

- [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].

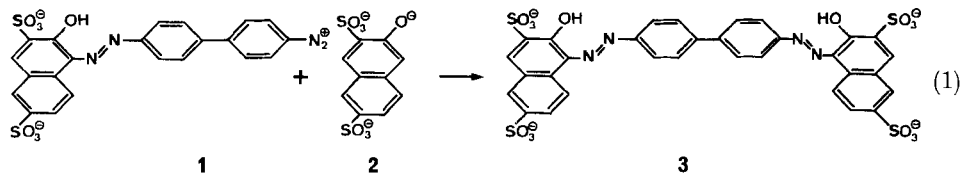
Sowohl Pyridin [7] wie auch niedrige Carbonsäureamide und deren N-Alkylderivate [8] erhöhen die Löslichkeit verschiedener Farbstoffe in Wasser unter Abbau von Assoziaten. Ähnliche Resultate wurden mit Harnstoff erhalten [9], dessen Fälig-

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

keit insbesondere zum Abbau hydrophober Wechselwirkungen [10] aus Untersuchungen an Eiweisskörpern [11] und Farbstoffen bekannt ist [12].

In der vorangehenden Mitteilung [1] konnten wir zeigen, dass die scheinbar abnormale Kinetik der Zweitkupplung bisdiazotierten Benzidins mit 2-Naphtol-3,6-disulfonsäure auf der Assoziation der Diazokomponente beruht. Im folgenden untersuchen wir die Ursachen der Beschleunigung dieser Disazokupplung durch Harnstoff.

2. *Der Einfluss von Harnstoff auf die Dis-Azokupplung.* Die Bildungsgeschwindigkeit des Disazofarbstoffes nach Schema (1) wird durch Zusatz von Harnstoff erhöht (Fig. 1).



Die Geschwindigkeitskonstanten zweiter Ordnung beziehen sich nach Gleichung (2) auf die Konzentration von Diazonium- und Naphtolat-Ion, wobei die Assoziation der Diazokomponente unberücksichtigt ist. Sie stellen Mittelwerte über zwei bis drei Halbwertszeiten dar.

$$d[\text{D}]/dt = k[\text{A}][\text{C}] \quad (2)$$

D = Disazofarbstoff **3**; A = Diazoniumion **1**; C = Kupplungskomponente **2** als Naphtolat.

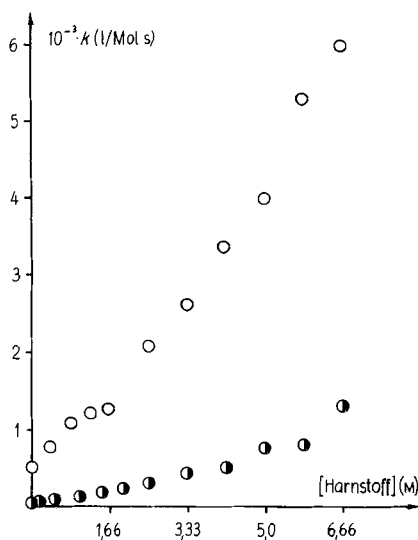


Fig. 1. Geschwindigkeitskonstanten zweiter Ordnung in Funktion der Harnstoffkonzentration bei 10° (●) mit $[\text{A}]_0 \text{ tot} = 1,2 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ und bei 25° (○) mit $[\text{A}]_0 \text{ tot} = 10^{-5} \text{ M}$

3. *Der Einfluss von Harnstoff auf die Dimerisationskonstante des Diazoniumions 1; Berücksichtigung der Dimerisation bei der Kinetik.* Nach Fig. 1 ist der Effekt von Harnstoff auf die Reaktionsgeschwindigkeit bei 25° nur noch halb so gross wie bei 10°

Da sich zudem das Absorptionsspektrum des Diazoniumions **1** bei Zusatz von Harnstoff (Fig. 2) praktisch in gleicher Weise ändert wie bei Verdünnung [1], lag es nahe, den Einfluss von Harnstoff auf die Dimerisation der Diazokomponente zu untersuchen.

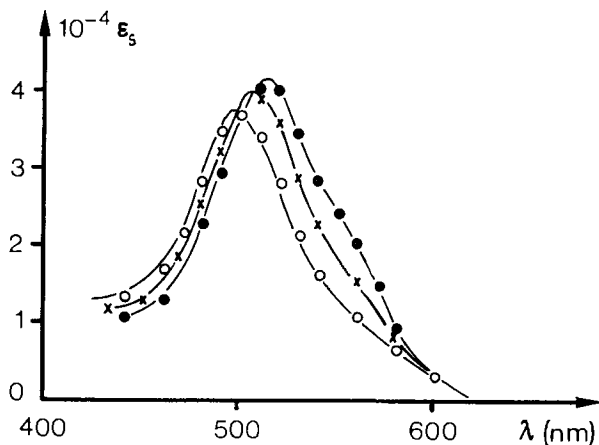


Fig. 2. Absorptionsspektrum von **1** in Funktion des Harnstoffgehaltes

○—○ = 0, x—x = 3,33, ●—● = 6,66M; pH ca. 7, $I = 0,01$, $T = 25^\circ$, Farbstoffkonzentration je ca. $2 \cdot 10^{-4}$ M

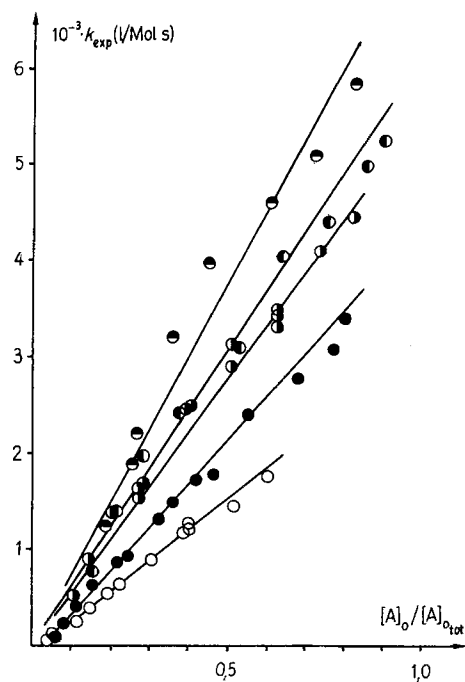


Fig. 3. Experimentelle Geschwindigkeitskonstanten zweiter Ordnung in Funktion des Verhältnisses von Monomeranfängskonzentration zu analytischer Anfängskonzentration der Diazokomponente

Harnstoffkonzentration: ○ = 0, ● = 1,66, ◐ = 3,33, ◑ = 5,0 und ◒ = 6,66 M

Wir bestimmten die Dimerisationskonstante wie beschrieben [1] bei verschiedenen Harnstoffkonzentrationen (Tab. 1). Harnstoff verschiebt das Gleichgewicht nach der Seite der Monomeren hin. Der Logarithmus der Gleichgewichtskonstanten nimmt mit steigender Harnstoffkonzentration linear ab.

Tabelle 1. *Dimerisationskonstanten des Diazoniumions 1 in Funktion der Harnstoffkonzentration bei 25° und der Ionenstärke I = 0,01*

	Molenbrüche als Konzentrationsmass				
[Harnstoff] (M)	0	1,66	3,33	5,00	6,66
$10^{-7} K_{(x)D}$	9,12	4,17	2,29	1,05	0,66
$-pK_{(x)D}$	7,96	7,62	7,36	7,02	6,82

Wie bei der Reaktion ohne Harnstoff [1] wurden für die verschiedenen Harnstoffkonzentrationen Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten in Funktion der Anfangskonzentration des Diazoniumions **1** bestimmt (Gleichung (3)) und gegen den Quotienten $[A]_0/[A]_{0\text{ tot}}$ aufgetragen (Fig. 3).

$$(d[D]/dt)_0 = k_{\text{exp}}[A]_{0\text{ tot}} \quad (3)$$

Durch lineare Regression wurden die Geschwindigkeitskonstanten je erster Ordnung bezüglich der monomeren Diazokomponente und der Kupplungskomponente als Naphtolat-Ion erhalten (Tab. 2).

Tabelle 2. *Geschwindigkeitskonstanten je erster Ordnung bezüglich des Naphtolats und der monomeren Diazokomponente bei 25°*

[Harnstoff] (M)	0	1,66	3,33	5,00	6,66
k (l/Mol s)	3140	4110	5450	5900	7320

Die katalytische Wirkung des Harnstoffs beruht also vor allem, aber nicht ausschliesslich, auf der Verschiebung des Assoziationsgleichgewichtes der Diazokomponente auf die Seite der Monomeren.

3. *Diskussion der Wirkung von Harnstoff auf die Reaktionsgeschwindigkeit der monomeren Diazokomponente.* Um abzuklären, ob Harnstoff die Reaktion als Base katalysiert, bestimmten wir den Isotopeneffekt der Kupplung mit 1-Deuterio-2-naphtol-3,6-disulfonsäure bei verschiedenen Harnstoffkonzentrationen.

Das Auftreten eines Isotopeneffektes sowie dessen nichtlineare Abnahme bei steigender Harnstoffkonzentration steht im Rahmen des S_E2 -Mechanismus im Einklang mit einer Basenkatalyse durch Harnstoff.

Tabelle 3. *Isotopeneffekte k_H/k_D der Kupplung zum Disazofarbstoff bei 25°*

[Harnstoff] (M)	0	0,83	1,66	3,33	5,00	6,66
k_H/k_D	1,55	1,39	1,23	1,05	0,99	1,02

Ist bei einer S_E2 -Reaktion der gemessene Gesamtisotopeneffekt wesentlich kleiner als der isolierte Isotopeneffekt k_{2H}/k_{2D} , so lässt sich die maximal mögliche Basenkatalyse wie folgt abschätzen: Man vernachlässigt im Ausdruck für die komplexe

Reaktionsgeschwindigkeitskonstante (4) die möglichen sekundären Isotopeneffekte $k_{1\text{H}}/k_{1\text{D}}$ und $k_{-1\text{H}}/k_{-1\text{D}}$ und führt für den isolierten Isotopeneffekt den von *Zollinger* [13] für die Kupplung von diazotiertem *p*-Chloranilin mit 2-Naphtol-6,8-disulfonsäure gefundenen Wert $k_{2\text{H}}/k_{2\text{D}} = 6,6$ ein²⁾.

$$k = \frac{k_1 \cdot [\text{B}] k_2/k_{-1}}{1 + [\text{B}] k_2/k_{-1}} \quad (4)$$

Vorerst bestimmen wir den Koeffizienten $[\text{B}] k_{2\text{H}}/k_{-1\text{H}} = x$ für unsere Reaktion. Aus Gleichung (4) erhält man für die Reaktion des undeutierten Naphtols

$$k_{\text{H}} = k_1 x / (1 + x) \quad (5)$$

und für die deuterierte Verbindung

$$k_{\text{D}} = \frac{k_1 \cdot x/6,6}{1 + x/6,6} \quad (6)$$

Unter Berücksichtigung des experimentellen Gesamtisotopeneffektes erhält man aus den Gleichungen (5) und (6) den Koeffizienten x in Funktion der Harnstoffkonzentration. Durch Einsetzen von x in Gleichung (5) lässt sich die Geschwindigkeitskonstante des Anlagerungsschrittes k_1 als Funktion der Gesamtgeschwindigkeitskonstante berechnen:

$$k_1 = ak \quad (7)$$

Der Faktor a ist mithin ein Mass für die Katalysierbarkeit der Reaktion durch Basen, die in unserem Falle sehr gering ist. Die nach Gleichung (7) berechnete Konstante k_1 nimmt mit steigendem Harnstoffgehalt zu (Tabelle 4), d. h., Harnstoff beschleunigt auch die Bildung des σ -Komplexes.

Tabelle 4. *Geschwindigkeitskonstante der σ -Komplexbildung in Funktion der Harnstoffkonzentration bei 25°*

[Harnstoff] (M)	0	0,83	1,66	3,33	5,00	6,66
x	9,18	13,4	23,4	111	–	–
a	1,107	1,075	1,043	1,009	~1	~1
k_1 (l/Mol s)	3480	–	4290	5500	5900	7320

Dies dürfte auf einem Mediumseffekt beruhen. Wie im folgenden gezeigt, lässt sich für diese Reaktion mit Hilfe des klassischen elektrostatischen Modells mit der Kontinuums-Dielektrizitätskonstanten, die sich von der *Born*'schen Gleichung für die elektrostatische freie Energie eines Ions ableitet, zeigen, dass die Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten k_1 erstaunlich gut mit einem (unspezifischen) Dielektrikumseffekt gedeutet werden kann.

Dieses Resultat ist *heute* deshalb erstaunlich, weil in den letzten 10–15 Jahren derart viele experimentell gefundene Abweichungen von den quantitativen Ansätzen,

²⁾ Da nach den bisherigen Kenntnissen über Isotopeneffekte bei elektrophilen aromatischen Substitutionen, die basenkatalysiert sind, der Wert von $k_{2\text{H}}/k_{2\text{D}}$ in erheblichen Grenzen variieren kann, haben wir geprüft, wie ein tieferer Wert für den Isotopeneffekt ($k_{2\text{H}}/k_{2\text{D}} = 3$) die im folgenden gemachten Schlüsse beeinflusst. Obschon dadurch numerisch a und k_1 (Tab. 4) verändert werden, ergeben sich jedoch die gleichen grundsätzlichen Resultate.

die man früher für den Zusammenhang der Reaktionsgeschwindigkeit mit der Makrodielektrizitätskonstanten entwickelte, gefunden worden sind. Wir vermuten auf Grund eigener Arbeiten [14] und Untersuchungen von *Ritchie & Wright* [15] über Lösungsmittelleffekte, dass Reaktionen von Diazoniumionen durch eine besondere Eigenschaft ausgezeichnet sind: Es handelt sich um unspezifisch solvatisierte Kationen in dem Sinne, dass bei Reaktionen im Übergangszustand keine oder nur eine unbedeutende Reorganisation der Solvathülle eintritt. Die auf Grund des klassischen Modells vorausgesagten Dielektrikumseffekte treten deshalb verhältnismässig ungestört auf.

Auf Grund dieser Voraussetzungen sollte die Bildung des σ -Komplexes, eine Reaktion zweier Ionen der resultierenden Gesamtladung $\varepsilon = -1$ bzw. $\varepsilon = -3$, nach der *Christiansen-Scatchard*-Gleichung (8) durch Erhöhung der Dielektrizitätskonstanten beschleunigt werden.

$$\ln k = \ln k_0 - \frac{N Z_A Z_B \varepsilon^2}{DRT r^*} \quad (8)$$

Dabei bedeuten:

- k = beobachtete Reaktionsgeschwindigkeitskonstante
- k_0 = Geschwindigkeitskonstante in einem Medium mit unendlicher Dielektrizitätskonstante
- N = *Avogadro*'sche Zahl
- Z_A, Z_B = Ladungszahlen der reagierenden Ionen
- ε = elektrische Elementarladung
- R = universelle Gaskonstante
- T = absolute Temperatur
- r^* = Abstand der Ionen im Übergangszustand

Wir können annehmen, dass in unseren Elektrolytlösungen, deren Dielektrizitätskonstanten nur wenig von derjenigen reinen Wassers abweichen [16], unabhängig vom pH [17] die von *Albright* [18] angegebene Beziehung (9) gilt.

$$D = 78,5 + 2,66 U \quad (9)$$

D = Dielektrizitätskonstante

U = Harnstoffkonzentration (M)

Trägt man $\log k_1$ gegen die reziproke Dielektrizitätskonstante auf, so erhält man eine Gerade (Fig. 4). Aus der Steigung ergibt sich $r^* = 4,77 \text{ \AA}$. Dieser Wert scheint vertretbar, da er sich in unserer Reaktion auf den Abstand der Ladungsschwerpunkte der reagierenden Ionen bezieht.

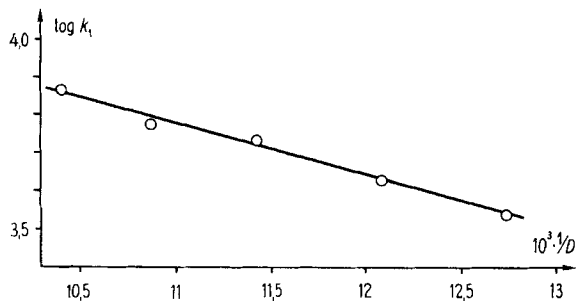


Fig. 4 Logarithmen der Geschwindigkeitskonstanten der σ -Komplexbildung in Funktion der reziproken Dielektrizitätskonstante bei 25°

Die Beschleunigung der Azokupplungsreaktion (1) durch Harnstoff ist deshalb auf drei Ursachen zurückzuführen, nämlich auf die Verschiebung des Assoziationsgleichgewichtes der Diazokomponente zugunsten der reaktiven monomeren Form, auf eine Basenkatalyse der 2. Stufe und auf einen dielektrischen Mediumseffekt bei der 1. Stufe.

Die Anregung zu dieser Untersuchung verdanken wir Herrn Dr. *W. Wehrli* (*SANDOZ AG.*), der uns auch Erfahrungen der Firma *SANDOZ AG.* mit der Harnstoffkatalyse freundlicherweise mitteilte.

Experimenteller Teil

1. Reagentien. 2-Naphtol-3,6-disulfonsäure und Benzidin wie früher beschrieben [1]. 1-D-2-Naphtol-3,6-disulfonsaures Natrium (1-D-R-Salz): Wir arbeiteten analog zur Deuterierung von 2-Naphtol-6,8-disulfonsaurem Natrium (G-Salz) [19]. 1960 mg R-Salz wurden mit 100 mg NaOH in 15 ml D₂O gelöst. Nach 24 h Stehen unter Stickstoff bei 60° wurde die Lösung mit 2,5 ml 1*N* HCl neutralisiert und im Vakuum bei 30° abgedampft. Ein gleicher Ansatz wurde in Wasser ausgeführt, um bei den Messungen der Isotopeneffekte gleichwertige Präparate einsetzen zu können. Das scheinbare Molekulargewicht berechnete sich für R-Salz zu $m' = 447$, für 1-D-R-Salz zu $m' = 442$. Im NMR-Spektrum von R-Salz in D₂O erscheint das Proton in 1-Stellung als Singlett bei 7,39 ppm. Dieses Signal fehlte im Spektrum unseres deuterierten Produktes.

Da R-Salz sehr leicht elektrophil substituiert wird, prüften wir, ob unter den Bedingungen unserer Kupplungsreaktionen (pH ca. 4,5 resp. 7,7, $T = 25^\circ$) Deuterium gegen Protium ausgetauscht wird. Wir lösten deuteriertes R-Salz in den entsprechenden Pufferlösungen, liessen bei 25° eine Stunde stehen (maximale Reaktionszeit bei den kinetischen Messungen) und dampften bei 25° im Vakuum ab. In den NMR-Spektren des Rückstandes fehlte das dem Proton in 1-Stellung zugewiesene Singlett. Ein Austausch des Deuteriums während der Kupplungsreaktion und die daraus resultierende Verfälschung des gemessenen Isotopeneffektes kann deshalb ausgeschlossen werden.

Harnstoff: Das Handelsprodukt (Firma *Siegfried*), Smp. 132–133°, wurde ohne weitere Reinigung verwendet.

Tabelle 5. *pK-Werte der OH-Gruppe von 2-Naphtol-3,6-disulfonsäure als Funktion der Harnstoffkonzentration*

[Harnstoff] (M)	1,66	3,33	5,00	6,66
p <i>K</i> (10°)	9,92	9,94	10,04	10,13
p <i>K</i> (25°)	9,71	9,77	9,88	9,95

Tabelle 6. *Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten (nach integriertem Zeitgesetz) in Funktion der Harnstoffkonzentration*

[Harnstoff] (M)	<i>k</i> (10°) (l/Mol s)	<i>k</i> (25°) (l/Mol s)	[Harnstoff] (M)	<i>k</i> (10°) (l/Mol s)	<i>k</i> (25°) (l/Mol s)
0,0	48	502	1,66		1280
0,166	55		2,00	243	
0,417		793	2,50	314	2100
0,500	92		3,33	415	2610
0,833		1100	4,17	496	3390
1,00	137		5,00	739	4000
1,25		1210	5,83	800	5300
1,50	173		6,66	1300	5990

3. *pK-Werte der 2-Naphthol-3,6-disulfonsäure in Funktion der Harnstoffkonzentration.* Die Werte der Tabelle 5 wurden wie früher bestimmt [1]. Für die Auswertung der kinetischen Messungen wurden durch lineare Regression (*pK* als Funktion von Harnstoff) erhaltene *pK*-Werte verwendet.

3. *Kinetische Messungen.* Die Messungen und Auswertungen nach dem integrierten und differentiellen Zeitgesetz wurden wie beschrieben ausgeführt [1].

Die Tabellen 7–11 enthalten die wie früher [1] bei Beginn der Reaktion bestimmten experimentellen Geschwindigkeitskonstanten zweiter Ordnung der Bildung des Disazofarbstoffes in Funktion der Diazoniumanfangskonzentration sowie die Verhältnisse der Monomer- zur totalen Diazoniumanfangskonzentration (*E* = Extinktionen).

Tabellen 7–11: Daten zur Kinetik der Bildung des Farbstoffes 3

Tabelle 7. $T = 25^\circ$, $I = 0,01$, ohne Harnstoff-Zusatz

$10^7[A]_0 \text{ tot}$ (M)	E_∞	E_0	$E_\infty - E_0$	$10^5(dE/dt)_0$	$10^7[ArO^\ominus]$ (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

Tabelle 8. $T = 25^\circ$, $[Harnstoff] = 1,66 \text{ M}$, $[ArO^\ominus] = 1,004 \cdot 10^{-6} \text{ M}$

$10^7[A]_0 \text{ tot}$ (M)	E_∞	E_0	$E_\infty - E_0$	$10^5(dE/dt)_0$	k_{exp} (l/Mol s)	$10^7[A]_0$ (M)	$[A]_0/[A]_0 \text{ tot}$
1908	14,0	2,88	11,12	100	89,5	110,2	0,058
954	7,0	1,57	5,43	122,7	225	77,0	0,081
477	3,5	0,83	2,67	109,8	410	53,5	0,112
238	1,75	0,465	1,285	81	628	36,9	0,155
113	0,826	0,240	0,586	51	867	24,4	0,217
84,6	0,621	0,204	0,417	39,1	934	20,8	0,245
43,7	0,321	0,109	0,212	28	1320	14,1	0,323
32,8	0,241	0,089	0,152	22,6	1480	11,9	0,363
21,1	0,155	0,059	0,096	16,6	1730	9,03	0,428
16,8	0,123	0,0475	0,0755	13,54	1790	7,8	0,464
9,81	0,072	0,0323	0,0397	9,59	2390	5,44	0,554
4,56	0,0335	0,0158	0,0177	4,493	2780	3,12	0,684
2,52	0,0185	0,0098	0,0088	2,699	3070	1,95	0,776
2,0	0,0148	0,0085	0,0063	2,014	3210	1,61	0,807

Tabelle 9. $T = 25^\circ$, [Harnstoff] = 3,33 M, $[\text{ArO}^\ominus] = 9,08 \cdot 10^{-7}$ M

$10^7[\text{A}]_0 \text{ tot}$ (M)	E_∞	E_0	$E_\infty - E_0$	$10^5(dE/dt)_0$	k_{exp} (l/Mol s)	$10^7[\text{A}]_0$ (M)	$[\text{A}]_0/[\text{A}]_0 \text{ tot}$
1920	14,1	3,31	10,79	157,7	161	147,6	0,077
954	7,0	1,86	5,14	242	510	102,3	0,107
483	3,54	0,95	2,59	217	905	71,3	0,147
240	1,76	0,55	1,21	151	1380	48,5	0,202
116	0,85	0,304	0,546	81,1	1640	32,1	0,277
115	0,841	0,294	0,553	77,04	1540	32	0,277
111	0,813	0,298	0,515	79,1	1700	31,3	0,282
46,3	0,340	0,138	0,202	45	2450	18,5	0,399
45,2	0,332	0,138	0,194	43,7	2480	18,2	0,403
23,3	0,170	0,0765	0,0935	24,65	2910	11,8	0,510
22,8	0,167	0,0775	0,0895	25,6	3150	11,7	0,513
11,5	0,0845	0,0403	0,0442	13,87	3450	7,24	0,630
11,3	0,0825	0,0395	0,043	13,6	3480	7,12	0,633
11,2	0,082	0,039	0,043	12,96	3320	7,10	0,634
5,76	0,0423	0,0231	0,0192	7,18	4120	4,27	0,724
3,11	0,0228	0,0131	0,0097	3,93	4460	2,57	0,827

 Tabelle 10. $T = 25^\circ$, [Harnstoff] = 5,0 M, $[\text{ArO}^\ominus] = 8,355 \cdot 10^{-7}$ M

$10^7[\text{A}]_0 \text{ tot}$ (M)	E_∞	E_0	$E_\infty - E_0$	$10^5(dE/dt)_0$	k_{exp} (l/Mol s)	$10^7[\text{A}]_0$ (M)	$[\text{A}]_0/[\text{A}]_0 \text{ tot}$
1920	14,1	3,70	10,40	258	297	214	0,116
963	7,07	2,20	4,87	320	786	148	0,154
476	3,49	1,08	2,41	279	1380	100,5	0,211
234	1,72	0,61	1,11	183,5	1975	67,1	0,286
113,6	0,834	0,358	0,476	96,7	2430	43,4	0,382
43,5	0,319	0,142	0,177	45,9	3100	23,3	0,536
22,5	0,165	0,086	0,079	26,8	4060	14,6	0,648
10,7	0,0785	0,0425	0,036	13,26	4410	8,2	0,766
4,88	0,0358	0,022	0,0138	5,76	5000	4,22	0,864
2,94	0,0216	0,0138	0,0078	3,44	5270	2,67	0,910

 Tabelle 11. $T = 25^\circ$, [Harnstoff] = 6,66 M, $[\text{ArO}^\ominus] = 7,97 \cdot 10^{-7}$ M

$10^7[\text{A}]_0 \text{ tot}$ (M)	E_∞	E_0	$E_\infty - E_0$	$10^5(dE/dt)_0$	k_{exp} (l/Mol s)	$10^7[\text{A}]_0$ (M)	$[\text{A}]_0/[\text{A}]_0 \text{ tot}$
1920	14,1	4,13	9,97	278	350	265,9	0,138
951	6,98	2,27	4,71	466	1250	181,4	0,191
485	3,56	1,22	2,34	353	1890	124,2	0,256
459	3,37	1,23	2,14	376	2200	120,3	0,262
237	1,74	0,66	1,08	287	3210	84,8	0,358
112	0,819	0,363	0,453	143	3970	50,9	0,456
43,5	0,319	0,163	0,156	57,3	4610	26,75	0,615
21,5	0,158	0,0855	0,0725	29,5	5100	15,74	0,731
10,1	0,0743	0,0445	0,0298	13,95	5870	8,45	0,835

In den Tabellen 12–15 sind die scheinbaren Extinktionskoeffizienten des Diazoniumions **1** in Funktion seiner analytischen Konzentration wiedergegeben, die zur Berechnung der Dimerisationskonstante benützt wurden. Die Harnstoffkonzentration wurde als Parameter eingeführt.

Tabellen 12–15: *Scheinbare Extinktionskoeffizienten des Diazoniumions 1*Tabelle 12. $T = 25^\circ$, $[\text{Harnstoff}] = 1,66\text{M}$

$10^7[\text{A}]_0 \text{ tot}$ (M)	$10^{-4} \epsilon_s$	$10^7[\text{A}]_0 \text{ tot}$ (M)	$10^{-4} \epsilon_s$
2,0	4,250	81,9	2,381
2,52	3,869	84,6	2,411
3,88	3,557	90,6	2,428
4,56	3,465	112,5	2,133
7,83	3,384	116	2,052
9,81	3,293	213	1,981
16,8	2,827	238	1,954
21,1	2,796	248	1,762
32,8	2,713	264	1,811
36,4	2,885	477	1,740
43,7	2,494	954	1,646
46,6	2,382	1908	1,509
67,7	2,378		

Tabelle 13. $T = 25^\circ$, $[\text{Harnstoff}] = 3,33\text{M}$

$10^7[\text{A}]_0 \text{ tot}$ (M)	3,11	5,76	11,20	11,25	11,50	22,75	23,20	45,2
$10^{-4} \epsilon_s$	4,212	4,010	3,482	3,511	3,504	3,407	3,297	3,053
$10^7[\text{A}]_0 \text{ tot}$ (M)	46,3	110,8	115,3	115,8	240	483	954	1920
$10^{-4} \epsilon_s$	2,981	2,690	2,550	2,625	2,292	1,967	1,950	1,724

Tabelle 14. $T = 25^\circ$, $[\text{Harnstoff}] = 5,0\text{M}$

$10^7[\text{A}]_0 \text{ tot}$ (M)	$10^{-4} \epsilon_s$	$10^7[\text{A}]_0 \text{ tot}$ (M)	$10^{-4} \epsilon_s$
2,94	4,694	45,2	3,540
4,88	4,508	112,4	3,043
10,4	4,183	113,6	3,151
10,7	3,972	234,3	2,604
21,8	3,670	476	2,269
22,5	3,882	963	2,285
43,5	3,264	1920	1,927

Tabelle 15. $T = 25^\circ$, $[\text{Harnstoff}] = 6,66\text{M}$

$10^7[\text{A}]_0 \text{ tot}$ (M)	10,12	21,53	43,5	111,6	237	459	485	951	1920
$10^{-4} \epsilon_s$	4,397	3,971	3,747	3,253	2,785	2,680	2,516	2,387	2,151

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] *B. Gloor & H. Zollinger*, *Helv.* 54, 553 (1971).
- [2] *I. G. Farbenindustrie*, D.R.P. 450 988 (1924); D.R.P. 453 133 (1924); D.R.P. 476 080 (1926); D.R.P. 478 045 (1924).
- [3] *I. C. I.*, E.P. 374 498 (1931).
- [4] *Farbenfabriken Bayer*, D.P. 818 222 (1951); D.P. 832 786 (1952).
- [5] *Vychodoceske chemiké zavody, narodni podnik*, S.P. 302 542 (1954).

- [6] *Sandoz AG.*, S.P. 455 083 (1966); *V. Chmátal & Z. J. Allan*, Coll. czechosl. chem. Commun. **30**, 1205 (1965).
- [7] *S. M. Neale & W. A. Stringfellow*, J. Soc. Dyers Colourists **59**, 241 (1943).
- [8] *J. A. Rupley*, J. physic. Chemistry **68**, 2002 (1964); *D. Wagner*, Textil-Praxis **1969**, 310, 383.
- [9] *W. Brunning & A. Holtzer*, J. Amer. chem. Soc. **82**, 4865 (1961); *M. J. Schick*, J. physic. Chemistry **68**, 3585 (1964).
- [10] *M. Abu-Hamdiyyah*, J. physic. Chemistry **69**, 2720 (1965); *G. Némethy*, Angew. Chem. **79**, 260 (1967).
- [11] *I. M. Klotz & V. H. Stryker*, J. Amer. chem. Soc. **82**, 5196 (1960); *G. C. Kreshek & L. Benjamin*, J. physic. Chemistry **68**, 2476 (1964).
- [12] *A. Katayama, I. Matsuura, K. Konshi & N. Kuroki*, Kolloid-Z. **202**, 157 (1965); *P. Mukerjee & A. K. Ghosh*, J. physic. Chemistry **67**, 193 (1963).
- [13] *H. Zollinger*, Helv. **38**, 1617 (1955).
- [14] *J. R. Penton & H. Zollinger*, Helv. **54**, 573 (1971).
- [15] *C. D. Ritchie & D. J. Wright*, J. Amer. chem. Soc. **93** (1971), im Druck; Vortrag *C. D. Ritchie*, Réunion Annuelle de la Société de Chimie Physique, Paris 1970.
- [16] *T. Gast*, in Landolt-Börnstein, «Zahlenwerte und Funktionen», Bd. II/6, S.742f., Springer, Berlin 1979.
- [17] *W. J. Dunning & W. J. Shutt*, Trans. Farad. Soc. **34**, 169 (1922).
- [18] *P. S. Albright*, J. Amer. chem. Soc. **59**, 2100 (1937).
- [19] *E. J. Koller & H. Zollinger*, Helv. **39**, 1610 (1956).

58. The Rôle of Solvent Participation in Electrophilic Aromatic Substitution: Rates of a Diazo Coupling Reaction in Water and in Aprotic Polar Solvents

24th communication on diazo coupling reactions¹⁾

by **J. R. Penton** and **H. Zollinger**

Technisch-chemisches Laboratorium, Eidgenössische Technische Hochschule Zürich

(13. I. 71)

Summary. The rates of the diazo coupling reaction of 4-toluenediazonium salts with N,N-dimethylaniline in tetramethylene sulfone, acetonitrile, water, and nitromethane at 30 °C are the same within a factor of 5. No significant influence of 'gegenions' (HSO_4^- or BF_4^-) was found. The results are explained by postulating little solvent reorganisation in the transition state. They are discussed comparatively with solvent effects in other electrophilic aromatic substitutions, particularly with regard to the reactions of nitronium salts.

Ten years ago, *Olah et al.* [2] observed that the nitration of aromatic hydrocarbons in tetramethylene sulfone (sulfolane) proceeded at a much faster rate when nitronium salts were used as nitrating agents in place of conventional nitrating agents. Similar results were obtained for other electrophilic aromatic substitutions, e.g. *Friedel-Crafts* reactions.

These results were surprising in view of the fact that *Ingold, Hughes* and their coworkers [3] had demonstrated beyond all doubt that under conventional conditions, e.g. in nitric acid/sulfuric acid mixtures, it is the nitronium ion which attacks the substrate (e.g. benzene). Therefore it seemed that the change to another (more

¹⁾ 23rd communication: *Gloor & Zollinger* [1].