

72. Azidiniumsalze¹⁾

14. Mitteilung [1]

Die Reaktion des 2-Azido-3-äthyl-benzthiazolium-tetrafluorborats mit Sulfit-Ionen: Kinetik der Bildungs-, Isomerisierungs- und Zersetzungsreaktionen des Additionsproduktes

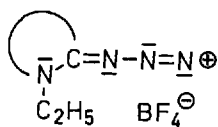
von Bruno Hellrung und Heinz Balli

Institut für Farbenchemie der Universität Basel

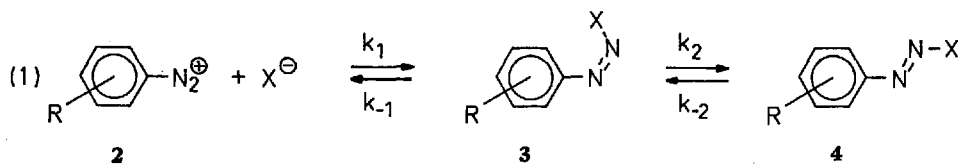
(20. XII. 74)

Zusammenfassung. Die Reaktion des 2-Azido-3-äthyl-benzthiazolium-tetrafluorborats mit Sulfit-Ionen, die Isomerisierung und der Zerfall des Additionsproduktes 3-(3-Äthyl-benzthiazolin-2-yliden)-triazen-1-sulfonsäure wurden untersucht. – UV.-Spektren, Säure-Base-Gleichgewichtskonstanten bzw. Geschwindigkeitskonstanten der Reaktionsprodukte bzw. -schritte in wässriger, gepufferter Lösung bei 25° wurden gemessen.

Wie in vorhergehenden Mitteilungen [2] [3] [4] gezeigt wurde, verhalten sich Azidiniumsalze **1** [5] in ihren Reaktionen mit *weichen* Nucleophilen [6] entsprechend der Grenzformel **1** wie aromatische Diazoniumsalze. Dies gilt auch für Reaktionen mit Sulfit-Ionen.

**1**

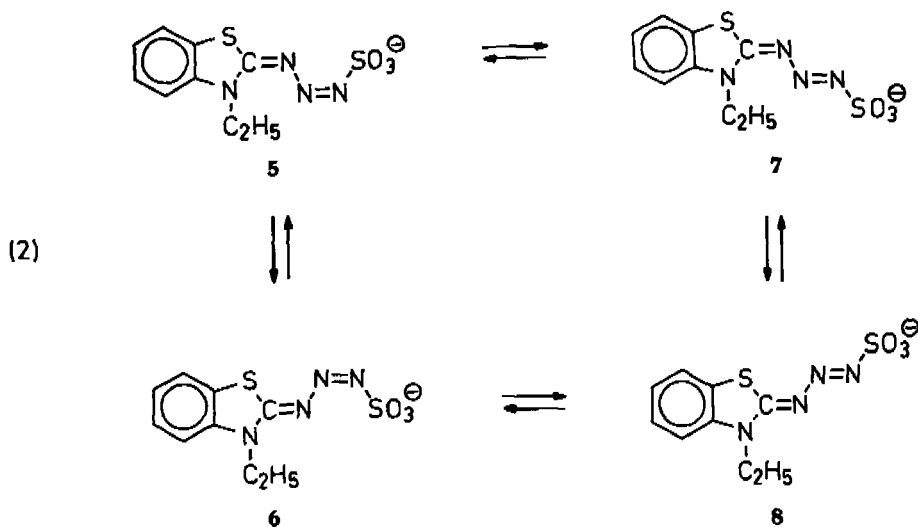
Es ist bekannt, dass aromatische Diazonium-Ionen nach (1) mit dem Nucleophil X^{\ominus} im ersten Reaktionsschritt zu *syn*-Addukten **3** assoziieren, die sich in die *anti*-Addukte **4** umlagern [7–12]. Die Reaktionsschritte sind meist reversibel.



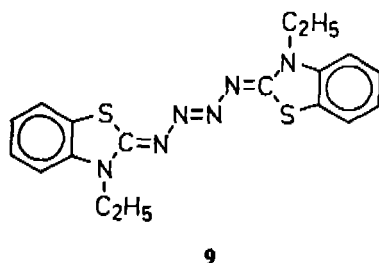
$X^{\ominus} = \text{CN}^{\ominus}$ [12], N_3^{\ominus} [12] [13] [14], OH^{\ominus} [7] [10] [11] [15] [16] [18], OCH_3^{\ominus} [12], Phenyl-S[−] [12], SO_3^{\ominus} [8] [9] [17], Phenyl-SO₂[−] [19]

Als Reaktionsprodukte des Azidiniumsalzes 2-Azido-3-äthyl-benzthiazolium-tetrafluorborat mit Sulfit-Ionen sind vier Isomere zu erwarten: die *syn*-Addukte **5** und **6** und die *anti*-Addukte **7** und **8**.

¹⁾ Siehe Fussnote ¹⁾ in [1].



Betrachtungen an *Dreiding*- und *CPK*-Modellen zeigen **6** und **8** wegen der geringeren sterischen Hinderung durch die Äthyl-Gruppe als wahrscheinlichste Isomeren, ein Postulat, das auch durch die Röntgenstrukturanalyse des (*Z,E,Z*)-1,4-Bis[3-äthylbenzthiazolinylden(2)]-tetrazen **9** gestützt wird [20].



Aufgrund dieser Befunde und stöchiometrischer Messungen²⁾ lässt sich für die untersuchte Reaktion das *Kinetikschema* (3) postulieren.

Wäre bei überschüssiger Sulfitkonzentration $[\text{SO}_3^{2-}]$ die Geschwindigkeit der Assoziation

$$k_A = k_1 \cdot [\text{Sulfit}]_{\text{total}} / (1 + 10^{(pK - \text{pH})})$$

klein gegenüber der Geschwindigkeit der Isomerisation (k_2, k_{-2}), so könnte man die einfachen kinetischen Modelle (4a) bzw. (4b) benutzen. Experimentelle Extinktionszeitkurven (siehe Fig. 1) lassen sich nur schlecht dem Modell der einfachen Folgereaktion (4a) annähern,



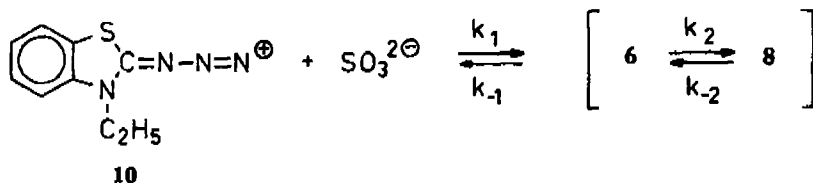
²⁾ Zu der Lösung von 2-Azido-3-äthylbenzthiazolium-tetrafluoroborat in Acetatpuffer wird Natriumsulfitlösung unter gutem Rühren gegeben. Es bildet sich schnell das gelbe Additionsprodukt, das quantitativ in die Produkte 2-Imino-3-äthylbenzthiazolin **11**, Stickstoff und Sulfat-Ionen zerfällt.

dagegen gut dem Modell der reversiblen Folgereaktion (4b) [21]

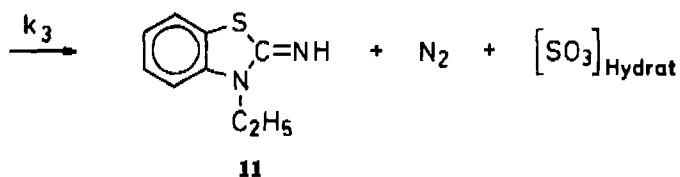


wobei B in (4b) den Gleichgewichtszustand der Isomeren 6/8 bedeutet.

Fig. 2 zeigt die nach diesem Modell bestimmten Geschwindigkeitskonstanten der Assoziation ($k_1 = k_A/[\text{Sulfit}]_{\text{total}}$), der Dissoziation (k_D) und der Zersetzung (k_Z) in Abhängigkeit vom pH-Wert.



(3)



Die gefundene pH-Abhängigkeit der Assoziationsreaktion beweist zusammen mit dem gemessenen *primären Salzeffekt* [22] von -2 und Ergebnissen an aromatischen Diazoniumsalzen [8] den in (3) postulierten Assoziationsschritt des Kations 10 mit dem Sulfit-Ion. Die Zersetzungsreaktion (k_Z) und die Dissoziationsreaktion (k_D) sind, wie Fig. 2 zeigt, säurekatalysiert.

Um das postulierte kinetische Modell (4b) zu sichern, wurde die Lösung des im alkalischen Medium stabilen Zwischenproduktes B schnell mit Puffer (pH 1–4) gemischt. Nach dem kinetischen Modell (4b) und der Fig. 2 erwartet man 75% Produkt 11 und 25% Edukt 10. Experimentell findet sich jedoch *kein* Edukt, dafür in ca. 4% Ausbeute eine stabilere Verbindung B', deren UV.-Spektrum dem der Ausgangsverbindung B fast gleicht. Lässt man die alkalische Lösung von B altern, so nimmt der Anteil an stabilerer Verbindung B' (jeweils nach Zersetzung mit saurem Puffer gemessen) nach dem Zeitgesetz einer Reaktion 1. Ordnung bis zu einem Maximalwert zu, der vor allem vom pH-Wert der Stammlösung bestimmt wird, da parallel zur «Umlagerung» die Zersetzungsreaktion (k_Z) abläuft. Es liegt nahe, dem Primärprodukt B der Assoziationsreaktion die *syn*-Struktur 6 zuzuordnen, dem stabileren Umlagerungsprodukt B' die *anti*-Struktur 8.

Die Abhängigkeit der «Umlagerungsreaktion» von a) dem pH-Wert und b) der Konzentration an Puffersäure (Borsäure) bei pH 9 ist in Fig. 4 gezeigt. Dabei wurde – wie oben beschrieben – zu bestimmten Zeitpunkten eine Probe von der Stammlösung genommen (definierter pH-Wert, Temperatur und Pufferkonzentration), mit Puffer (pH 3–4) versetzt und aus der resultierenden Extinktions-Zeit-Kurve bei Berücksichtigung der parallel laufenden Zersetzung die Umlagerungsgeschwindigkeit ermittelt.

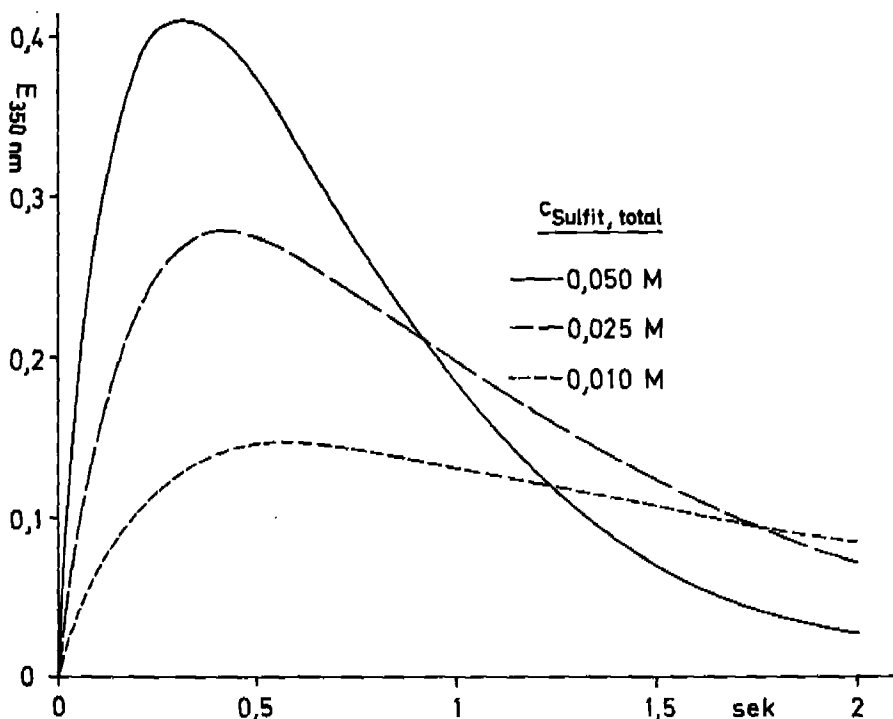


Fig. 1. Extinctions-Zeit-Kurven der Reaktion von 2-Azido-3-äthyl-benzthiazolium-tetrafluoroborat ($c = 6,0 \times 10^{-8}$ mol/l) mit Natriumsulfit in Wasser ($\text{pH } 3,80, \mu = 0,25, 25^\circ$)

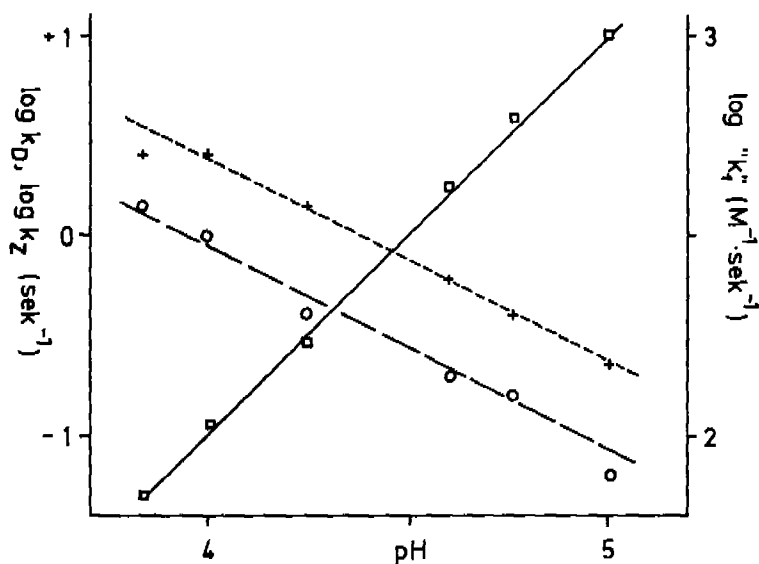


Fig. 2. pH-Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten $k_1 \rightarrow = k_A / [\text{Sulfit}]_{\text{total}}$ (\square), k_D (\circ) und k_Z (\triangle) für die Reaktion von 2-Azido-3-äthyl-benzthiazolium-tetrafluoroborat mit Sulfit-Ionen in Wasser bei 25° und der Ionenstärke $\mu = 0,25$ mol/l nach Modell (4b)

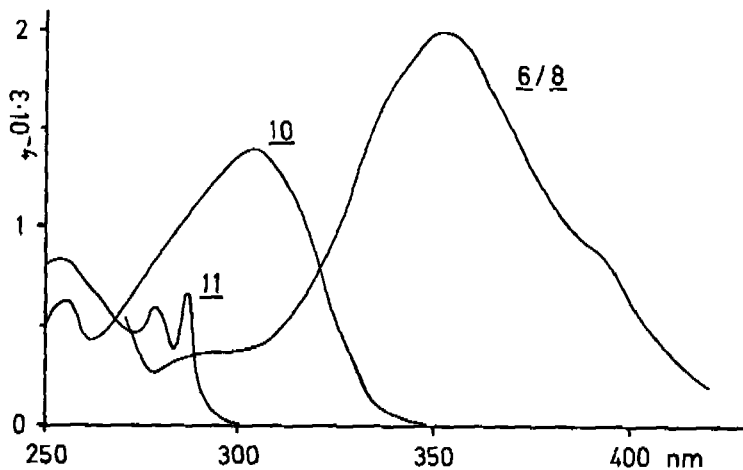


Fig. 3. UV-Spektren des Eduktes 10, der Zwischenprodukte 6/8 und des Produktes 11 in Wasser (pH 4; 25°)

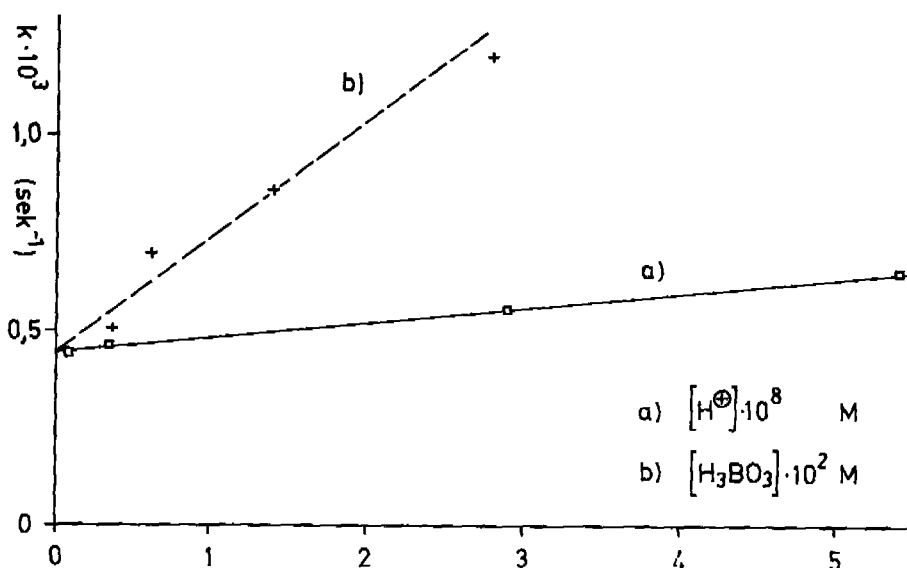
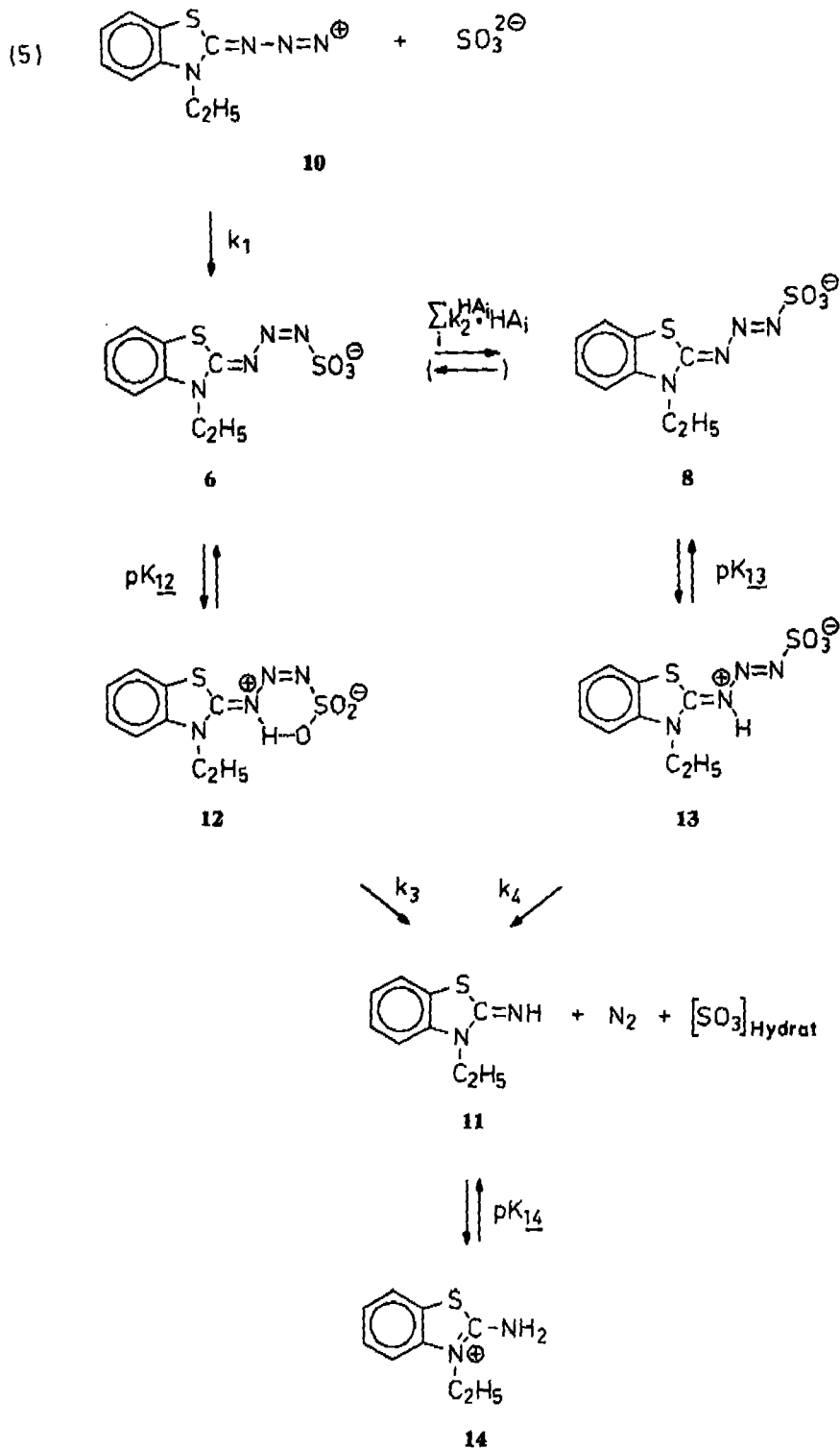


Fig. 4. Geschwindigkeitskonstanten der Umlagerung des syn-Adduktes 6 zum anti-Addukt 8 in Abhängigkeit von a) dem pH-Wert (Sulfit als Puffer, $\mu = 0,008$) und b) der Konzentration an Puffersäure (Borsäure, pH 9, $\mu = 0,10$) in Wasser bei 25°

Fig. 4 zeigt, dass die Umlagerung sowohl durch Hydronium-Ionen als auch durch Puffersäure und Wasser beschleunigt wird. Der Parameter α der Brønstedtschen Katalyse-Beziehung [23] errechnet sich zu $\alpha = 0,50$. Die beobachtete Allgemeine Säure-Katalyse der Umlagerung wird auch an *cis*-Azobenzol gefunden [24].

In der Fig. 5 wird die Geschwindigkeit der Zersetzung von 6 und 8 in Abhängigkeit vom pH-Wert gezeigt. Die Zersetzungsreaktion ist säurekatalysiert (vgl. auch Fig. 2), wird durch Puffersäure aber nicht beschleunigt.



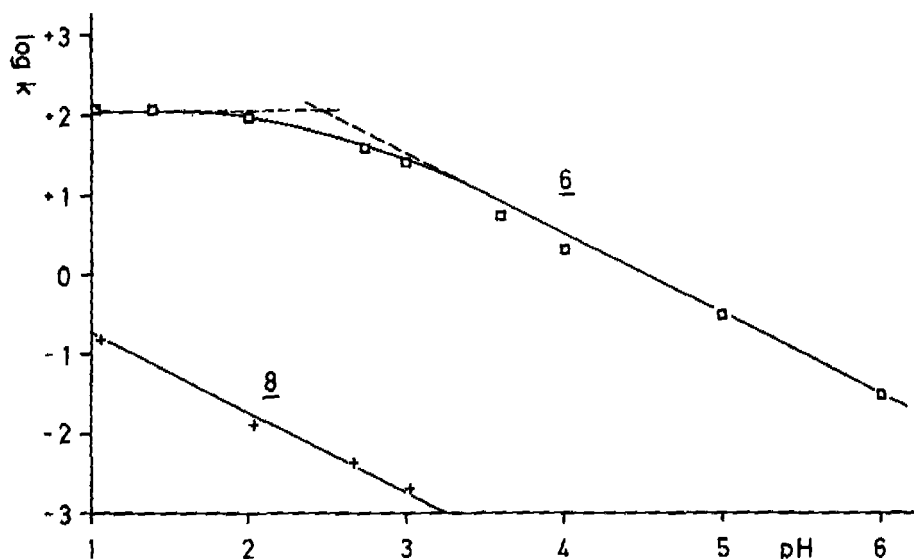


Fig. 5. pH-Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten der Zersetzungsreaktion von **6** und **8** (k in s^{-1} , $\mu = 0,10$, 25°)

Das Diagramm $\log k/pH$ der Fig. 5 weist für das primäre Additionsprodukt **6** eine Biegung bei pH 2,5 auf. Die einfachste Erklärung hierfür wird durch den Teil $\mathbf{6} \rightleftharpoons \mathbf{12} \xrightarrow{-k_2}$ in Schema (5) gegeben: Der extrapolierte Knickpunkt entspricht dann dem pK -Wert von **12** mit $k = k_3 \cdot (1 + 10^{pH - pK_{12}})^{-1}$.

Mischt man eine frischbereitete Lösung von **6** schnell (stopped flow) mit saurem Puffer verschiedener pH-Werte und trägt die sich schnell einstellende optische Dichte E_λ gegen den pH-Wert auf, so ergibt sich die in Fig. 6 dargestellte, für Säure-Base-

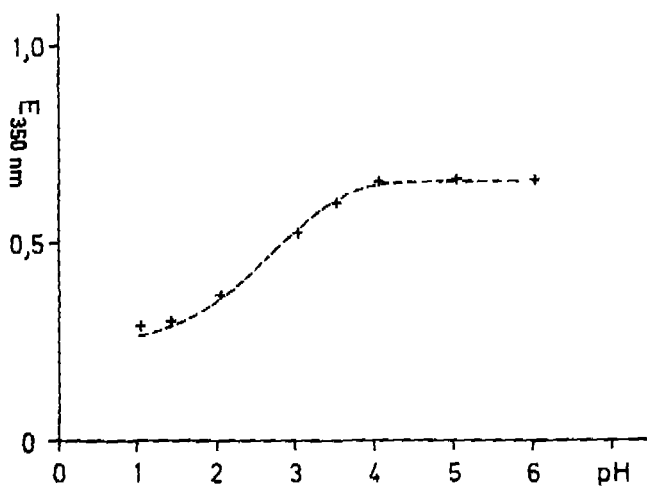
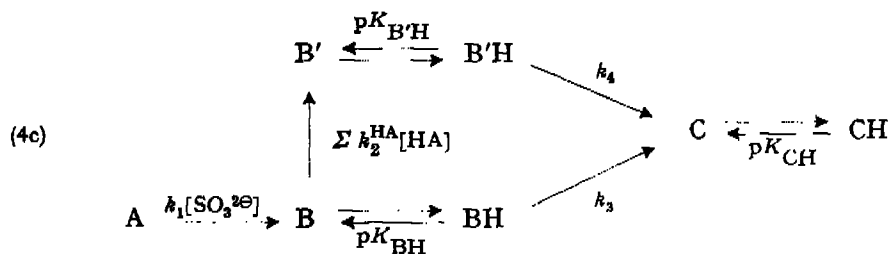


Fig. 6. Optische Dichte E_λ der Lösung von **6** in Abhängigkeit vom pH-Wert ($\lambda = 350 \text{ nm}$, $\mu = 0,10$; 25° , wässrige Lösung)

Gleichgewichte charakteristische S-Kurve mit dem Wendepunkt (pK_{12} -Wert) bei $pH\ 2,6 \pm 0,2$, eine Bestätigung des *Schemas* (5). Nach Fig. 5 ist der pK -Wert für das Umlagerungsprodukt **8** kleiner als 1; Messungen bei Ionenstärken $\mu \geq 1$ (HCl) und Extrapolation auf die Ionenstärke 0,1 ergeben etwa den Wert $pK_{13} \sim 0$.

Der pK -Wert für das Imin-Salz **14** unter gleichen Bedingungen beträgt 8,34 (8,21 für 25° , $\mu = 0$ [25]), der Substituent $-N=N-SO_3^-$ acidifiziert also um 5,84 bzw. 8,34 pH -Einheiten. Der grosse Unterschied der pK -Werte von **12** und **13** kann z. T. durch die angenommene intramolekulare Wasserstoffbrücke in *syn*-Addukt **12** erklärt werden. Die Reaktion des 2-Azido-3-äthyl-benzthiazolium-tetrafluorborats mit Sulfitionen lässt sich zusammenfassend durch das *Schema* (5) beschreiben, dem das *Kinetikschema* (4c) entspricht.



Tabellc. Geschwindigkeits- und Säure-Dissoziationskonstanten für die Reaktion des 2-Azido-3-äthyl-benzthiazoliumtetrafluorborats mit Sulfit-Ionen in wässriger, gepufferter Lösung bei 25° und $\mu = 0,25$ (nach Modell (4c))

k_1	$5,6 \cdot 10^4 \text{ l/mol} \cdot \text{s}$	$E_a = 60,7 \text{ kJ/mol}$	$\log A = 15,4$
$k_2^{H_3O^+} \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]$	$1,6 \cdot 10^9 \cdot 10^{-pH} \text{ s}^{-1}$		
$k_2^{H_2O} \cdot [\text{H}_2\text{O}]$	$4,4 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$		
k_3	$1,2 \cdot 10^8 \text{ s}^{-1}$	$k = k_3 (1 + 10^{pH-pK_{12}})^{-1}$	
k_4	$2-3 \text{ s}^{-1}$	$k = k_4 (1 + 10^{pH-pK_{13}})^{-1}$	
pK_{12}	$2,50 \pm 0,1$		
pK_{13}	ca. 0		
pK_{14}	8,38		
$pK_{SO_3H^+}$	6,74 [26]		

Die experimentellen Extinktions-Zeit-Kurven lassen sich mit den Daten der Tabelle nach *Modell* (4c) gut annähern, womit *Modell* (4b) ausscheidet, da es nicht das gesamte experimentelle Material zu deuten vermag.

Experimenteller Teil

2-Azido-3-äthyl-benzthiazolium-tetrafluorborat wurde nach [5] hergestellt. Natriumsulfid, Kaliumchlorid, Natriumacetat, Essigsäure und Natriumcitrat wurden als analysenreine Produkte der Firma *Merck*, Darmstadt (BRD) verwendet, der Gehalt an Sulfid wurde jodometrisch [27] durch Titration bestimmt.

Zur *pH*-Messung diente ein *pH*-Meter 353 B der Firma *Metrohm* AG, Herisau, mit der Messkette EA 120 X, als Eichpuffer Standardpuffer nach *Bates* [28]. Ausserdem wurden gebrauchsfertige Puffer (*Trisols) der Firma *Merck* verwendet.

Stöchiometrische Messungen. In einem thermostatisierbaren, geschlossenen Reaktionsgefäß mit angeschlossenem Volumeter wurde etwa 1 mmol des Azidiniumsalzes in Acetatpuffer vorgelegt und durch eine Gummimembran die Natriumsulfit-Lösung eingespritzt. Unter Bildung des gelben Zwischenproduktes lief die Reaktion schnell und quantitativ ab. Der Verbrauch an Sulfit wurde durch Differenztitration, das gebildete Sulfat gravimetrisch bestimmt. Der gebildete Stickstoff wurde volumetrisch, das Salz **14** spektrophotometrisch erfasst.

Kinetische Messungen. Die kinetischen Messungen wurden mit der *Aminco-Morrow*-Stopped-Flow-Apparatur durchgeführt. Bei langsamer Reaktion und zur Aufnahme der UV.-Spektrien wurden auch die Spektrophotometer *Unicam* SP 800 und *Beckman* ACTA C III mit den Kinetik-einrichtungen benutzt. Die Ionenstärke wurde mit Kaliumchlorid eingestellt, als Puffersubstanzen dienten Natriumacetat ($c = 0,10M$) bzw. Borsäure und Natriumcitrat.

Mit Hilfe des programmierbaren Tischrechners *CompuCorp* 145 E wurden die Extinktions-Zeit-Kurven ausgewertet (interne Rechenprogramme Kinetik Nr. 2, 5, 18, 23) und auch die Anpassungsrechnungen durch numerische Integration nach *Euler* [29] ausgeführt (interne Programme Kinetik Nr. 12, 13).

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] 13. Mitteilung; *H. Balli & D. Schels*, *Helv.* **58**, 605 (1975).
- [2] *H. Balli, B. Hellrung & A. Kneubühler-Hof*, *Helv.* **57**, 1178 (1974).
- [3] *B. Hellrung & H. Balli*, *Helv.* **57**, 1185 (1974).
- [4] *H. Balli*, *Liebigs Ann. Chem.* **647**, 11 (1961); *H. Balli*, *Helv.* **57**, 1912 (1974).
- [5] *H. Balli & F. Kersting*, *Liebigs Ann. Chem.* **647**, 1 (1961).
- [6] *R. G. Pearson*, *J. Amer. chem. Soc.* **85**, 3553 (1963); *ibid.* **87**, 1827 (1965).
- [7] *E. S. Lewis & H. Suhr*, *J. Amer. chem. Soc.* **80**, 1367 (1958).
- [8] *E. S. Lewis & H. Suhr*, *Chem. Ber.* **92**, 3031 (1959).
- [9] *L. K. H. van Beek, J. Helfferich, H. Jonkers & Th. P. G. Thijssens*, *Rec. Trav. chim. Pays-Bas* **86**, 749 (1967).
- [10] *O. Macháčkova & V. Štěrba*, *Collect. Czech. chem. Commun.* **37**, 3313 (1972); *ibid.* **37**, 3467 (1972).
- [11] *C. D. Ritchie & D. J. Wright*, *J. Amer. chem. Soc.* **93**, 2425 (1971).
- [12] *C. D. Ritchie & P. O. I. Virtanen*, *J. Amer. chem. Soc.* **94**, 1589 (1972).
- [13] *C. D. Ritchie & D. J. Wright*, *J. Amer. chem. Soc.* **93**, 2429 (1971).
- [14] *I. Ugi & R. Huisgen*, *Chem. Ber.* **90**, 2914 (1957).
- [15] *E. S. Lewis & H. Suhr*, *Chem. Ber.* **91**, 2350 (1958).
- [16] *J. S. Littler*, *Trans. Faraday Soc.* **59**, 2296 (1963).
- [17] *J. de Jonge & R. Dijkstra*, *Rec. Trav. chim. Pays-Bas* **75**, 290 (1956); *ibid.* **77**, 538 (1958).
- [18] *V. Beránek, V. Štěrba, K. Valter, J. Jahelka & O. Macháčkova*, *Collect. Czech. chem. Commun.* **38**, 257, 706, 3290 (1973).
- [19] *C. D. Ritchie, J. D. Saltiel & E. S. Lewis*, *J. Amer. chem. Soc.* **83**, 4601 (1961).
- [20] *R. Allmann*, *Acta crystallogr.* **22**, 246 (1967).
- [21] *H. R. Sievert*, US Atomic Energy Comm. UCRL 10575 (entnommen aus: *Bamford & Tipper*, *Comprehensive Chemical Kinetics*, Vol. 2, Elsevier Publishing Co., Amsterdam, London, New York 1969).
- [22] *J. N. Brønstedt*, *Z. phys. Chem.* **102**, 169 (1922); *ibid.* **115**, 337 (1925).
- [23] *J. N. Brønstedt & K. Pedersen*, *Z. phys. Chem.* **108**, 185 (1924).
- [24] *D. Schulte-Frohlinde*, *Liebigs Ann. Chem.* **612**, 131 (1958).
- [25] *H. Balli, B. Hellrung & H. Hinsken*, *Helv.* **57**, 1174 (1974).
- [26] *F. Čuta, E. Beránek & J. Plšeký*, *Chem. Listy* **51**, 1614 (1957).
- [27] *F. Raschig*, *Z. angew. Chem.* **17**, 577 (1904).
- [28] *R. G. Bates*, *J. Res. Nat. Bur. Stand.* **66A**, 179 (1962).
- [29] *G. Porter*, *Progress in Reaction Kinetics*, Vol. 5, 425, Pergamon Press, Oxford, London 1970.