

Experimentelle Untersuchungen über die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit bei der photolytischen Zersetzung von aromatischen Diazoverbindungen von deren Struktur

Von

Theo W. M. Herbertz* und Hans Joachim Wetzchewald

Mit 7 Abbildungen

(Eingegangen am 15. Februar 1967)

Berichtet wird über die Photolyse verschiedener Diazoverbindungen unter reproduzierbaren Bedingungen. Die Meßergebnisse werden in einer Tabelle zusammengestellt. In 5 Abbildungen wird die Abhängigkeit der Zersetzungsdauer von Variationen im Molekül graphisch dargestellt. In einer kurzen Übersicht werden die aus den experimentellen Befunden ableitbaren Zusammenhänge zwischen Struktur und Zersetzungsgeschwindigkeit dem experimentellen Teil vorangestellt.

Eine Reihe aromatischer Diazoverbindungen wurde photolytisch zersetzt. Ziel der Untersuchungen war zu zeigen, welcher Zusammenhang zwischen der Struktur und der Lichtstabilität einer Diazoverbindung besteht. Das zu diesem Zweck benutzte Verfahren und die hierzu entwickelte Apparatur haben wir bereits beschrieben [Naturwiss. 46, 576 (1959)]. Wir fanden bei unseren Untersuchungen folgende Zusammenhänge:

1. Bei Molekülen mit einer zur Diazogruppe p-ständigen Dialkylaminogruppe ist das Dimethylaminderivat geringfügig leichter zersetzlich als die Homologen. Vom Diäthylamin an ist bei Verlängerung der Alkylketten keine Veränderung der Zersetzungsgeschwindigkeit meßbar.

2. Einführung einer Hydroxylgruppe, einer Äthergruppe oder eines Benzylrestes in eine der Alkylgruppen eines p-Dialkylaminoazobenzols setzt die Zersetzungsgeschwindigkeit herab.

3. Ersatz der Dialkylamingruppe durch einen Piperidin- oder Morpholinring (p-ständig zur Azogruppe) setzt die Reaktionsgeschwindigkeit nur geringfügig herab.

* Herrn Prof. Dr. F. Aisinger zum 60. Geburtstag gewidmet.

4. Während m-Substitution am Benzolring mit Chlor die Zersetzungsgeschwindigkeit eines p-Dialkylaminobenzols geringfügig erhöht, setzt o-Substitution mit Chlor ebenso wie mit einer Alkoxygruppe die Reaktionsgeschwindigkeit stark und mit Alkylresten merklich herab. Auch bei gleichzeitiger o- und m-Substitution (2, 5) ist eine merkliche Herabsetzung der Zersetzungsgeschwindigkeit zu beobachten, ausgenommen beim p-Morpholinderivat, wobei nur geringe Verlängerung der Reaktionsdauer eintritt.

5. Derivate des p-Aminoazobenzols, bei denen ein Aminowasserstoff durch einen aromatischen Rest oder eine Acylgruppe ersetzt ist, weisen durchweg eine geringere Lichtzersetzlichkeit auf. Auch hier wird durch zusätzliche o-Substitution die Lichtempfindlichkeit noch weiter herabgesetzt. Dagegen wird durch gleichzeitige o- und m-Substitution (2, 5) die Zersetzungsgeschwindigkeit merklich bis stark erhöht, wobei die Diäthoxyderivate leichter als die Dimethoxyderivate zersetzt werden, die Dibutoxyderivate jedoch schwerer.

6. o-Dimethylaminodiazobenzol ist merklich lichtstabiler als p-Dimethylaminodiazobenzol. Zusätzliche Substitution durch m-Methyl- und p-Acylaminogruppen setzt die Lichtempfindlichkeit noch weiter herab.

7. Eine Beziehung zwischen der Zersetzungsgeschwindigkeit und der Quantenausbeute konnte nicht beobachtet werden.

8. Die Zersetzungsgeschwindigkeit der untersuchten aromatischen Diazoverbindungen erwies sich in allen Fällen als konzentrationsunabhängig.

Experimenteller Teil

Zur Photolyse benutzen wir die beschriebene Versuchsanordnung [Naturwiss. 46, 576 (1959)]; dabei wurde als Lichtquelle eine Quecksilberdampflampe Osram HQS 500 (125 W) benutzt, die vor Gebrauch 100 Stdn. gebrannt hatte, damit eine konstante Leistung erzielt wurde. Zum gleichen Zweck wurde die Lampe vor jeder Messung — während der Bestimmung des Blindvolumens — vorgebrannt. Das Licht wurde durch ein Filterblauglas von 1,5 mm Dicke aus Jenaer Glas BG 25 geschickt und passierte bis zur Zersetzungsküvette noch 1,5 cm destill. Wasser. Die ca. 1 mm starke Wand der Zersetzungsküvette besaß folgende Durchlässigkeit: bei 330 m μ 93,3%, bei 340 m μ 95,8%, bei 360 m μ 98,2% und im langwelligen UV über 99%. Das Maximum der durchgelassenen Strahlung bei 366 m μ liegt günstig zum Maximum der Absorption der meisten der untersuchten Stoffe bei 380 m μ .

Der Diazogehalt der verwendeten Präparate wurde jeweils durch Photolyse bis zur vollständigen Zersetzung von 1/40 000 Mol und Messen der dabei freigesetzten Stickstoffmenge bestimmt, nachdem bei mehreren Substanzen die Übereinstimmung der so erhaltenen Resultate mit denen der Mikroanalyse festgestellt war.

Hierzu ein Beispiel:

Substanz: p-Benzyläthylaminobenzoldiazoniumchlorid-Zinkchlorid-Doppelsalz

Resultat der Photolyse von 10 ml einer Lösung von 0,227 g in 250 ml:

Abgelesenes Volumen:	1. 0,667 ml N ₂	2. 0,685 ml N ₂
$p_{\text{abgelesen}}$	747,7 mm	747,7 mm
$p_{\text{Korr.}}$ (KOH-Korr. 8,9 mm, Abl. Korr. 3,2 mm)	738,6 mm	738,6 mm
Volumen, abzüglich Blindvolumen (NB)	0,539 ml N ₂	0,535 ml N ₂
entspricht Diazogehalt	72,4%	71,9%
Ergebnis der Vergleichsanalyse		
des Mikroanalytischen Laboratoriums		
am Max-Planck-Institut für Kohlefor-		
schung		
	11,1% N	10,9% N
entspricht Diazogehalt	72,3%	71,1%

Mit Hilfe des leicht lichtzersetzlichen p-Diäthylaminobenzoldiazoniumchlorid-Zinkehlrid-Doppelsalzes wurde der Abstand der Lichtquelle von der

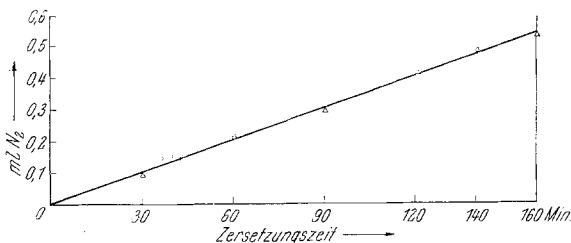


Abb. 1

Küvette so gewählt, daß der Zerfall in der vorgesehenen Weise gut verfolgt werden konnte. Dieser Abstand wurde dann für alle Versuche konstant gehalten. Überdies wurde während der ganzen Versuchsreihe mit der gleichen Substanz immer wieder die Konstanz der Lichtintensität und der sonstigen Versuchsbedingungen überprüft. Als Zersetzungsdauer rechneten wir den Zeitraum vom Belichtungsbeginn bis zum Auftreten von Mikroblasen in der Absorptionslauge abzüglich 10 Min. Das Auftreten von Mikroblasen zeigt Stickstofffreiheit an. Beim Abblenden während eines Versuches (Abbruch der unbeeendeten Photolyse) dauert es 10 Min., bis die Küvette stickstofffrei geblasen ist und Mikroblasen auftreten; darum der Abzug von 10 Min.

Durch Zwischenablesungen des N₂-Volumens während der Photolysen wurde gesichert, daß die Zersetzungsgeschwindigkeit unabhängig vom Konzentrationsabfall gleich bleibt, d. h. proportional der in die Küvette eingestrahelten Photonenzahl ist. Als Beispiel hierzu diene das folgende Zersetzungsdiagramm des p-Acetylamino-2,5-dioxäthylbenzoldiazoniumchlorid-Zinkehlrid-Doppelsalzes (Abb. 1), bei dem die gebildete N₂-Menge (reduziert auf Normalbedingungen) bis zur vollständigen Zersetzung als Funktion der Reaktionszeit aufgetragen ist.

An diversen Substanzen wurde ermittelt, daß sowohl mit NaCl vermischte, als auch ungereinigte technische Substanzen die gleiche Reaktionsgeschwindigkeit zeigten wie gereinigte Präparate.

Da die wäßrigen Lösungen der untersuchten Stoffe Aciditäten zwischen pH = 2 und pH = 6 zeigten, wurden diverse Proben mittels verschieden starker Säurezusätze bei diversen pH-Werten photolysiert, ohne daß hierdurch die Zersetzungsgeschwindigkeit beeinflusst wurde.

Lfd. Nr.	Verbindung*	% Diazogehalt	Zersetzungs- dauer, Min.	Zersetzungs- konstante · 10 ⁻⁹ Mol/sec.
1	$N_2-C_6H_4(p)-N \begin{cases} CH_3 \\ CH_3 \end{cases}$	70,7	130	3,2
2	$N_2-C_6H_4(p)-N \begin{cases} C_2H_5 \\ C_2H_5 \end{cases}$	69,8	140	2,98
3	$N_2-C_6H_4(p)-N \begin{cases} C_3H_7 \\ C_3H_7 \end{cases}$	62,6	140	2,98
4	$N_2-C_6H_4(p)-N \begin{cases} CH_3 \\ CH \begin{cases} CH_2-CH_2 \\ CH_2-CH_2 \end{cases} CH_2 \end{cases}$	17,7	140	2,98
5	$N_2-C_6H_4(p)-N \begin{cases} CH_2-CH_2 \\ CH_2-CH_2 \end{cases} O$	67,7	150	2,78
6	$N_2-C_6H_4(p)-N \begin{cases} CH_2-CH_2 \\ CH_2-CH_2 \end{cases} CH_2$	17,4	150	2,78
7	$N_2-C_6H_4(p)-N \begin{cases} CH_3 \\ CH_2-CH_2OH \end{cases}$	84,6	140	2,98
8	$N_2-C_6H_4(p)-N \begin{cases} CH_2-CH_3 \\ CH_2-CH_2OH \end{cases}$	70,9	150	2,78
9	$N_2-C_6H_4(p)-N \begin{cases} CH_3 \\ CH_2-CH_2-O-C_6H_5 \end{cases}$	68	160	2,6
10	$N_2-C_6H_4(p)-N \begin{cases} CH_2-CH_3 \\ CH_2-CH_2-O-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-\text{CH}_3 \end{cases}$	59,1	190	2,19
11	$N_2-C_6H_4(p)-N \begin{cases} CH_2-CH_3 \\ CH_2-C_6H_5 \end{cases}$	71,7	160	2,6
12	$N_2-\text{C}_6\text{H}_3(\text{Cl})-\text{N}(\text{CH}_3)_2$	31,0	270	1,54
13	$N_2-\text{C}_6\text{H}_3(\text{Cl})-\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	75,0	130	3,2
14	$N_2-\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)-\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	32,0	160	2,6

Fortsetzung Seite 1368

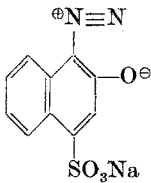
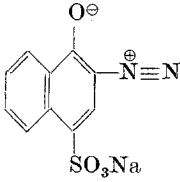
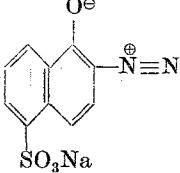
Lfd. Nr.	Verbindung*	% Diazogehalt	Zersetzungs- dauer, Min.	Zersetzungs- konstante · 10 ⁻⁸ Mol/sec.
15		40,2	270	1,54
16		45,6	155	2,69
17		72,4	170	2,45
18		59,1	185	2,25
19		47,5	220	1,89
20		47,2	210	1,98
21		40,9	150	2,78
22		54,6	160	2,6
23		71,8	210	1,98

Fortsetzung Seite 1369

Lfd. Nr.	Verbindung*	% Diazo-gehalt	Zersetzungs- dauer, Min.	Zersetzungs- konstante $\cdot 10^{-2}$ Mol/sec.
24		56,4	200	2,08
25		63,7	200	2,08
26		34,3	270	1,54
27		19,3	340	1,23
28		50,0	440	0,95
29		58,7	160	2,6
30		38,1	190	2,19
31		82,3	160	2,6
32		45,8	250	1,67
33		13,9	360	1,16
34		9,9	240	1,74

Lfd. Nr.	Verbindung*	% Diazogehalt	Zersetzungs- dauer Min.	Zersetzungs- konstante $\cdot 10^{-3}$ Mol/sec.
35		38,9	215	1,94
36		60,0	170	2,45
37		64,9	230	1,81
38		69,3	200	2,08
39		66,7	230	1,81
40		63,9	270	1,54
41	$N_2-C_6H_4-N(CH_3)_2$ (o)	23,7	200	2,08
42		56,6	260	1,6
43		45,7	270	1,54

Fortsetzung Seite 1371

Lfd. Nr.	Verbindung*	% Diazogehalt	Zersetzungsdauer, Min.	Zersetzungskonstante $\cdot 10^{-9}$ Mol/sec.
44		77,1	440	0,95
45		53,0	440	0,95
46		89,0	210	1,98

* Bei den Verb. 1—43 wurde das Gegenion (Cl^-) weggelassen, ebenso blieb die $+$ -Ladung unbezeichnet.

Sämtliche Belichtungen wurden bei 25°C durchgeführt, nachdem geprüft war, daß bei dieser Temp. gegenüber einer Photolyse bei 2°C keine wesentliche Beschleunigung auftrat. Da wir keinen Zusammenhang zwischen Zersetzungsgeschwindigkeit und Quantenausbeute beobachten konnten, wird die Messung der Quantenausbeute hier nicht besprochen.

Bei Überlegungen, die Änderungen der Zersetzungsgeschwindigkeit auf die strukturbedingten Änderungen und gegenseitige Beeinflussung der mesomeren und induktiven Effekte zu deuten, ist zu berücksichtigen, daß bei einzelnen Substanzen das Maximum der Absorption nicht bei etwa $380 \text{ m}\mu$ lag. Hierbei handelt es sich um die folgenden Verbindungen:

1. p-Acetylamino benzoldiazoniumchlorid (28) Maximum bei $330 \text{ m}\mu$, dagegen bei dessen 2,5-Diäthoxyderivat (29) Maximum bei $390 \text{ m}\mu$.
2. 2,5-Dimethoxy-4-diäthylaminobenzoldiazoniumchlorid (19) leichte Verschiebung des Maximums zu längeren Wellen.
3. o-Dimethylaminobenzoldiazoniumchlorid (41) Maximum bei $420 \text{ m}\mu$.
4. 5-Methyl-2-dimethylamino-4-acetylamino benzoldiazoniumchlorid (42) Max. $330 \text{ m}\mu$.
5. 5-Methyl-2-dimethylamino-4-benzoylamino benzoldiazoniumchlorid (43) $330 \text{ m}\mu$ und $430 \text{ m}\mu$.

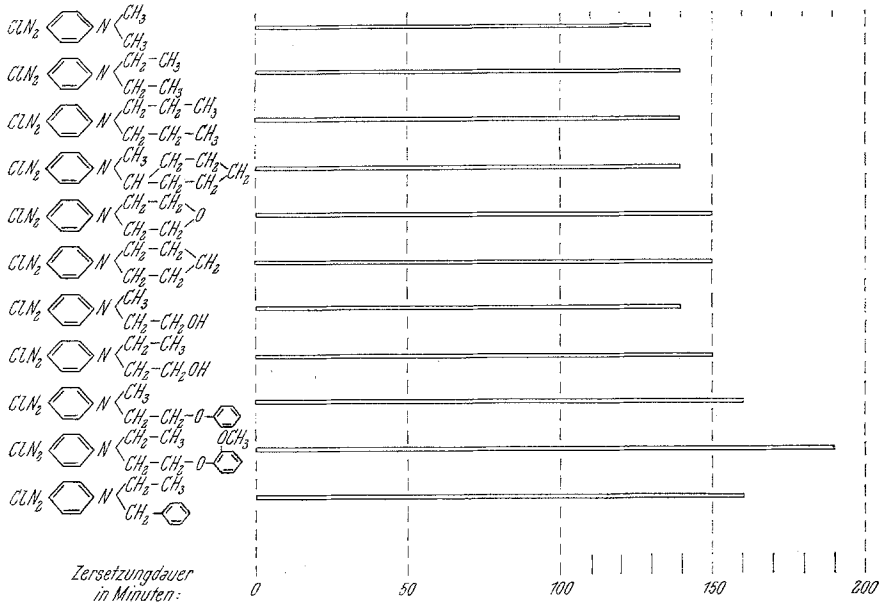


Abb. 2

Bei den Diazonaphtholsulfonaten verlaufen die Absorptionskurven im benutzten Wellenbereich im Vergleich zueinander analog, obwohl sie sich im kurzwelligen UV (bei unseren Versuchen weggefiltert) erheblich unter-

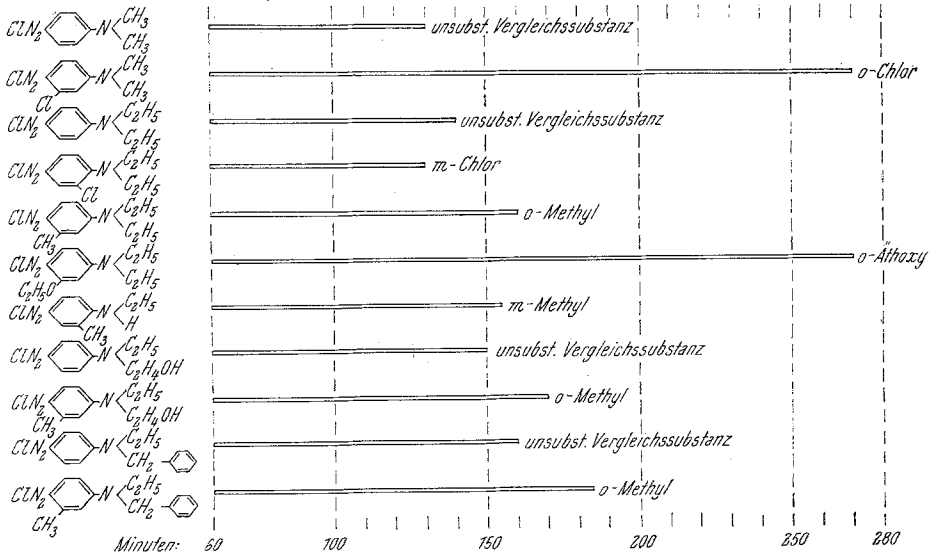


Abb. 3

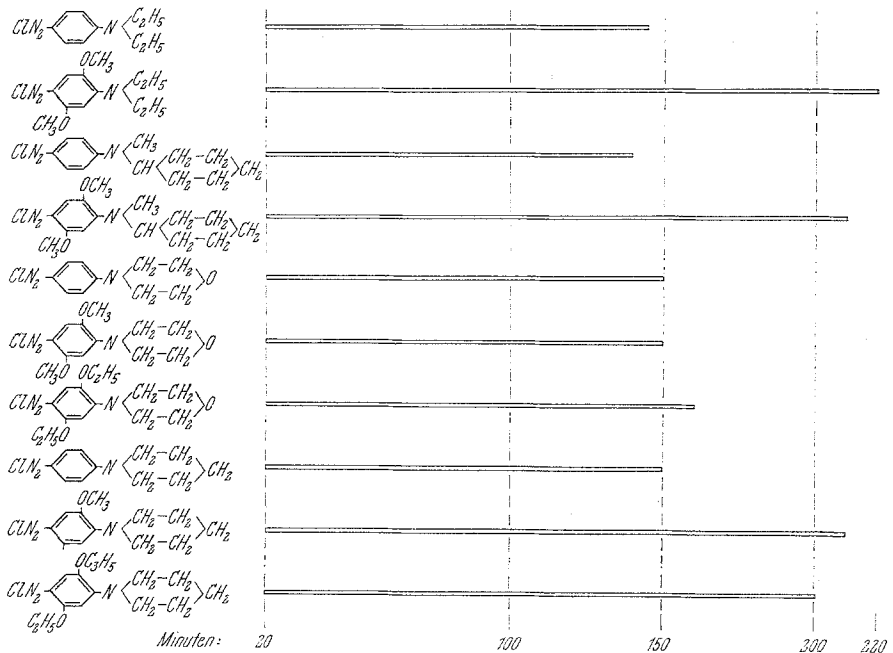


Abb. 4

scheiden. Hier ist also die Stellung der Sulfogruppe ausschlaggebend für die Zersetzungsgeschwindigkeit. In den Abb. 2 bis 7 sind zur

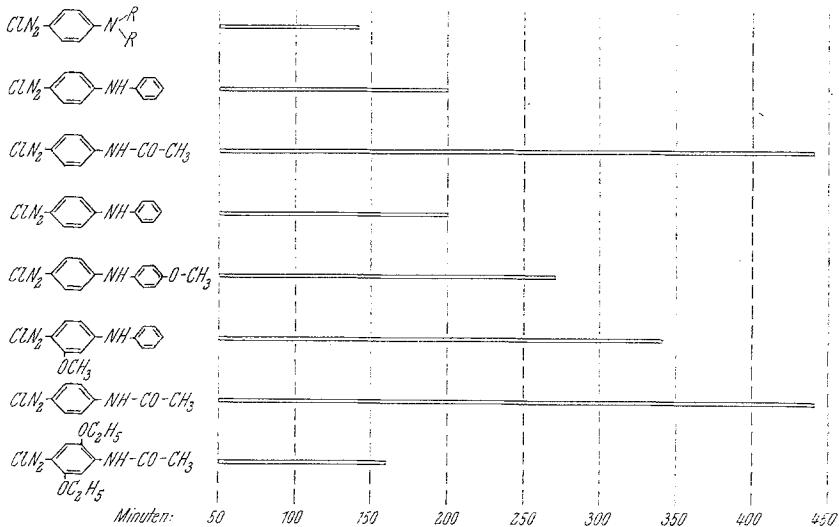


Abb. 5

Veranschaulichung der Abhängigkeit der Lichtempfindlichkeit von Strukturänderungen für Gruppen von variierten Stoffen die Zersetzungszeiten für je 1/40 000 Mol graphisch dargestellt.

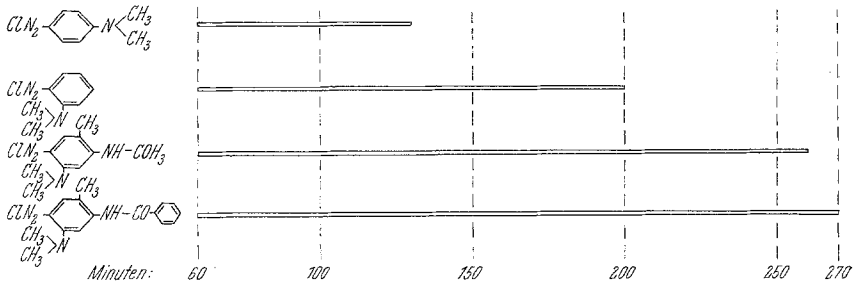


Abb. 6

Abb. 2 veranschaulicht den Einfluß der Substitution an den Alkylresten der p-Dialkylaminogruppe.

Abb. 3 zeigt den Einfluß von o- und m-Substitution am Benzolring der p-Aminoazobenzolderivate.

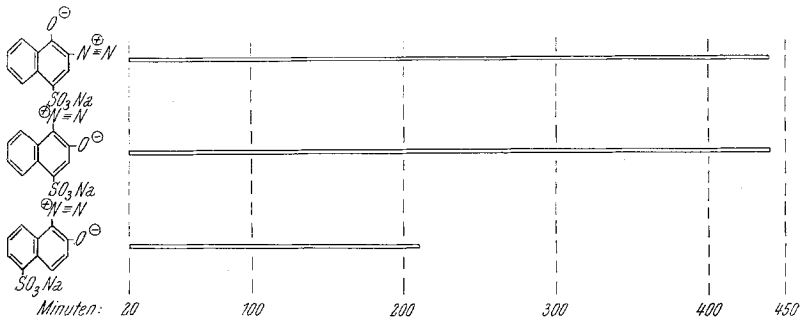


Abb. 7

Abb. 4 läßt den Einfluß gleichzeitiger o- und m-Substitution erkennen. Hierbei ist beachtenswert, daß keine Lichtstabilisierung eintritt, wenn sich der p-Stickstoff in einem Morpholinring befindet.

Abb. 5 veranschaulicht die Zersetzungszeiten von p-Dialkyl- und p-Arylaminoderivaten sowie p-Acylaminoderivaten mit und ohne zusätzliche Substitution am Benzol.

Abb. 6 stellt die Zersetzungszeiten des p-Dimethylaminoderivats denen des o-Dimethylaminoderivates und Varianten hiervon gegenüber.

Abb. 7 zeigt die Abhängigkeit der Photolysezeit von der Stellung der Sulfonatgruppe bei Diazonaphtholsulfonaten.