

Les analyses élémentaires effectuées par le Dr K. Eder (Université de Genève) et les spectres IR., enregistrés sur *Perkin-Elmer 157*, de tous les composés nouveaux cités étaient en accord avec la formule proposée.

Nous remercions le *Fonds National de la Recherche scientifique* d'un subside (No. 2133–69).

Nous exprimons notre gratitude au Dr J.-F. Oth (E.P.F., Zurich) pour l'enregistrement des spectres de RMN. à 100 MHz. Nous remercions Me^{lle} F. Perret pour les spectres des composés 15 et 23 et M. N. Le-Hong pour ceux des composés 11 et 14.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] J. M. J. Tronchet, A. Jotterand, N. Le-Hong, F. Perret, S. Thorndahl-Jaccard, J. Tronchet, J.-M. Chalet, L. Faivre, C. Hausser & C. Sebastian, *Helv.* 53, 1484 (1970).
- [2] R. Huisgen, *Angew. chem. (International Edition)* 2, 633 (1963).
- [3] K. Mislow & M. Raban, *Topics in Stereochemistry* 1, 1 (1967).
- [4] J. M. J. Tronchet & Br. Baehler, manuscrit en préparation.
- [5] J. M. J. Tronchet, E. Doelker & Br. Baehler, *Helv.* 52, 308 (1969).
- [6] J. M. J. Tronchet, S. Jaccard-Thorndahl & Br. Baehler, *Helv.* 52, 817 (1969).
- [7] J. M. J. Tronchet, N. Le-Hong & F. Perret, *Helv.* 53, 154 (1970).
- [8] D. Horton & J. D. Wander, *Carbohydrate Research* 10, 279 (1969).
- [9] J. M. J. Tronchet, A. Jotterand & N. Le-Hong, *Helv.* 52, 2569 (1969).
- [10] A. Jotterand, Thèse de Doctorat ès Sciences, Université de Genève, n° 1549 (1971); J. M. J. Tronchet & A. Jotterand, manuscrit en préparation.
- [11] L. M. Jackman & S. Sternhell «Applications of Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy in Organic Chemistry». Pergamon Press, 1969, et références citées.
- [12] E. L. Eliel, N. L. Allinger, S. J. Angyal & G. A. Morrison, «Conformational Analysis», Interscience Publishers 1965, et références citées.
- [13] E. W. Garbisch, *J. Amer. chem. Soc.* 86, 5561 (1964).
- [14] A. A. Bothner-By & H. Gunther, *Discussions Faraday Society* 34, 127 (1962).
- [15] G. E. Maciel, J. W. McIver, N. S. Ostlund & J. A. Pople, *J. Amer. chem. Soc.* 92, 4497 (1970).
- [16] G. J. Karabatsos & R. A. Taller, *Tetrahedron* 24, 3923 (1968).
- [17] G. P. Newsoroff & S. Sternhell, *Tetrahedron Letters* 1968, 6117.
- [18] J. M. J. Tronchet & J.-M. Chalet, *Helv.* 53, 364 (1970); J. M. J. Tronchet & J.-M. Bourgeois, *Helv.* 53, 1463 (1970).

56. Kinetik und Mechanismus einer Dis-Azokupplung

22. Mitteilung zur Kenntnis der Azokupplungsreaktion¹⁾

von B. Gloor und H. Zollinger

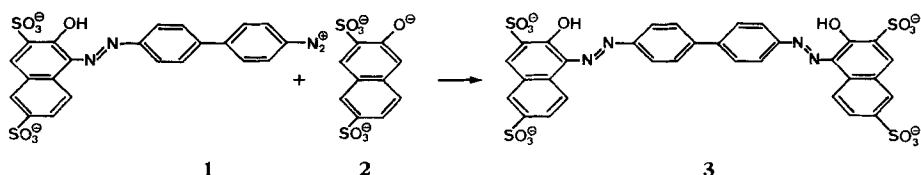
Technisch-Chemisches Laboratorium
Eidgenössische Technische Hochschule Zürich

(9. I. 71)

Summary. The kinetics of the second step in the formation of a dis-azocompound from 4,4'-bis-diazobiphenyl (bisdiazotized benzidine) with 2-naphthol-3,6-disulfonic acid have been investigated at 25°C, ionic strength $I = 0.01$ in aqueous buffers (pH 6.78 to 7.71). As expected the reaction is first order with respect to the naphtholdisulfonate (triple) anion, but astonishingly it has only an apparent order $n = 0.65$ with respect to the electrophilic reagent. This order is due to an aggregation equilibrium in which dimeric and oligomeric aggregates are formed whose electrophilicity is at least 50 times lower than that of the monomeric diazonium ion.

¹⁾ 21. Mitteilung: Snyckers & Zollinger [1]. Jene Arbeit wurde versehentlich als 20. Mitteilung bezeichnet. 20. Mitteilung: Koller & Zollinger [2].

1. Einleitung. – Für Monoazokupplungen ist bewiesen worden, dass sie als S_E2 -Reaktionen ablaufen [3]. Dagegen ist der Mechanismus der Bildung von Polyazofarbstoffen noch nicht aufgeklärt. In der Patentliteratur werden zur Herstellung substantiver Polyazofarbstoffe Zusätze empfohlen, deren Wirksamkeit im Rahmen des S_E2 -Mechanismus nicht ohne weiteres erklärbar ist. Daher untersuchten wir den Mechanismus einer Disazokupplung am Beispiel der durch Harnstoff beschleunigten [4] Zweitkupplung bisdiazotierten²⁾ Benzidins mit 2-Naphtol-3,6-disulfonsäure **2** zum symmetrischen Disazofarbstoff **3**.



Die genaue Kenntnis von Kinetik und Mechanismus der Erstkupplung bisdiazotierten Benzidins mit 2-Naphtol-3,6-disulfonsäure zum Diazoniumion **1**³⁾ sowie die Unterschiede im sichtbaren Spektrum der Verbindungen **1** und **3** ermöglichten folgendes Vorgehen: Bisdiazotiertes Benzidin und 2-Naphtol-3,6-disulfonsäure (in grossem Überschuss) wurden in solchen Pufferlösungen zusammengegeben, in denen die Erstkupplung innerhalb weniger Sekunden praktisch vollständig abließ. Führte man diese Reaktion in der thermostatierten Küvette eines Spektrophotometers aus, so konnte man direkt die Bildung des Disazofarbstoffes **3** verfolgen.

2. Resultate und Diskussion. – 2.1. *Reaktionsordnung.* Messungen mit verschiedenen Konzentrationen der Kupplungskomponente im Überschuss und bei verschiedenen pH-Werten ergaben, dass die Reaktionsgeschwindigkeit direkt proportional zur Konzentration des Naphtolat-Ions ist. Die Geschwindigkeitskonstante nahm im Laufe der Reaktionen jeweils leicht zu.

Aus Messungen mit verschiedener Anfangskonzentration der Diazokomponente wurde jeweils die erste Halbwertszeit bestimmt und in Fig. 1 doppelt logarithmisch gegen die Anfangskonzentration aufgetragen. Durch lineare Regression erhielt man für die Reaktionsordnung bezüglich der Diazokomponente den Wert $n = 0,65$. Auch aufeinanderfolgende Halbwertszeiten im Laufe einer Reaktion nahmen ab, wie für eine Reaktion der Ordnung $n < 1$ zu erwarten ist (Tab. 1).

2.2. *Hinweise auf eine Assoziation der Diazokomponente.* Die Änderung des Absorptionsspektrums des Diazoniumions **1** in Funktion der Konzentration und der

²⁾ Die gleichzeitige Diazotierung zweier Aminogruppen einer Molekel bezeichnen wir gemäss einem Vorschlag von Prof. Dr. H. Balli, Universität Basel, als «Bisdiazotierung». Der bisher dafür übliche Ausdruck «Tetraazotierung» soll ausschliesslich die Einführung einer Tetrazoniumgruppe $-N=N-N^{\oplus} \equiv N$ bezeichnen.

³⁾ Die Bildung der Monoazoverbindung **1** ist je erster Ordnung bezüglich der Diazokomponente und der Kupplungskomponente als Naphtolat-Ion [5a]. Die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante beträgt $k = 8,12 \cdot 10^4 \text{ l/Mol s}$ bei 10° und der Ionenstärke $I = 0,01$. Mit 1-Deuterio-2-naphtol-3,6-disulfonsäure wurde ein Isotopeneffekt $k_H/k_D = 1,07$ gefunden. Die Aktivierungsenergie nach Arrhenius beträgt $15,6 \text{ kcal/Mol}$ und liegt im Rahmen früherer Messungen an Azokupplungen [6].

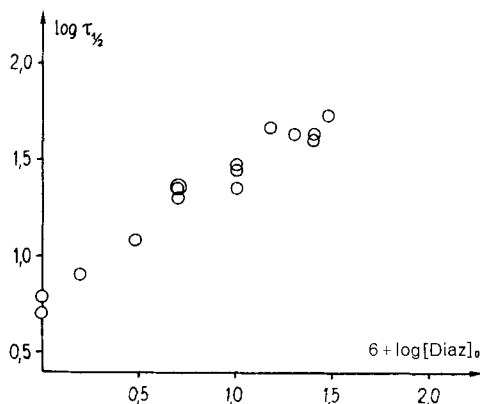


Fig. 1. Doppelt logarithmische Darstellung der Halbwertszeit gegen die Anfangskonzentration der Diazo-komponente

Tabelle 1. Halbwertszeiten in Funktion des Umsatzes
 $[Diaz]_0 = 10^{-5}M$, $T = 25^\circ$, $I = 0,01$

% Umsatz	50	75	87,5	93,75	96,88
$\tau_{1/2}$ (min)	2,87	2,41	2,10	1,80	1,60

Temperatur (Fig. 2 und 3) liess vermuten, dass diese Partikel bei unseren Reaktionsbedingungen Assoziat bildet.

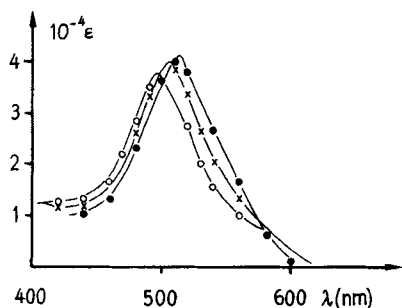


Fig. 2. Molarer Extinktionskoeffizient des Diazoniumions **1**

o-o ca. $2 \cdot 10^{-4}$, x-x ca. $2 \cdot 10^{-5}$,
 ●-● ca. $2 \cdot 10^{-6}$ (Mol/l); pH ca. 7,
 $I = 0,01$, $T = 25^\circ$

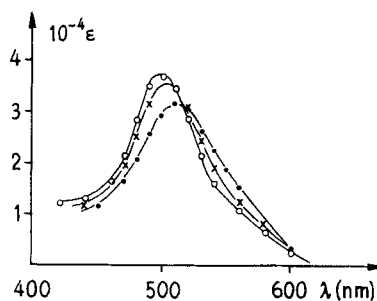


Fig. 3. Molarer Extinktionskoeffizient des Diazoniumions **1**

o-o 25° , x-x 45° , ●-● 65° ; pH ca. 7, $I = 0,01$

Dadurch würde, auch wenn die Reaktion nach dem S_E2 -Mechanismus abläuft, eine Ordnung $n < 1$ bezüglich der assoziierten Komponente vorgetäuscht⁴⁾. Das Fehlen von isosbestischen Punkten zeigt, dass kein reines Monomer \rightleftharpoons Dimer-Gleichgewicht vorliegt. Auch die Bildung höherer Assoziat führt zu hypsochromer Verschiebung des Absorptionsmaximums [7]. Die Art der spektralen Änderung weist

4) Eine Reaktionsordnung ≥ 1 würde voraussetzen, dass die Aggregate des Assoziationsgrades n um den Faktor $p \geq n$ reaktiver wären als die Monomeren, was unwahrscheinlich ist.

darauf hin, dass die Ladungen der absorbierenden Molekel lokalisiert und nicht Teil des chromophoren Systems sind [8]. Die π -Elektronendelokalisierung zwischen Diazoniumgruppe und Biphenylkern sollte also gering sein, wofür auch die grosse Ähnlichkeit der Absorptionsspektren (im Bereich von 200 bis 600 nm) des Diazoniumions **1** und des Farbstoffes aus diazotiertem 4-Aminobiphenyl und 2-Naphtol-3,6-disulfonsäure spricht [5b].

Mischt man Lösungen des Diazoniumions **1** und des Disazofarbstoffes **3** in Konzentrationen, wie sie bei den kinetischen Messungen auftreten, so sind deren Spektren nicht streng additiv, so dass auch mit gemischter Assoziation [9] und daraus resultierender Autoinhibition gerechnet werden muss.

2.3. *Bestimmung der Dimerisationskonstanten und der thermodynamischen Funktionen der Dimerisation.* Wegen der Möglichkeit, unter den Bedingungen unserer kinetischen Messungen arbeiten zu können, benützten wir zur quantitativen Untersuchung der Assoziation die spektroskopische Methode⁵⁾. Da exakte Ergebnisse nur für Dimerisationen erhalten werden, prüften wir, ob sich die Resultate eines solchen Ansatzes mit unseren kinetischen Daten vereinbaren lassen.

Für die Dimerisation gilt



mit A = monomere, A₂ = dimere Form, k₁, k₋₁ = Geschwindigkeitskonstante der Assoziation bzw. Dissoziation. Für die Dimerisationskonstante erhält man

$$K_D = k_1/k_{-1} = [A_2]/[A]^2. \quad (3)$$

Die totale Farbstoffkonzentration (analytische Konzentration in Mol/l) ergibt sich zu

$$[A]_{\text{tot}} = [A] + 2[A_2]. \quad (4)$$

Das *Lambert-Beer'sche* Gesetz definiert bei Assoziationsgleichgewichten einen scheinbaren Extinktionskoeffizienten ϵ_s als Funktion der gemessenen Extinktion E , der Schichtdicke d und der analytischen Farbstoffkonzentration:

$$\epsilon_s = E/d[A]_{\text{tot}}. \quad (5)$$

Führt man weiter die Extinktionskoeffizienten ϵ_A der monomeren und ϵ_{A_2} der dimeren Form ein, so erhält man die Gleichung (6) für die Konzentration der Dimeren.

$$[A]_2 = [A]_{\text{tot}}(\epsilon_s - \epsilon_A)/2(\epsilon_{A_2} - \epsilon_A). \quad (6)$$

Um bei der Bestimmung der scheinbaren Extinktionskoeffizienten (Messwellenlänge = 555 nm) den Einfluss der wahrscheinlich langsamen [8] Bildung höherer Aggregate auszuschliessen, erzeugten wir das Diazoniumion **1** jeweils in der Küvette des Spektrophotometers durch Kupplung bei pH-Werten um 7. Die registrierten Extinktions-Zeit-Kurven (Reaktion des Diazoniumions **1** zum Disazofarbstoff **3**) extrapolierten wir auf die Zeit $t = 0$, was die Extinktion des Diazoniumions **1** ergab. Seine genaue Konzentration wurde nach Ablauf der Reaktion zum Disazofarbstoff aus dessen Konzentration berechnet.

⁵⁾ Weitere Methoden wurden z. B. von Coates [8] diskutiert.

Die extrapolierten Extinktionswerte können nur dann sinnvoll sein, wenn die Dimerisation so schnell verläuft, dass sich das Gleichgewicht praktisch augenblicklich einstellt. Zur Prüfung verdünnten wir eine wie üblich gepufferte Lösung des Diazoniumions **1** (ca. 10^{-4}M) hundertfach und massen spätestens 30 Sekunden nach dem Verdünnen die Extinktion. Der Extinktionskoeffizient bei 540 nm war von $1,64 \cdot 10^4$ auf $2,92 \cdot 10^4 \text{ l/Mol} \cdot \text{cm}$ angestiegen und blieb dann konstant. Daraus konnte geschlossen werden, dass mindestens 98% der bei der neu eingestellten Konzentration laut Massenwirkungsgesetz instabilen Dimeren innerhalb von 30 Sekunden dissoziiert waren. Für die Dissoziation, eine Reaktion erster Ordnung, ergab sich eine Halbwertszeit

$$\tau_{-1} \leq 5 \text{ s}$$

und eine Reaktionsgeschwindigkeitskonstante

$$k_{-1} \geq 0,14 \text{ s}^{-1}.$$

Nach Gleichung (3) berechnete sich die Geschwindigkeitskonstante der Dimerisation zu

$$k_1 \geq 2,27 \cdot 10^6 \text{ l/Mol s.}$$

Für die Extremwerte des von uns untersuchten Konzentrationsbereiches ergaben sich folgende Halbwertszeiten für diese Reaktion zweiter Ordnung:

$$[\text{A}]_{0,\text{tot}} = 3,5 \cdot 10^{-7}\text{M} \rightarrow \tau_1 \leq 12,6 \text{ s} ;$$

$$[\text{A}]_{0,\text{tot}} = 2 \cdot 10^{-4}\text{M} \rightarrow \tau_1 \leq 2,2 \cdot 10^{-2} \text{ s.}$$

Die Annahme, dass die extrapolierten Extinktionen den Gleichgewichtswerten entsprechen, ist also bei den höheren Konzentrationen richtig und scheint bei den niedrigen vertretbar.

Den Extinktionskoeffizienten ϵ_A der Monomeren bei 555 nm schätzen wir auf Grund von Messungen bei niedrigen Konzentrationen zu $5 \cdot 10^4 \text{ l/Mol} \cdot \text{cm}$. Der scheinbare Extinktionskoeffizient ϵ_{A_2} der Dimeren wurde mit Hilfe eines Fortran-Programmes durch Vergleich der aus mehreren geschätzten Werten erhaltenen Streuungen berechnet⁶⁾.

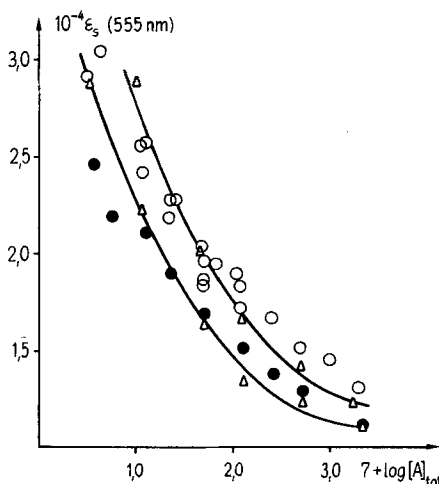


Fig. 4. Scheinbare molare Extinktionskoeffizienten des Diazoniumions **1** bei 15° (●) und 25° (○) $I = 0,01$. Berechnete Werte: Δ - Δ

⁶⁾ Für detaillierte Angaben siehe Widmer [10].

Fig. 4 zeigt die experimentell bestimmten scheinbaren Extinktionskoeffizienten in Funktion des Logarithmus der analytischen Konzentration des Diazoniumions **1** bei 15° und 25°. Die numerischen Werte finden sich im experimentellen Teil.

Die Berechnung der Dimerisationskonstante ergab folgende Werte⁷⁾:

$$K_{(x)D}(15^\circ) = 1,90 \cdot 10^8 \text{ und } K_{(x)D}(25^\circ) = 9,01 \cdot 10^7.$$

Daraus erhielt man in der üblichen Weise die thermodynamischen Funktionen der Dimerisation:

$$\Delta G(15^\circ) = -10,9 \text{ kcal/Mol; } \Delta H = -12,7 \text{ kcal/Mol; } \Delta S = -6,2 \text{ cal/Mol grad.}$$

Der vergleichsweise stark negative Wert der Enthalpie dürfte auf die Salzbindung zwischen Diazonium- und Sulfonsäuregruppe zurückzuführen sein. Es bestanden keinerlei experimentelle Anhaltspunkte für die Bildung von Elektronen-Donator-Akzeptor-Komplexen, wie sie z. B. in Lösungen von Diazoniumionen mit 2-Naphtol-1-sulfonsäure nachgewiesen wurden [2].

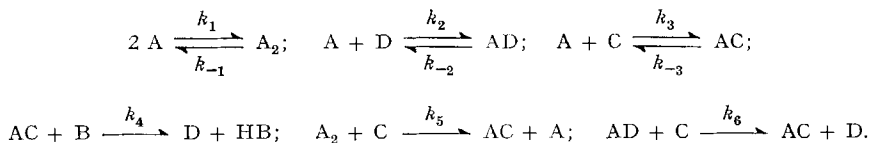
2.4. Kinetik der Disazokupplung unter Berücksichtigung der Dimerisation der Diazo-komponente. Im folgenden interpretieren wir die experimentellen Daten im Rahmen des S_E2 -Mechanismus unter Berücksichtigung der Dimerisation.

Wir führen folgende Abkürzungen ein:

- A : Diazoniumion **1**
- A₂: Dimeres der Diazokomponente
- B : eine Base im System
- C : Kupplungskomponente **2** als Naphtolat-Ion
- D : Disazofarbstoff **3** (Endprodukt)
- AD: gemischtes Dimeres aus A und D
- AC: σ -Komplex der eigentlichen Substitution.

Ogleich bekannt war, dass die Geschwindigkeiten von Assoziation und Dissoziation hoch sind (Kapitel 2.3), musste vorausgesetzt werden, dass die Zwischenprodukte der Substitution (σ -Komplexe) in Anbetracht ihrer geringen Konzentration an keinen solchen Reaktionen teilhaben. Weiter wurde angenommen, dass Assoziate nur unter gleichzeitiger Entassoziierung zu Komplexen reagieren. Die Zahl der möglichen Teilreaktionen (ca. 40) würde sonst prohibitiv.

Danach ergab sich folgender Reaktionsmechanismus:



Aus der Grösse des Isotopeneffektes der Gesamtreaktion wurde abgeleitet [4], dass die Anlagerung des Elektrophils an die Kupplungskomponente praktisch allein

⁷⁾ Die Konzentrationen wurden als Molenbrüche dargestellt, so dass dimensionslose Dimerisationskonstanten resultierten. Die Konzentrationen aller Teilchen wurden gegenüber derjenigen des Lösungsmittels vernachlässigt. Es gilt

$$K_{(x)D} = K_D[H_2O]. \quad (7)$$

die Reaktionsgeschwindigkeit bestimmt⁸⁾. Für die Bildung des Disazofarbstoffes lässt sich schreiben:

$$d[D]/dt = k_3[A][C] + k_5[A_2][C] + k_6[AD][C]. \quad (8)$$

Da wir die Bildungskonstante des gemischten Dimeren AD nicht kennen, gehen wir auf die Zeit $t = 0$ über und erhalten unter Einbezug der konstanten Konzentration $[C]$ der Kupplungskomponente in die Geschwindigkeitskonstanten:

$$(d[D]/dt)_0 = k[A]_0 + k'[A_2]_0. \quad (9)$$

Mit Gleichung (3) ergibt sich

$$(d[D]/dt)_0 = k[A]_0 + k'K_D[A]_0^2. \quad (10)$$

Wir bestimmten nun experimentelle Geschwindigkeitskonstanten nach Gleichung (11) (siehe experimentellen Teil) in Abhängigkeit von der analytischen Anfangskonzentration $[A]_{0 \text{ tot}}$ der Diazokomponente, die wir aus der Extinktion bei beendeter Reaktion bestimmten.

$$(d[D]/dt)_0 = k_{\text{exp}}[A]_{0 \text{ tot}}. \quad (11)$$

Subtraktion der Gleichung (10) von Gleichung (11) ergibt

$$k_{\text{exp}}[A]_{0 \text{ tot}} = k[A]_0 + k'K_D[A]_0^2 \quad (12)$$

und

$$k_{\text{exp}} = (k + k'K_D[A]_0) [A]_0/[A]_{0 \text{ tot}}. \quad (13)$$

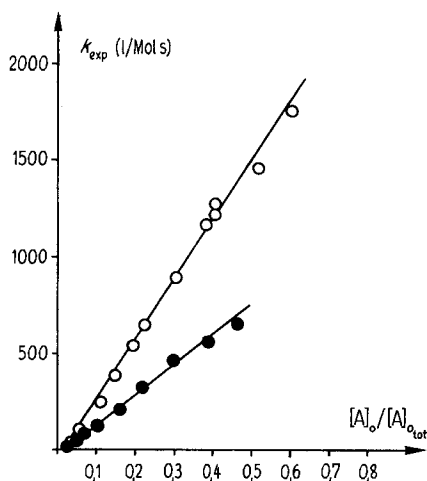


Fig. 5. Experimentelle Geschwindigkeitskonstanten zweiter Ordnung als Funktion des Verhältnisses von monomerer zu analytischer Anfangskonzentration der Diazokomponente
Messungen bei 15° (●) und 25° (○)

⁸⁾ Natürlich könnten, entgegen unseren Annahmen, auch die σ -Komplexe assoziiert sein. Dadurch könnten die Grössenverhältnisse der einzelnen Bildungs- und Zerfallsreaktionen derart geändert werden, dass z. B. die Reaktion der Monomeren keinen, die langsamere Reaktion eines Assoziates aber einen grossen Isotopeneffekt besässe.

In Fig. 5 wurden Werte k_{exp} gegen den Quotienten $[A]_0/[A]_{0\text{ tot}}$ aufgetragen (Zahlenwerte siehe im experimentellen Teil); dabei lässt sich keine signifikante Abweichung von der Linearität erkennen. Es wird bestätigt, dass mit $k > k' K_D [A]_0$ die mögliche Reaktion der dimeren Diazokomponente neben derjenigen der monomeren nicht erfassbar ist. Gleichung (13) reduziert sich auf

$$k_{\text{exp}} = k \cdot [A]_0/[A]_{0\text{ tot}} \quad (14)$$

Lineare Regression ergab die Geschwindigkeitskonstante der Reaktion der monomeren Diazokomponente:

$$k(15^\circ) = 1,50 \cdot 10^3 \text{ l/Mol s}; k(25^\circ) = 3,14 \cdot 10^3 \text{ l/Mol s.}$$

Aus den Geschwindigkeitskonstanten wurden die Aktivierungsparameter nach *Arrhenius* berechnet. Die Werte liegen im Rahmen der für Monoazokupplungen erhaltenen Werte [6].

$$E_a = 12,7 \text{ kcal/Mol}; A = 6 \cdot 10^{12} \text{ l/Mol s.}$$

Gleichung (10) reduziert sich damit auf

$$(d[D]/dt)_0 = k[A]_0 \quad (15)$$

Die Reaktion verläuft also auch bezüglich der Diazokomponente nach erster Ordnung, sofern man deren Assoziation als vorgelagertes Gleichgewicht berücksichtigt. Wie an anderer Stelle ausgeführt [5c], ist die Kupplungsreaktionsgeschwindigkeit des Dimeren mindestens 50mal kleiner als diejenige des Monomeren. Es ergibt sich deshalb, dass die auf Grund des einfachen S_E2 -Mechanismus unverständliche kinetische Ordnung $n = 0,65$ für die elektrophile Reaktionskomponente auf das vorgelagerte Assoziationsgleichgewicht der hier verwendeten Diazoniumverbindung zurückzuführen ist.

Experimenteller Teil

1. *Reagentien.* 2-Naphtol-3,6-disulfonsäure wurde nach *Fierz-David* [12] gereinigt und dünn-schichtchromatographisch auf Einheitlichkeit geprüft (Kieselgel G, n-Butanol/Äthanol/Wasser 2:1:2). Die Gehaltsbestimmung erfolgte durch Kupplungstitration mit diazotiertem *p*-Nitroanilin [13] und ergab ein scheinbares Molekulargewicht $M' = 376$. Analysenreines Benzidin der Firma *Fluka* gelangte direkt zur Anwendung. Smp. 127–128°.

2. *pK-Wert der 2-Naphtol-3,6disulfonsäure.* Der pK-Wert wurde spektrophotometrisch bestimmt [14]. Die analytische Konzentration der Messlösung betrug $2 \cdot 10^{-4}$, die Ionenstärke 0,01.

$$pK(15^\circ) = 9,86; pK(25^\circ) = 9,66.$$

3. *Kinetische Messungen.* Die Reaktionen wurden in der auf $\pm 0,5^\circ$ thermostatierten Küvette eines *Beckman-DB-G*-Spektrophotometers ausgeführt, so dass die Extinktionsänderungen direkt registriert werden konnten. Es wurden primäres/sekundäres Phosphat- und Borsäure/primäres Borat-Puffer der Ionenstärke 0,01 verwendet. Ihre Pufferkapazität wurde durch Zusatz der maximalen Säuremenge, die mit der Diazoniumlösung eingeschleppt wurde, geprüft. Innerhalb der Messgenauigkeit von 0,02 Einheiten wurden keine Abweichungen festgestellt. Die Konzentration der Kupplungskomponente betrug je $10^{-3}M$.

3.1. *Auswertung nach dem integrierten Zeitgesetz.* Die Ansätze zur Bestimmung der Ordnung bezüglich der Kupplungskomponente wurde nach *Guggenheim* [15] ausgewertet. Die Ergebnisse sind in den Tabellen 2 und 3 zusammengestellt.

Tabelle 2. *Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten zweiter Ordnung*

$T = 10^\circ$, $I = 0,01$, Anfangskonzentration der Diazokomponente = 10^{-5}M

pH	6,78	7,71
k (l/Mol s)	30,0	31,1

Tabelle 3. *Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten zweiter Ordnung, bezogen auf die analytische Konzentration der Kupplungskomponente*

$T = 25^\circ$, $I = 0,01$

[2-Naphtol-3,6-disulfonsäure] (M)	10^{-3}	$5 \cdot 10^{-4}$	$2,5 \cdot 10^{-4}$
$k_s^9)$ (l/Mol s)	4,59	4,70	4,36

3.2. *Auswertung nach dem differentiellen Zeitgesetz.* Den Differentialquotienten $(dE/dt)_0$ bestimmten wir nach *Simons* [17]. Für die gemessene Extinktion gilt

$$E = \epsilon_A[A] + \epsilon_D[D]. \quad (16)$$

Aus der Stöchiometrie erhält man

$$E = (\epsilon_D - \epsilon_A)[D] + \epsilon_A[A]_0. \quad (17)$$

Für den graphisch ermittelten Differentialquotienten ergibt sich

$$\left(\frac{dE}{dt}\right)_0 = \left(\frac{d[D]}{dt}\right)_0 (\epsilon_D - \epsilon_A). \quad (18)$$

Für die Geschwindigkeit der Reaktion zur Zeit $t = 0$ gilt

$$v_0 = (d[D]/dt)_0 = k_{\text{exp}}[A]_0[\text{ArO}^\ominus]. \quad (19)$$

Durch Kombination der Gleichungen (17) und (18) erhält man

$$k_{\text{exp}} = \left(\frac{dE}{dt}\right)_0 \frac{1}{(\epsilon_D - \epsilon_A)[A]_0[\text{ArO}^\ominus]}; \quad (20)$$

$$\text{mit } \epsilon_D[A]_0 = E_\infty \quad (21) \quad \text{und } \epsilon_A[A]_0 = E_0 \quad (22)$$

ergibt sich

$$k_{\text{exp}} = \left(\frac{dE}{dt}\right)_0 \frac{1}{(E_\infty - E_0)[\text{ArO}^\ominus]}. \quad (23)$$

Tabelle 4. *Daten zur Kinetik der Bildung des Disazofarbstoffes 3*

$T = 15^\circ$, $I = 0,01$, $[\text{ArO}^\ominus] = 9,70 \cdot 10^{-6}\text{M}$

$10^7[A]_0$ tot (M)	E_∞	E_0	$E_\infty - E_0$	$(dE/dt)_0$ 10^4	k_{exp} (l/Mol s)	$10^7[A]_0$ tot (M)	$[A]_0/[A]_0$ tot
1960	14,4	2,18	12,22	17,95	15	52,9	0,027
484	3,55	0,62	2,93	12,36	43,5	25,8	0,054
249	1,825	0,34	1,485	11,88	82,5	18,4	0,074
121	0,89	0,182	0,708	9,438	123	12,6	0,104
47,4	0,348	0,080	0,268	5,227	201	7,63	0,161
23,3	0,171	0,044	0,127	4,010	326	5,16	0,221
11,2	0,0825	0,0235	0,059	2,615	457	3,38	0,302
5,79	0,0425	0,0126	0,0299	1,617	558	2,27	0,392
3,60	0,0264	0,0088	0,0176	1,104	647	1,68	0,466

9) Zur Definition der sog. stöchiometrischen Geschwindigkeitskonstanten siehe *Zollinger & Wittwer* [16].

Die Tabellen 4 und 5 enthalten Geschwindigkeitskonstanten zweiter Ordnung der Bildung des Disazofarbstoffes Benzidin \Rightarrow 2-Naphtol-3,6-disulfonsäure, nach Gleichung (23) bei Reaktionsbeginn bestimmt, in Funktion der Diazoniumanfangskonzentration.

Die Anfangskonzentration des Monomeren berechnet sich durch Kombination der Gleichungen (3) und (4) zu

$$[A]_0 = \frac{-1 + \sqrt{1 + 8K_D[A]_{0\text{ tot}}}}{4K_D} \quad (24)$$

Die Werte $[A]_0$ sowie $[A]_0/[A]_{0\text{ tot}}$ finden sich ebenfalls in den Tabellen 4 und 5. Die Extinktionswerte E_∞ und E_0 wurden bei 555 nm gemessen und auf eine Schichtdicke von 1 cm umgerechnet.

Tabelle 5. Daten zur Kinetik der Bildung des Disazofarbstoffes 3

$T = 25^\circ$, $I = 0,01$

$10^7[A]_{0\text{ tot}}$ (M)	E_∞	E_0	$E_\infty - E_0$	$(dE/dt)_0$ 10^5	$[ArO^\ominus]$ 10^7 (M)	k_{exp} (l/Mol s)	$10^7[A]_0$ (M)	$[A]_0/[A]_{0\text{ tot}}$
1820	13,32	2,40	10,92	43,5	11,03	36	73,4	0,040
910	6,66	1,32	5,34	63,9	11,03	108	51,5	0,057
214	1,573	0,280	1,293	309	95,9	249	24,2	0,113
117	0,860	0,208	0,652	27,9	11,03	388	17,5	0,150
63,5	0,465	0,123	0,342	17,3	9,40	538	12,5	0,197
47,5	0,343	0,086	0,257	159	95,1	650	10,7	0,225
22,5	0,168	0,052	0,116	11,41	11,03	892	7,0	0,306
12,7	0,0933	0,0325	0,061	8,15	11,55	1160	4,9	0,386
11,3	0,0830	0,0270	0,051	7,57	11,03	1225	4,48	0,408
11,0	0,0805	0,028	0,053	7,40	11,03	1277	4,55	0,404
5,45	0,040	0,0165	0,024	3,79	11,03	1460	2,34	0,521
3,33	0,0244	0,0096	0,015	2,88	11,03	1760	2,01	0,605

In den Tabellen 6 und 7 sind die scheinbaren Extinktionskoeffizienten des Monoazofarbstoffes nach Gleichung (5) in Funktion der analytischen Konzentration wiedergegeben, die zur Berechnung der Dimerisationskonstanten benützt wurden. Temperatur und Harnstoffkonzentration wurden als Parameter eingeführt.

Tabelle 6. Scheinbare Extinktionskoeffizienten des Monoazofarbstoffes 1 bei:

$T = 15^\circ$, $I = 0,01$

$10^7[A]_{0\text{ tot}}$ (M)	3,60	5,79	11,2	23,3	47,4	121	249	484	1960
$10^{-4} \epsilon_s$	2,444	2,176	2,098	1,888	1,688	1,504	1,365	1,281	1,112

Tabelle 7. Scheinbare Extinktionskoeffizienten des Monoazofarbstoffes 1 bei:

$T = 25^\circ$, $I = 0,01$

$10^7[A]_{0\text{ tot}}$ (M)	3,325	5,45	10,97	11,25	12,7	22,5	22,9	25,2	45,5
$10^{-4} \epsilon_s$	2,896	3,028	2,552	2,400	2,559	2,178	2,270	2,262	2,022
$10^7 A_0$ tot (M)	46,9	47,5	48,7	63,5	105	117	214	239	454
$10^{-4} \epsilon_s$	1,834	1,853	1,951	1,937	1,886	1,718	1,308	1,674	1,509
								1,451	1,319

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] F. Snyckers & H. Zollinger, *Helv.* 53, 1294 (1970).
- [2] S. Koller & H. Zollinger, *Helv.* 53, 78 (1970).
- [3] H. Zollinger, *Helv.* 38, 1597, 1617, 1623 (1955); G. S. Hammond & W. Grundemeier, *J. Amer. chem. Soc.* 77, 2444 (1955); U. Berglund-Larsson & L. Melander, *Ark. Kemi* 10, 549 (1957); H. Zollinger, *Adv. physic. org. Chemistry* 2, 165 (1964).

- [4] *B. Gloor & H. Zollinger*, *Helv.* **54**, 563 (1971).
 [5] *B. Gloor*, Diss. ETH Zürich (1970); a) S. 14, b) S. 64, c) S. 45.
 [6] *J. D. Conant & W. D. Peterson*, *J. Amer. chem. Soc.* **52**, 1220 (1930).
 [7] *G. Scheibe*, *Angew. Chem.* **52**, 631 (1939); *Kolloid-Z.* **82**, 1 (1938); *G. Scheibe, A. Mareis & G. Ecker*, *Naturwissenschaften* **25**, 474 (1937).
 [8] *E. Coates*, *J. Soc. Dyers Colourists* **85**, 355 (1969).
 [9] *S. A. Neale & W. A. Stringfellow*, *J. Soc. Dyers Colourists* **59**, 241 (1943).
 [10] *U. Widmer*, Diss. ETH Zürich, im Druck.
 [11] *K. K. Rohatgi & G. S. Singhal*, *J. physic. Chemistry* **67**, 2844 (1963); *E. Rabinowitch & L. F. Eppstein*, *J. Amer. chem. Soc.* **63**, 69 (1941); *M. Syz*, Diss. ETH Zürich, 1964.
 [12] *H. E. Fierz-David & L. Blangey*, «Grundlegende Operationen der Farbenchemie» S. 187, Springer, Wien 1943.
 [13] *E. Rot, E. V. Hulle et al.* in *Houben-Weyl*, «Methoden der organischen Chemie» Bd. 2, S. 665, Thieme, Stuttgart 1953.
 [14] *B. J. Thamer & A. F. Voigt*, *J. physic. Chemistry* **56**, 225 (1952).
 [15] *E. A. Guggenheim*, *Philos. Mag.* **7**, 538 (1926).
 [16] *H. Zollinger & C. Wittwer*, *Helv.* **35**, 1209 (1952).
 [17] *J. W. Sprauer & J. H. Simons*, *J. Amer. chem. Soc.* **64**, 648 (1948); *W. A. Pearlson & J. H. Simons*, *ibid.* **67**, 352 (1945).

57. Ursachen der Harnstoffkatalyse einer Dis-Azokupplung

23. Mitteilung zur Kenntnis der Azokupplungsreaktion¹⁾

von **B. Gloor** und **H. Zollinger**

Technisch-Chemisches Laboratorium
 Eidgenössische Technische Hochschule, Zürich

(9. I. 71)

Summary. The kinetics of the second step in the formation of a dis-azocompound from 4,4'-bis-diazobiphenyl (bisdiazotized benzidine) with 2-naphthol-3,6-disulfonic acid have been investigated in the presence of various concentrations of urea up to 6,6 M in aqueous buffers. The catalytic action of urea is due to a disaggregation of the diazonium ion aggregates, a base catalysis and a dielectric medium effect.

1. *Einleitung.* Zur Herstellung gewisser Polyazofarbstoffe werden Zusätze verwendet, deren katalytische Wirksamkeit mit dem für Monoazokupplungen allgemein gültigen S_E2 -Mechanismus nicht ohne weiteres erklärt werden kann. So kamen als Ersatz für die Pyridinbasen [2] bei der Darstellung sekundärer Trisazofarbstoffe mit 1-Amino-2-alkoxynaphthalin-6-sulfonsäure als zweitletzter und 2-Amino-5-naphthol-7-sulfonsäure als letzter Komponente Aceton, Monoglykoläther oder Dioxan, z. T. zusammen mit wässrigem Ammoniak, zum Einsatz [3]. Später fanden auch Formamid und Acetamid sowie deren N-Alkylderivate [4] sowie Salze aromatischer Sulfonsäuren wie Xylolsulfonsäure, Mono- und Disulfonsäuren des Naphthalins [5] und schliesslich Harnstoff Verwendung [6].

Sowohl Pyridin [7] wie auch niedrige Carbonsäureamide und deren N-Alkylderivate [8] erhöhen die Löslichkeit verschiedener Farbstoffe in Wasser unter Abbau von Assoziaten. Ähnliche Resultate wurden mit Harnstoff erhalten [9], dessen Fähig-

¹⁾ 22. Mitteilung: *Gloor & Zollinger* [1].