbande von nitro- und azasubstituierten σ -Komplexen

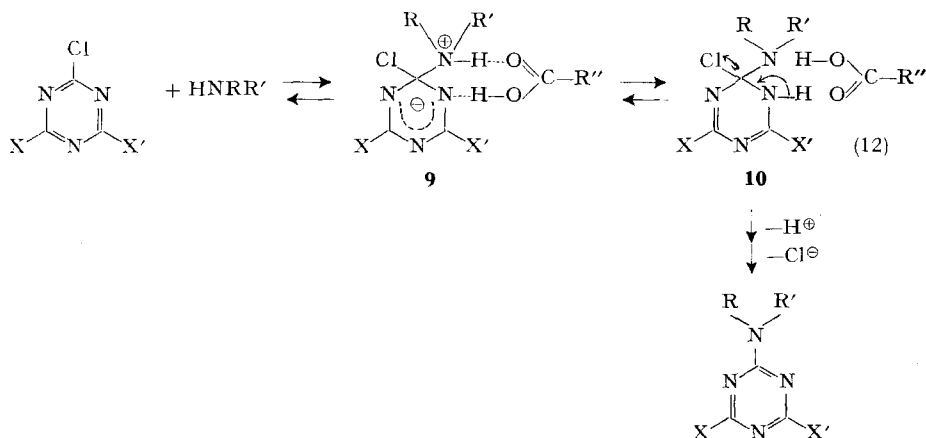
Struktur				
ν_{max}	$2 \cdot 10^4 \text{ cm}^{-1}$	$2,2 \cdot 10^4 \text{ cm}^{-1}$	$2,84 \cdot 10^4 \text{ cm}^{-1}$	
λ_{max}	500 nm	455 nm	352 nm	
Literatur	[20]	[21]	[21]	
Struktur			(2 bzw. 7)	
ν_{max}	$2,54 \cdot 10^4 \text{ cm}^{-1}$	$3,1 \cdot 10^4 \text{ cm}^{-1}$		
λ_{max}	395 nm	320 nm		
Literatur	[21]	diese Arbeit		

Fig. 9. Abhängigkeit der Wellenzahl der langwelligen Absorptionsbande von der Struktur bei σ -Komplexen des Meisenheimer-Typs

nicht im Sechsring, sondern in den Nitrogruppen lokalisiert ist. Die Elektronendichte des Sechsrings ist überraschenderweise im (anionischen) Komplex sogar kleiner als im (neutralen) Edukt! Entsprechende Untersuchungen bei heteroaromatischen σ -Komplexen sind noch nicht gemacht worden; wir möchten – in Übertragung der Erkenntnisse bei **8** – vermuten, dass die Tendenz des aromatischen Sechsrings, Elektronen bei der σ -Komplexbildung aus dem Ring an Substituenten abzugeben, gerade die Ursache ist, warum bei N-heteroaromatischen nucleophilen Substitutionen in protischen Lösungsmitteln der primäre σ -Komplex **2** durch Protonierung in **7** übergeführt wird: Dadurch wird der energetisch ungünstige negative Ladungsüberschuss neutralisiert und eine so stabile Partikel gebildet, dass sie sich anreichern kann.

Schliesslich möchten wir noch auf eine Analogie mit dem Mechanismus N-heteroaromatischer nucleophiler Substitutionen in aprotischen Medien hinweisen: Vor

mehreren Jahren hatten wir gefunden [22], dass die Aminolyse von Chlortriazinin in Benzol *bifunktionell*, z.B. durch Carbonsäuren und α -Pyridon, katalysiert ist. Dabei konnte gezeigt werden, dass die kinetischen Daten mit dem Mechanismus (12) im Einklang stehen. Man erkennt daraus, dass der bifunktionelle Katalysator nicht nur als Akzeptor für das Ammoniumproton im ersten Zwischenprodukt **9** dient, sondern ausserdem in einem Vielzentren-(concerted)-Mechanismus als Protondonator wirkt. Das zweite Zwischenprodukt **10**, welches *nur* mit bifunktionellen Katalysatoren entsteht, entspricht dem Protonadditionsprodukt **7** beim Reaktionsablauf im protischen Medium.



Auch hier weicht das energetisch ungünstige cyclische Triazapentadienyl-Anion **9** durch Elektronabgabe in ein stabileres System mit geringerer Elektronendichte im Ring aus.

Durch diese Untersuchung ist deshalb der in den Arbeiten von *Rys et al.* [2] [4] für Mono- und Dichlortriazinreaktivfarbstoffe postulierte Hydrolysenmechanismus für einfache Triazinmodellverbindungen bestätigt worden.

Wir danken Herrn Prof. Dr. *W. Richarz* und Herrn *G. Leutert* (beide Technisch-Chemisches Laboratorium der ETH) für Ratschläge bei der Anwendung des Analogcomputers bzw. bei der Behandlung der mathematischen Probleme dieser Arbeit.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] *P. Caveng & H. Zollinger*, *Helv.* **50**, 866 (1967).
- [2] *P. Rys*, Diss. ETH 1966; *Textilveredlung* **2**, 95 (1967).
- [3] *A. Datyner, P. Rys & H. Zollinger*, *Helv.* **49**, 755 (1966).
- [4] *P. Rys & H. Zollinger*, *Helv.* **49**, 749, 761 (1966).
- [5] *H. Achermann & P. Dussy*, *Melliand Textilber.* **42**, 1167 (1961); *Helv.* **45**, 1683 (1962).
- [6] *S. Horrobin*, *J. chem. Soc.* **1963**, 4130.
- [7] *J. R. Aspland, A. Johnson & R. H. Peters*, *J. Soc. Dyers Colourists* **78**, 453 (1962).
- [8] *J. R. Dudley & J. T. Thurston*, *J. Amer. chem. Soc.* **73**, 2989 (1951).
- [9] *G. Illuminati*, *Adv. Heterocyclic Chemistry* **3**, 285, insbesondere S.352ff (1964).
- [10] *J. F. Bunnett & H. E. Zahler*, *Chem. Rev.* **49**, 273 (1951).
- [11] *W. Beckmann, D. Hildebrand & H. Pesenecker*, *Melliand Textilber.* **43**, 1304 (1962).
- [12] *A. A. Frost & R. G. Pearson*, «Kinetik und Mechanismen homogener chemischer Reaktionen», Verlag Chemie, Weinheim 1964, a) S.161-165, b) S.38.
- [13] *A. Schmitz*, Diss. ETHZ 1970.

- [14] Vgl. Zusammenfassung *A. Albert*, *Angew. Chem.* **79**, 913 (1967).
[15] *A. Albert, D. J. Brown & H. C. S. Wood*, *J. chem. Soc.* **1956**, 2066; *D. D. Perrin*, *J. chem. Soc.* **1962**, 645.
[16] *C. Grundmann & A. Kreutzberger*, *J. Amer. chem. Soc.* **76**, 5646 (1954).
[17] *H. C. van der Plas, B. Haase, B. Zuurdeeg & M. C. Voltering*, *Rec. Trav. chim. Pays-Bas* **85**, 1101 (1966); *J. B. Gullivan, J. S. Brinen & J. G. Koren*, *J. molecular Spectroscopy* **26**, 24 (1968).
[18] *P. Caveng & H. Zollinger*, *Helv.* **50**, 861 (1967).
[19] *P. Caveng, P. B. Fischer, E. Heilbronner, A. L. Miller & H. Zollinger*, *Helv.* **50**, 848 (1967).
[20] *R. Foster & C. A. Fyfe*, *Rev. pure and appl. Chemistry* **16**, 61 (1966).
[21] *G. Illuminati & F. Stegel*, *Tetrahedron Letters* **1968**, 4169; *P. Bemporad, G. Illuminati & F. Stegel*, *J. Amer. chem. Soc.* **91**, 6742, 6746 (1969).
[22] *B. Bitter & H. Zollinger*, *Helv.* **44**, 812 (1961).

15. The ^{35}Cl Nuclear Quadrupole Resonance Frequencies of Complexes of Boron Trichloride

by **S. Ardjomand** and **E.A.C. Lucken**

Département de Chimie Physique. Section de Chimie, de l'Université de Genève, Sciences II, 30, Quai de l'Ecole de Médecine, 1211 Genève 4

(24 XI 70)

Résumé. Les fréquences de résonance quadripolaire du noyau ^{35}Cl dans les complexes du trichlorure de bore avec une variété de donneurs organiques ont été mesurées à 77 K. Quoique ces fréquences dans l'accepteur soient assez peu sensibles à la nature du ligand, la tendance observée est en accord avec d'autres mesures du pouvoir donneur des ligands. Certains des ligands étudiés contiennent un atome de chlore et les changements de fréquence amenés par la complexation sont également en accord avec les résultats prévus. Le trichloroacétonitrile et le dichloroacétonitrile réagissent avec le trichlorure de bore pour donner un composé d'addition sur la triple liaison du groupement $-\text{C}\equiv\text{N}$ plutôt qu'un complexe donneur-accepteur. Ce comportement est clairement mis en évidence par la spectroscopie de résonance quadripolaire.

Introduction. – The nature of the dative link between an electron-pair donor (D) and an electron-pair acceptor (A) has been the subject of much investigation. The strength of the bond varies with the nature of D and A, a great variety of methods having been employed to measure this quantity. Purely thermochemical measurements of equilibrium constants are of course open to the objection that no account is taken of the various intermolecular energies such as solvation energy which, in going from possibly rather non-polar reactants to a highly polar product, may be of considerable importance, so that of recent date attention has mostly been given to spectroscopic data of one sort or another. Most of these spectroscopic methods are indirect and the data rather tenuously related to the parameter under study, for example changes in an infra-red stretching frequency or in a nuclear magnetic resonance chemical shift.

Nuclear quadrupole coupling constants provide in principle a measure of the electron distribution at the particular nucleus studied and are thus a tool of choice for the study when the immediate environment of such a nucleus is maintained relatively constant, so that the unavoidable approximations which have to be made in