

KINETISCHER DEUTERIUMISOTOP-EFFEKT BEI AZOKUPPLUNG IN
APROTISCHEM MEDIUM

O. Szimán und A. Messmer

Zentralforschungsinstitut für Chemie der Ungarischen Akademie
der Wissenschaften, Budapest II., Ungarn

(Received in Germany 18 December 1967)

Aus den Untersuchungen von Zollinger und anderen Autoren ist bekannt, dass bei Azokupplungen in wässrigen Pufferlösungen ein kinetischer Isotop-Effekt nur in dem Fall auftritt, wenn das Molekül in ortho- oder peri-Stellung zum substituierenden Proton eine negative Gruppe von grossem Raumbedarf /u.B. eine Sulfogruppe/ enthält "1".

Die Autoren hatten bereits vorher gezeigt, dass in dipolaren, aprotischen Lösungsmitteln mit Aryldiazonium-fluoroboraten auch wasserunlösliche Azokomponenten gekuppelt werden können "2". Aus unseren neueren Versuchen geht hervor, dass die Reaktion von p-Methoxybenzoldiazonium-fluoroborat mit aromatischen Aminen die Hydrogenfluoroborate der betreffenden Azoverbindungen mit einer Ausbeute von über 75% ergibt.

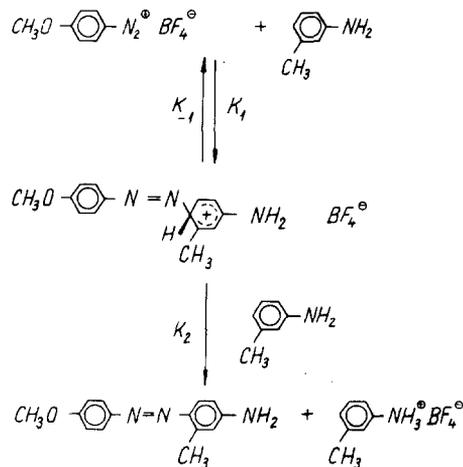
Zur Untersuchung des Reaktionsmechanismus wurden kinetische Messungen ausgeführt. p-Methoxybenzoldiazonium-fluoroborat wurde mit Aminen in Nitrobenzollösung mit einer Anfangskonzentration von $0,5 \cdot 10^{-2}$ mol/l in Reaktion gebracht. Dem Reaktionsgemisch wurden von Zeit zu Zeit Proben entnommen und das unreaktierte Diazoniumsalz wurde mit Wasser ausgeschüttelt. Die Konzentration des Diazoniumsalzes wurde unter Berücksichtigung der Verteilungskoeffizienten durch Kupplung mit einer auf $p_H = 8,9$ eingestellten Resorzinlösung fotometrisch bestimmt. Die Messergebnisse sind in Tabelle I. enthalten.

I. Tabelle

| C° | Amine | k_H $10^4 h^{-1} m^{-1}$ | dx/dt |
|-----------|------------------------|-------------------------------|-------------------|
| 50 | Dimethylanilin | 6,6 | $k_H/a-x/3$ |
| | m-Toluidin | 1,3 | |
| 20 | α -Naphthylamin | 14,0 | |
| | β -Naphthylamin | 62,0 | $k_H/a-x./a-2x/2$ |

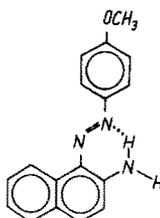
Es konnte festgestellt werden, dass die Reaktionsgeschwindigkeiten den gegebenen Differentialgleichungen dritter Ordnung entsprechen. Zur Erklärung der dritten Reaktionsordnung wird angenommen, dass von dem in der ersten elementaren Reaktionsstufe gebildeten σ -Komplex - infolge des aprotischen Charakters des Mediums - das Proton nur durch ein zweites Molekül des reagierendenamins abgelöst werden kann. /Es liegt hier somit ein Spezialfall der allgemeinen Basenkatalyse vor./

FIG. 1



Im weiteren übergibt die protonierte Base in einem Gleichgewichtsvorgang sein Proton an die gebildete Azoverbindung und wird selber wieder zu neuer Kupplung fähig. Im Fall der Azoverbindung des β -Naphthylamins tritt jedoch das Wasserstoffatom der Aminogruppe mit dem β -Stickstoff der σ -Azogruppe in Chelation und verliert dadurch stark an Basizität. Infolgedessen vermag die Azoverbindung des β -Naphthylamins das Proton der protonierten Base nur äusserst langsam zu übernehmen so bleibt β -Naphthylamin in protoniertem Zustand in einer mit der entstandenen Azoverbindung äquivalenten Menge zur Azokupplung dauernd ungeeignet.

FIG. 2



Deswegen musste in der Differentialgleichung der Reaktionsgeschwindigkeit die Konzentration des β -Naphthylamins mit $/a-2x/$ ausgedrückt werden.

Aus der dritten Ordnung der Reaktion und dem Vorhandensein einer Basenkatalyse folgt der Umstand, dass die Rückbildungsgeschwindigkeit des σ -Komplexes grösser als diejenige der Protonablösung ist $/k_2 \ll k_{-1}/$. In diesem Fall wird der Brutto-Verlauf der Bildung der Azoverbindung auch von der Ablösungsgeschwindigkeit $/k_2/$ des Protons von dem σ -Komplex beeinflusst,

$$\frac{dx}{dt} = \frac{k_1 k_2}{k_{-1}} D \cdot A^2$$

wobei \underline{D} und \underline{A} die Konzentrationen des Diazoniumkations, bzw. des aromatischen Amins bedeuten.

In diesem Fall ist somit ein kinetischer Isotopeneffekt zu erwarten. Zu dessen Nachweis werden durch 20 Minuten langes Kochen in D_1 -Essigsäure die Deutero-Analoga der bei den Versuchen verwendeten Amine hergestellt. Die Reaktionsbedingungen der Equilibration enthält Tab.II.

II. Tabelle

| Ausgangssubstanz | AcOD mol | D_2O mol | Isolationsverfahren |
|------------------------|-------------|---------------|----------------------------|
| m-Toluidin | 1,5 | 60 | Fraktionierte Destillation |
| α -Naphthylamin | 5,0 | 210 | Fällung mit D_2O |
| β -Naphthylamin | 11,0 | 750 | Eindampfen |

Die Equilibration wurde mit frischem Lösungsmittel dreimal wiederholt. Die Deuteriumreinheit der Produkte erwies sich auf Grund ihres NMR-Spektrums über 90%.

Die Kupplungsgeschwindigkeit der deuterierten Amine wurde unter gleichen Bedingungen bestimmt /Tab.III/.

III. Tabelle

| Deuterierte Amine | k_D $h^{-1}m^{-1}$ 10^4 | k_H/k_D |
|--|-----------------------------------|-----------|
| 2,4,6-tri-deutero-Dimethylanilin "3" | 4,4 | 1,5 |
| 2,4,6-tri-deutero-m-Toluidin | 1,3 | 1,0 |
| 2,4-di-deutero- α -Naphthylamin | 4,2 | 3,3 |
| 1-deutero- β -Naphthylamin | 14,0 | 4,4 |

Wie ersichtlich, zeigt sich im Fall der schwach basischen Naphthylamine ein erheblicher Deuterium-Isotopeneffekt. Unter den stark basischen Anilinverbindungen zeigt nur das Dimethylanilin einen geringen Effekt, wahr-

scheinlich, da die beiden Methylgruppen eine räumliche Hinderung bei der Berührung des Stickstoffatoms mit dem Proton des σ -Komplexes darstellen. Die Geschwindigkeitskonstanten k_1 und k_2 sind bei dem *m*-Toluidin beinahe gleich, die Protonablösung ist daher nicht geschwindigkeitsbestimmend. Dementsprechend lässt sich die Kupplung mit einer Geschwindigkeitsgleichung zweiter Ordnung auch beschreiben. Auf Grund unserer Untersuchungen tritt somit bei der Azokupplung nicht nur im Fall der sterischen Hinderung ein Deuterium-Isotopeneffekt auf, sondern im allgemeinen jedesmal, wenn das Reaktionsmedium aprotisch und der Kupplungsamin nicht zu basisch ist.

Das Inhalt dieses Artikels wird ausführlich in Acta Chimica Hungarica publiziert.

LITERATUR

1. H.Zollinger et Collab. Helv.Chim.Acta 38, 1597, 1617 /1955/.
41, 2274 /1958/.
- E.Helgstrand, B.Lamm: Arkh. f. Kemii. 20, 193 /1962/.
2. A.Messmer, O.Szimán: Angew.Chem. 79, 237 /1967/.
3. E.Shilow, F.Weinstein: Dokl. Akad. Nauk. 123, 96 /1958/.