

BERECHNUNG DER REAKTIONSENTHALPIE DER DIAZOTIERUNGSREAKTION VON AROMATISCHEN PRIMÄREN AMINEN AUF GRUND DER HAMMETTSCHEN GLEICHUNG

F. TRISCHLER

Ungarische Optische Werke, Anwendungstechnisches Laboratorium, Budapest, Ungarn

(Eingegangen am 24. September, 1974; in revidierter Form am 19. Dezember, 1974)

It has been assumed that Hammett's equation can be applied to the calculation of the enthalpy of diazotization of aromatic primary amines. To prove this, the correlation between the reaction enthalpy and substituents of the aromatic ring for the diazotization of some meta- and para-substituted anilines has been studied. On plotting the changes in reaction enthalpy occurring as the effect of the substituents, as a function of the Hammett substituent-constants, a straight line was obtained, whose slope is characteristic of the diazotization reaction. From a knowledge of the constants, ΔH_r can be calculated to a good approximation for the diazotization of para- and meta-substituted anilines.

Die Thermometrie und besonders das DIE-Verfahren (Direkt-Injektions-Enthalpimetrie) sind zu quantitativen Analysen nicht nur in der anorganischen, sondern auch in der organischen Chemie gut zu gebrauchen. Es sind bereits zahlreiche Artikel über die diesbezügliche Anwendung der thermometrischen Titrierung, wie auch des DIE-Verfahrens veröffentlicht worden. Die Verfasser haben meist Reaktionen in nichtwäßrigen Medien untersucht, die fast ausschließlich der Erweiterung der praktischen quantitativen Analyse dienen (1–5). Diese Arbeiten enthalten keinen Hinweis auf den Einfluß der Struktur des untersuchten organischen Moleküls und der übrigen Substituenten auf die Größe der Reaktionsenthalpie.

Bei der Untersuchung der Beziehung zwischen der Reaktionsenthalpie und der Struktur des an der Reaktion teilnehmenden organischen Moleküls wirft sich die Frage auf, ob sich die Hammettsche Gleichung, die in der organisch-chemischen Analytik und in der Prüfung der Reaktionsgleichgewichte so nützlich ist, nicht auch zur Berechnung der vermuteten Größe der Reaktionsenthalpie oder zu deren Schätzung eignet. Die Hammettsche Gleichung,

$$\frac{\lg K - \lg K_0}{\sigma} = \rho \quad (1)$$

(wo K und K_0 Gleichgewichtskonstante der zwei Moleküle mit verschiedener Struktur, und σ und ρ Konstante sind) arbeitet im wesentlichen mit empirischen Daten, doch kann sie oft nützliche Hilfe leisten, da ihre quantitativen Ergebnisse auf zahlreichen, qualitativ bereits eingehend geprüften Vorgängen beruhen [6].

Die Gleichung wird ursprünglich zur Berechnung von Gleichgewichtskonstanten und Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten angegeben. Wenn man die zwischen den Gleichgewichtskonstanten und der Änderung der freien Energie der Reaktion bestehende enge Beziehung berücksichtigt, so kann die Hammettsche Gleichung auch mit den freien Energien ausgedrückt werden.

Wenn wir die Gleichgewichtskonstante als Funktion der Änderung der freien Energie (G) aufschreiben, erhalten wir:

$$\lg K = -\frac{1}{2.3 \cdot RT} \Delta G = k \cdot \Delta G \quad (2)$$

Wenn die Reaktion immer bei der gleichen Temperatur verläuft, ist der Quotient $\frac{1}{2.3 \cdot RT} = k$ konstant. Auf die freien Energien bezogen nimmt die Hammettsche Gleichung [1] die folgende Form an:

$$\frac{k(\Delta G - \Delta G_0)}{\sigma} = \rho, \quad (3)$$

woraus

$$\frac{\Delta G - \Delta G_0}{\sigma} = \frac{1}{k} \cdot \rho = \rho^* \quad (4)$$

folgt, mit

ΔG_0 = Änderung der freien Energie bei der mit einer unsubstituierten Verbindung vorgenommenen Reaktion ($\text{kcal} \cdot \text{Mol}^{-1}$),

ΔG = Änderung der freien Energie bei der mit einer substituierten Verbindung vorgenommenen Reaktion ($\text{kcal} \cdot \text{Mol}^{-1}$),

σ = Hammettsche Substituenten-Konstante

ρ = für die Reaktion kennzeichnende Konstante bei der gegebenen Temperatur (Mol^{-1}),

k = von der Temperatur abhängige Konstante (kcal^{-1}).

Tabelle 1 enthält einige wichtige σ -Werte [7]

Tabelle 1

Die Hammettschen Substituenten-Konstanten (σ) nach Swain und Lupton [7]

Substituent	Meta-Stellung	Para-Stellung
CH ₃	-0.069	-0.170
COCH ₃	+0.376	+0.502
CN	+0.56	+0.66
CO ₂ C ₂ H ₅	+0.35	+0.45
NO ₂	+0.71	+0.778
SO ₂ NH ₂	+0.46	+0.57
OCH ₃	+0.115	-0.268
OC ₂ H ₅	+0.100	-0.240

Die Hammettsche Gleichung ist nur bestrebt, die in den Seitenketten des aromatischen Ringes verlaufenden Reaktionen zu beschreiben, und zwar nur mit Bezug auf Substituenten in Meta- und Para-Stellung. Die Beziehung beachtet nur die polaren Effekte und gilt nur dann, wenn keine sterischen Faktoren oder unmittelbare Delokalisierungswirkungen auftreten. Diese Grenzen sind Folgen einer starken Vereinfachung der Erscheinung. In den Fällen, wo der polare Effekt eine entscheidende Rolle spielt, zeigen die Meßwerte mit den mit der Gleichung berechneten gute Übereinstimmung.

Wir haben die Diazotierungsreaktion von Anilin und anderen im aromatischen Kern substituierten primären Aminen, in wäßriger Lösung in dieser Hinsicht untersucht, um festzustellen, ob sich die Beziehung zwischen der Reaktionsenthalpie und der Struktur des an der Reaktion teilnehmenden Moleküls mit der Hammettschen Gleichung berechnen läßt oder nicht. Für die Reaktionsenthalpie kann die folgende Beziehung aufgeschrieben werden:

$$\Delta H_r = \Delta G_r + T\Delta S_r, \quad (5)$$

wo ΔH_r = die Reaktionsenthalpie ($\text{kcal} \cdot \text{Mol}^{-1}$),
 ΔG_r = die Änderung der freien Energie im Laufe der Reaktion ($\text{kcal} \cdot \text{Mol}^{-1}$),
 T = die Temperatur (K) und
 ΔS_r = die Reaktionsentropie ($\text{kcal} \cdot \text{Mol}^{-1} \cdot \text{Grad}^{-1}$)
 bedeutet.

Wenn man annimmt, daß die infolge der Substituenteneinwirkung gegebene Größe von ΔG_r eine sehr geringe oder überhaupt keine Änderung von ΔS_r hervorruft — wie das bei den Para- und Meta-Substituenten eines starren Benzolringes der Fall ist — so kann man die Gleichung [4] für ΔH_r folgendermaßen schreiben:

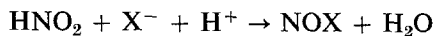
$$\frac{\Delta H_r - \Delta H_{r_0}}{\sigma} = \rho^*. \quad (6)$$

In Gleichung (6) bedeutet ΔH_{r_0} die mit der nichtsubstituierten Verbindung gemessene Reaktionsenthalpie — bei unserem Modell die Diazotierungsreaktion des Anilins — ΔH_r die mit dem substituierten Derivat gemessene Reaktionsenthalpie, σ und ρ^* sind die in Gleichung (4) beschriebenen Konstanten.

Mechanismus der Diazotierungsreaktion

Mit der Diazotierungsreaktion der Aminogruppe haben sich zahlreiche Forscher bereits Mitte des vergangenen Jahrhunderts befaßt. Die kinetische Untersuchungen zeigten, daß die Reaktion je nach der Zusammensetzung des Mediums auf mehreren Wegen verlaufen kann, doch entsteht als Endprodukt immer das Diazonium-Kation [8–11].

Bei unserem Versuchsmodell, wo wir als Medium Salzsäure der Konzentration von 1 Mol/Liter anwendeten, scheint mit größer Wahrscheinlichkeit der Nitrosyl-Haloid-Mechanismus abzulaufen.



wo X^- ein Bromid- oder Chlorid-Ion bedeutet.

Angewendete Instrumente

Die Messungen wurden mit einem Silicotherm-Gerät ausgeführt. Das thermische Ausgangsgleichgewicht der Grundlösung wurde mit einem Kalorifer eingestellt, die Meßwerte wurden mit einem RADELKISZ OH-814 Kompensographen registriert. Die Messungen wurden bei $30 \pm 0.5^\circ$ (303 K) ausgeführt.

Reagens und Verminderung der Vermischungswärme

Als Reagens diente 10.0 ml 1N Natriumnitrit-Lösung. Bei der Vermischung der Natriumnitrit-Lösung mit 1N Salzsäure-Lösung – sie ist die Grundlösung – wurde erwartungsgemäß ein bedeutender Wärmeeffekt beobachtet, der aus der folgenden chemischen Reaktion stammt: $\text{NO}_2^- + \text{H}_3\text{O}^+ \rightleftharpoons \text{HNO}_2 + \text{H}_2\text{O}$; $\Delta H_r = -2.7 \text{ kcal} \cdot \text{Mol}^{-1}$

Dieser Hintergrundeffekt ist vom Standpunkt der Messungen nicht zu vernachlässigen. Zur Verminderung der Vermischungswärme wurden in der Reagens-Lösung 2gMol Kaliumnitrat pro Liter gelöst.

Bestimmung der Diazotierungs-Reaktionsenthalpie von Anilin (ΔH_r)

Zu den Messungen wurde das im Handel erhältliche analytisch reine Anilin durch Destillation gereinigt und entwässert. Zu den Versuchen wurde die Fraktion zwischen 30 und 70% verwendet.

Es wurde für die Stammlösung mit analytischer Genauigkeit 8.0452 g ($8.65 \cdot 10^{-2}$ Mol) Anilin in einen 100 ml-Meßkolben eingewogen, in 1N Salzsäure aufgelöst

Tabelle 2

Anilin (Mol)	Kompensograph- Ausschlag ($7.45 \cdot 10^{-3} \text{ } ^\circ\text{C}$ pro Teilung)	Durchschnitt
$1.73 \cdot 10^{-3}$ (2.00 ml)	24.6	24.6
	25.2	
	23.9	
$4.325 \cdot 10^{-3}$ (5.00 ml)	63.9	64.4
	64.4	
	64.9	

und bis zur Marke ausgefüllt. Aus der Stammlösung wurden Anteile von 2.00 und 5.00 ml in 200 ml-Meßkolben pipettiert und mit 1N Salzsäure von 30° auf 200.0 ml verdünnt. Der durch 10.0 ml Reagens hervorgerufenen Wärmeeffekt wurde nach dem DIE-Verfahren bestimmt. Tabelle 2 enthält die Meßergebnisse.

Die aus den Meßergebnissen berechneten Richtungstangenten betragen:

$$b_{\text{Anilin}} = 15330$$

$$b_{\text{Wasser}} = 8140$$

Die Angabe b_{Wasser} ist die Richtungstangente der in wäßriger Lösung vorgenommenen Reaktion $\text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^- = 2\text{H}_2\text{O}$, deren $\Delta H_0 = -13.5 \text{ kcal} \cdot \text{Mol}^{-1}$ ergibt. ΔH_{r_0} wurde mit der Richtungstangente-Methode berechnet [12]. Da die spezifische Wärme der 1N Salzsäure von der spezifischen Wärme des Wassers abgeweicht, muß für die Anwendung des Richtungstangentenverfahrens die Wärmekapazität der 200 ml 1N Salzsäure bestimmt werden.

Die Wärmekapazität der Kalorimeterzelle

Die Wärmekapazität der Kalorimeterzelle für 1N Salzsäure wurde folgendermaßen bestimmt:

200 ml 1N Salzsäure wurde mit 10.0 ml $2 \cdot 10^{-3}$ und $1 \cdot 10^{-2}$ Mol Natriumhydroxid enthaltender Lösung versetzt, und die Wärmeeffekte der Reaktion wurden gemessen. Hinsichtlich der Wärmekapazität ist die Änderung der Zusammensetzung der Lösung unwesentlich, da mit dem Natriumhydroxid nur 5 – bzw. 1% der gesamten Salzsäuremenge reagiert. Die Meßwerte sind in Tabelle 3 angeführt.

Tabelle 3

Natriumhydroxid (Mol)	Durchschnittlicher Kompensograph- Ausschlag ($1.2 \cdot 10^{-2} \text{°}$ pro Teilung)	Zahl der Parallel- messungen
$2 \cdot 10^{-3}$	8.5	3
$1 \cdot 10^{-2}$	51.3	3

Die Richtungstangente der Meßkurve $b_{\text{Wasser}} = 5350$. Die Temperaturänderung auf 1 Mol Natriumhydroxid betrug

$$\Delta T = 5350 \cdot 1.2 \cdot 10^{-2} \text{°},$$

$$\Delta T = 64.2 \text{°}. \quad (7)$$

Zur Berechnung der Wärmekapazität dient die Gleichung

$$C = \frac{\Delta H}{\Delta T}. \quad (8)$$

Wenn man die entsprechenden Werte einsetzt, so ergibt sich für die Wärmekapazität der Kalorimeterzelle

$$C_r = \frac{13.5 \text{ kcal} \cdot \text{Mol}^{-1}}{64.2 \text{ Grad} \cdot \text{Mol}^{-1}} = 0.210 \text{ kcal} \cdot \text{Grad}^{-1}. \quad (9)$$

Die Wärmekapazität für Wasser wurde schon früher bestimmt. Sie ist $0.224 \text{ kcal} \cdot \text{Grad}^{-1}$.

Bestimmung des ΔH_r -Wertes

Man berechnet die Reaktionsenthalpie mit der folgenden Formel:

$$\Delta H_r = \Delta H_0 \frac{b_r \cdot C_r}{b_0 \cdot C_0}, \quad (10)$$

- wo ΔH_r = die gesuchte Reaktionsenthalpie ($\text{kcal} \cdot \text{Mol}^{-1}$),
 ΔH_0 = die Reaktionsenthalpie der Bezugsreaktion ($\text{kcal} \cdot \text{Mol}^{-1}$),
 b_r = die Richtungstangente der Meßkurve der untersuchten Reaktion (Teilungen $\cdot \text{Mol}^{-1}$),
 b_0 = die Richtungstangente der Meßkurve der Bezugsreaktion (Teilungen $\cdot \text{Mol}^{-1}$),
 C_0 = die Wärmekapazität der Kalorimeterzelle bei der Bezugsreaktion der Bezugsreaktion ($\text{kcal} \cdot \text{Grad}^{-1}$) und
 C_r = die Wärmekapazität der Kalorimeterzelle bei der untersuchten Reaktion ($\text{kcal} \cdot \text{Grad}^{-1}$)

bedeutet.

Die Bestimmung von b_0 und b_r muß mit der gleichen Empfindlichkeitsstufe vorgenommen werden.

Die Reaktionsenthalpie des Anilins (ΔH_{r_0}) wird aufgrund der Reaktionsenthalpie der Neutralisierung des Hydroxyl-Ions (ΔH_0) aus den verfügbaren Daten, nach Gleichung (10), berechnet:

$$\Delta H_{r_0} = -13.5 \cdot \frac{15330 \cdot 0.210}{8140 \cdot 0.224} \text{ kcal} \cdot \text{Mol}^{-1},$$

$$\Delta H_{r_0} = -23.9 \text{ kcal} \cdot \text{Mol}^{-1}.$$

Anwendung der Hammettschen Gleichung

Analog zur Bestimmung der Reaktionsenthalpie bei der Diazotierung von Anilin haben wir auch die Diazotierungsenthalpien einiger meta- und para-substituierten Anilin-Derivate gemessen. Die Meßergebnisse wurden im Koordinatensystem dargestellt; auf die X-Achse wurden die Hammett-Konstanten der einzelnen substituierten Verbindungen, auf die Y-Achse die gemessenen

$\Delta H_r - \Delta H_{10}$ – Unterschiede aufgetragen. Wie man in Abbildung 1 sieht, ergibt die Punktenreihe mit guter Näherung eine Gerade.

Weiter haben wir aufgrund der zusammengehörigen σ und $\Delta H_r - \Delta H_{10}$ -Werte mit der Methode der kleinsten Quadrate die Reaktionskonstante der Hammettschen Gleichung (ρ^*) (4) zur thermometrischen Auswertung der Diazotierungsreaktion bestimmt. Schließlich wurde die Beziehung zur Berechnung der vermuteten Größe der Reaktionsenthalpie einer Diazotierungsreaktion der meta- oder para-substituierten Anilin-Derivate aufgeschrieben, d. h.

$$\Delta H_r = + 7.291 \cdot \sigma - 23.9 \text{ kcal} \cdot \text{Mol}^{-1}. \quad (11)$$

Tabelle 4 zeigt die mit der Gleichung (11) berechneten und die auf Messungen beruhenden ΔH_r -Werte.

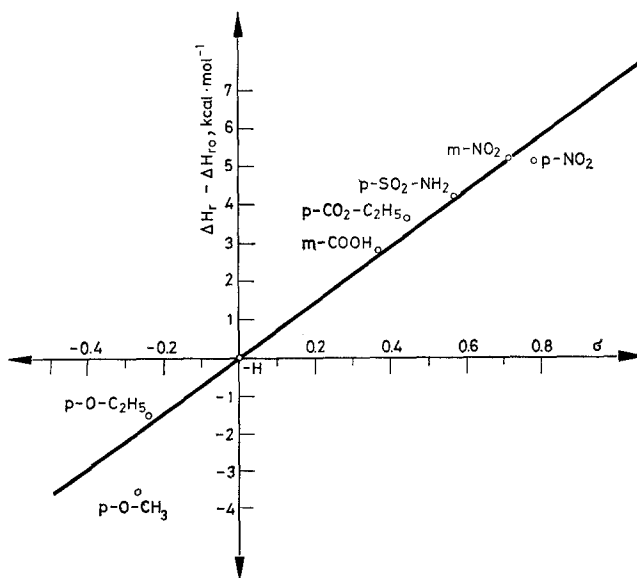


Abb. 1

Mit Rücksicht auf die Beschränkung der Hammettschen Gleichung ist die Übereinstimmung der gemessenen und berechneten ΔH_r -Werte sehr gut. Das deutet darauf hin, daß in der Diazotierungsreaktion die polaren Effekte eine bedeutende Rolle spielen.

Die obenangeführten Beweisführungen lassen darauf folgern, daß aufgrund der Reaktionsenthalpieuntersuchungen bei der Diazotierung von Anilin und sieben seiner Derivate die Hammettsche Gleichung nicht nur in der Reaktionskinetik, sondern auch zur näherungsweise Berechnung der Reaktionsenthalpien gut zu verwenden ist.

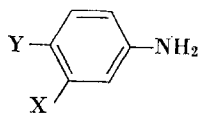


Tabelle 4

X	Y	ΔH_r , gemessen, kcal. Mol ⁻¹		ΔH_r , berechnet kcal. Mol ⁻¹	Abweichung, %
H	H	0	-23.9	—	—
NO ₂	H	+0.710	-18.7	-18.7	0
H	NO ₂	+0.778	-18.8	-18.2	+3.2
COOH	H	+0.370	-21.1	-21.1	0
H	CO ₂ C ₂ H ₅	+0.450	-20.2	-20.5	-1.5
H	SO ₂ NH ₂	+0.570	-19.7	-19.7	0
H	OCH ₃	-0.268	-27.5	-25.9	+5.8
H	OC ₂ H ₅	-0.240	-25.4	-25.7	-1.2

Literatur

1. J. KRILY und D. N. HUME, *Anal. Chem.*, 36 (1964) 543.
2. V. J. VAJGAND und F. F. GAÁL, *Bull. Chem. Soc. Belgrade*, 31 (1966) 92.
3. V. J. VAJGAND, F. F. GAÁL und S. S. BRUIN, *Talanta*, 17 (1970) 415.
4. D. W. ROGERS und F. J. McLAFFERTY, *Tetrahedron Letters*, 27 (1971) 33.
5. D. W. ROGERS und R. J. SASIELA, *Mesochim. Acta*, Wien, (1973) 33.
6. Cs. SZÁNTAY, *Theoretical organic chemistry*. Műszaki Könyvkiadó, Budapest, 1971, p. 145.
7. C. G. SWAIN und E. C. LUPTON, *J. Am. Chem. Soc.*, 90 (1968) 4382.
8. R. PIRIA, *Ann. Chem. Phys.*, 22 (1848) 16.
9. A. W. HOFFMANN, *Annalen*, 75 (1850) 356.
10. P. GRIESS, *Annalen*, 120 (1861) 125.
11. J. H. RIDD, *Quarterly Reviews*, London, 15 (1961) 418.
12. F. TRISCHLER, *Hung. Sci. Instruments*, 24 (1972) 7.

RÉSUMÉ — On étudie la possibilité d'appliquer l'équation de Hammett au calcul de l'enthalpie de la réaction de diazotation des amines primaires aromatiques. Pour ce but, on examine la relation entre l'enthalpie de réaction et les substituants du noyau aromatique dans la réaction de diazotation de certaines amines para- et métabstituées. En portant la variation d'enthalpie de réaction sous l'influence des substituants en fonction de la constante de substitution de Hammett, on obtient une droite dont la pente est caractéristique de la réaction de diazotation. Connaissant la constante, on peut calculer ΔH_r de la réaction de diazotation d'anilines *p* et *m*-substituées avec une bonne approximation.

ZUSAMMENFASSUNG — Es wurde angenommen, daß die Anwendung der Hammettschen Gleichung zur Berechnung der Reaktionsenthalpie der Diazotierungsreaktion von aromatischen primären Aminen dienen könnte. Um dies zu beweisen wurde die Beziehung zwischen der Reaktionsenthalpie und den Substituenten des aromatischen Kernes bei der Diazotierungs-

reaktion von einigen meta- und para-substituierten Anilin-Derivaten untersucht. Bei der Darstellung der unter Einwirkung des Substituenten stattfindenden Reaktionsenthalpieänderung als Funktion der Hammettschen Substituentenkonstante ergab sich eine Gerade, deren Richtungstangente für die Diazotierungsreaktion charakteristisch ist. In Kenntnis der Konstanten kann man ΔH_r bei der Diazotierungsreaktion der meta- und parasubstituierten Anilin-Derivate mit guter Näherung berechnen.

Резюме — Было предположено, что уравнение Хамметта может быть использовано для вычисления энтальпии реакции diazотирования ароматических первичных аминов. Для доказательства такой корреляции между энтальпией реакции и заместителями в ароматическом кольце, была изучена реакция diazотирования некоторых мета- и пара-замещенных анилинов. Функциональная зависимость между изменением энтальпии реакции, обусловленной влиянием заместителей, и константами Хамметта, представляет собой прямую линию, наклон которой является характерным для реакции diazотирования. Зная константы Хамметта, можно вычислить ΔH_r с достаточным приближением для реакции diazотирования пара- и мета-замещенных анилинов.