

# NUKLEOPHILE SUBSTITUTIONEN AN s-TRIAZINEN—II<sup>1</sup>

## KINETIK UND MECHANISMUS DER SOLVOLYSE VON 2,4-DICHLOR-6-PHENYLAMINO-s-TRIAZIN

G. OSTROGOVICH, E. FLIEGL und R. BACALOGU

Laboratorium für organische Chemie, Technische Hochschule Str. Bocşa 6 Timişoara, Romania

(Received in Germany 21 October 1970; Received in the UK for publication 6 November 1970)

**Abstract**—The kinetics of nucleophilic substitutions of one Cl atom from 2,4-dichloro-6-phenylamino-s-triazin with water, methanol and phenol in the catalytic presence of tertiary amines has been studied. The reaction rate was found to be dependent on the concentration and basicity of the tertiary amines. The steric hindrance of the N atom also affects the rate. The nature and concentration of the hydroxylic compound has little influence. The low activation entropy supports a bimolecular mechanism. On this basis it was concluded that the rate determining step is the nucleophilic attack of the tertiary amine on the triazinic system.

DIE Bedeutung der nukleophilen Substitutionen der Cl atome an s-Triazinen für eine Reihe von Industrieverfahren hat uns bewogen, die schon bekannte,<sup>2</sup> aber als Mechanismus noch nicht festgelegte Katalyse der tertiären Amine zu studieren und sie von diesem Standpunkt aus zu klären.

### DISKUSSION DER ERGEBNISSE

Es wurden die pseudomonomolekularen Reaktionskonstanten gegenüber 2,4-Dichlor-6-phenylamino-s-triazin durch Verfolgung der Leitfähigkeit des Reaktionsgemisches in Gegenwart eines grossen Überschusses der Hydroxykomponente und des tertiärenamins in einer Acetonlösung bestimmt (Tabelle 1). Sie veranschaulichen den Ionisationsprozess des ersten Chloratoms am Dichlor-s-triazin-Molekül.

Da die viel grössere Beweglichkeit des Chloratoms aus 2,4-Dichlor-6-amino-s-triazin im Verhältnis zu der des 2-Chlor-4-hydroxy-6-amino-s-triazins gut bekannt<sup>3</sup> ist, kann die Hydrolyse eines der zwei Chloratome des Dichlor-s-triazins stattfinden, ohne dass das zweite Chloratom substituiert wird. Die Trennung und Analyse des in unserem Fall mit Wasser in Gegenwart von Pyridin erhaltenen 2-Chlor-4-hydroxy-6-phenylamino-s-triazin erbrachte den Beweis dafür.

Wie aus Tabelle 1 ersichtlich wird, ist die pseudomonomolekulare Reaktionskonstante proportional zur Konzentration des tertiärenamins. Daher konnte in allen Fällen eine Geschwindigkeitskonstante zweiter Ordnung bestimmt werden.

Andererseits haben weder die Art noch die Konzentration der Hydroxykomponente einen massgeblichen Einfluss.

Bei Verminderung der Wasserkonzentration ist ein schwaches Absinken der bimolekularen Reaktionskonstanten zu bemerken. Dieser Effekt ist auf die Änderung der Solvationskraft des Aceton-Wasser-Gemisches zurückzuführen (Nr. 1, 4 aus Tabelle 1). Aus derselben Tabelle (Nr. 1, 5, 6) geht hervor, dass beim Übergang von

TABELLE I. GESCHWINDIGKEITSKONSTANTEN DER SOLVOLYSE VON 2,4-DICHLOR-6-PHENYLAMINO-S-TRIAZIN IN GEGENWART TERTIÄRER AMINE

Tertiäres Amin Konz. M $\times 10$	Hydroxyl- komponente Konz. M		2,4-Dichlor-6-phenyl- amino-s-triazin Konz. $10^3$ M	t° C°	n°	$k_1^b \cdot 10^3$ s <sup>-1</sup> $\pm p^c$	$k_0^b \cdot 10^3$ s <sup>-1</sup>	$k_2^b \cdot 10^2$ 1/Mol s.	$k_2 \cdot 10^2$ 1/Mol s.
1. Pyridin									
2·62	H <sub>2</sub> O	11·30	7·68	25	10	3·38 $\pm$ 0·045	0·35	1·160	1·10 <sup>d</sup>
3·80			7·84		7	4·37 $\pm$ 0·034		1·060	
6·30			9·65		4	7·44 $\pm$ 0·09		1·130	
10·20			7·70		8	11·45 $\pm$ 0·07		1·080	
12·40			11·60		8	13·85 $\pm$ 0·09		1·090	
2. Pyridin									
12·00	H <sub>2</sub> O	11·30	7·85	15	9	7·86 $\pm$ 0·06	3·50	0·364	0·344 <sup>d</sup>
19·20			7·77		4	10·80 $\pm$ 0·27		0·328	
25·70			7·85		4	12·25 $\pm$ 0·11		0·340	
3. Pyridin									
2·53	H <sub>2</sub> O	11·30	7·40	35	9	5·10 $\pm$ 0·05	0·00	2·010	2·33 <sup>d</sup>
3·64			7·80		7	8·54 $\pm$ 0·065		2·340	
6·11			7·45		7	15·72 $\pm$ 0·15		2·570	
11·80			7·52		6	28·35 $\pm$ 0·11		2·400	
4. Pyridin									
6·40	H <sub>2</sub> O	8·60	7·65	25	5	7·24 $\pm$ 0·053		1·130	
		17·20	8·65		6	8·24 $\pm$ 0·085		1·290	
		22·90	8·48		5	8·87 $\pm$ 0·10		1·380	
5. Pyridin									
3·73	CH <sub>3</sub> OH	4·97	7·54	25	10	4·34 $\pm$ 0·063	1·1	0·870	0·792
6·25			7·45		10	5·64 $\pm$ 0·14		0·726	
12·40			6·76		10	10·78 $\pm$ 0·09		0·780	

6. Pyridin									
4·00	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> OH	2·24	7·15		8	3·67 ± 0·06		0·920	
6·50			8·20	25	9	5·60 ± 0·18	0·00	0·865	0·907
10·30			10·30		6	9·67 ± 0·15		0·935	
7. γ-Picolin									
2·12	H <sub>2</sub> O	11·30	7·30		5	6·46 ± 0·05		2·58	
3·16			7·68	25	6	9·35 ± 0·10	1·0	2·64	2·64
5·27			7·68		5	14·88 ± 0·20		2·69	
8. β-Picolin									
3·16	H <sub>2</sub> O	11·30	7·35		7	5·59 ± 0·06		1·53	
5·25			8·00	25	7	9·36 ± 0·25	0·7	1·62	1·58
10·40			7·70		7	17·20 ± 0·44		1·58	
9. α-Picolin									
27·00	H <sub>2</sub> O	11·30	7·77	50	10	0·952 ± 0·03		0·352	
10. Triäthylendiamin									
1·03	H <sub>2</sub> O	11·30	8·05		12	34·8 ± 0·019		17·3	
1·83			8·73	25	8	64·5 ± 0·024	17·0	25·9	21·3
2·80			9·63		5	75·0 ± 0·15		20·7	
11. N-Methylpiperidin									
1·33	H <sub>2</sub> O	11·30	6·22		8	42·6 ± 0·28		25·6	
1·80		11·44	9·0	25	8	52·6 ± 0·27	8·5	24·5	25·0
2·68		9·20	9·16		7	75·7 ± 0·39		25·0	

<sup>a</sup> Anzahl der bestimmten Konstanten

<sup>b</sup>  $k_1 = k_0 + k_2$  [tert. Amin]

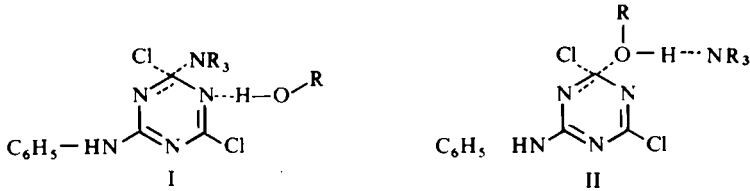
<sup>c</sup>  $p = 0·675 \sqrt{(X - X)^2/n^2}$

<sup>d</sup>  $\Delta S^\ddagger = -14·4$  cal/Mol Grad

$\Delta H^\ddagger = 16·0$  Kcal/Mol

Wasser zu Methanol oder Phenol (Komponenten mit sehr unterschiedlichem nukleophilen Charakter) eine unbedeutende Senkung der Konstanten bewirkt wird, welche auf denselben Umstand wie oben zurückgeführt werden kann.

Damit kann ausgeschlossen werden, dass die Hydroxykomponente als elektrophiler Katalysator im langsamsten Schritt eingreift (I) oder dass das tertiäre Amin die Rolle einer Hilfsbase beim Angriff der Hydroxykomponente übernimmt (II).



In der graphischen Darstellung der Abhängigkeit des  $\log k$  von  $pK_a$  der Amine (Bild 1) ist zu erkennen, dass die zu Pyridin,  $\beta$ - und  $\gamma$ -Picolin sowie Triaethylendiamin gehörigen Punkte eine zufriedenstellende Gerade bilden (Nr. 1, 7, 8 und 10 Tabelle 1). Methylpiperidin (Nr. 11) und vor allem  $\alpha$ -Picolin (Nr. 9) zeigen eine viel geringere katalytische Aktivität, als von ihnen auf Grund ihrer Basizität zu erwarten ist, was einen sehr bedeutenden sterischen Effekt veranschaulicht. Hiermit kann auch eine einfache basische Katalyse ausgeschlossen werden.

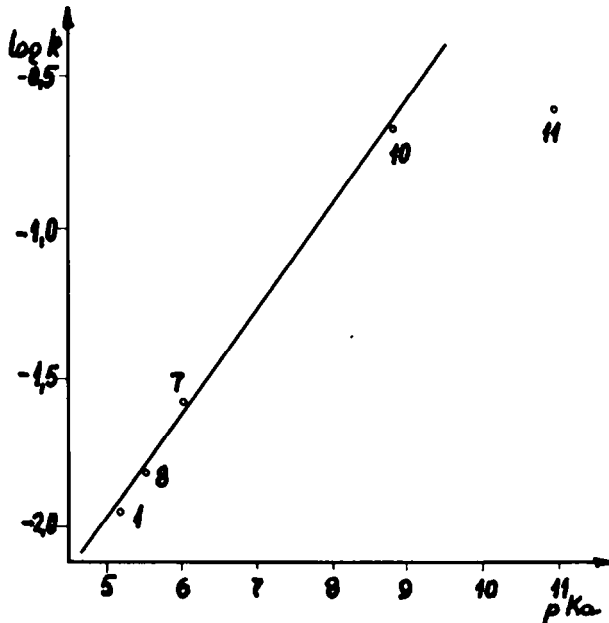
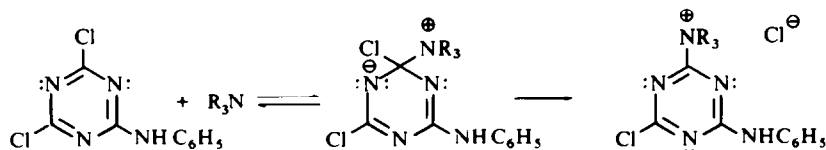


ABB 1. Logarithmische Auftragung von  $k_2$  (25° Aceton—Wasser 11:3 Mol/Liter) gegen  $pK_a$  (25° Wasser).

Die oben angezeigten Ergebnisse führen zu der Annahme, dass die tertiären Amine die Rolle eines nukleophilen Katalysators bei der Eliminierung des Chloratoms aus 2,4-Dichlor-6-phenylamino-s-triazin nach dem folgenden Schema spielen:



Die relativ niedere Aktivierungsentropie ( $-14.4$  cal/mol grad) welche im Übergangszustand des geschwindigkeitsbestimmenden Prozesses eine grössere Ordnung voraussetzt als im Anfangszustand, sowie das Ansteigen der Reaktionsgeschwindigkeit mit der Solvatationsfähigkeit des Lösungsmittels ist im Einklang mit dem Erscheinen von Ladungen im Übergangszustand und berechtigt uns anzunehmen, dass der langsamste Schritt der nukleophilen Angriff des tertiären Amins ist.

### BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

*Substanzen.* 2,4-Dichlor-6-phenylamino-s-triazin wurde aus Cyanursäurechlorid und Anilin nach bekannten Verfahren dargestellt<sup>5</sup> und durch wiederholtes Umkristallisieren aus Benzol gereinigt. Die Reinheit wurde durch Schmelzpunkt und Elementaranalyse geprüft F 136–137 °C Lit.<sup>5</sup> 137°. (Ber. N, 23.2%; gef. N, 23.38%; 22.90%).

Pyridin p.a. (Reanal),  $\alpha$ -Picolin p.a. (Carl Roth),  $\beta$ -Picolin p.a. (Serva),  $\gamma$ -Picolin (Australanal) und N-Methylpiperidin p.a. (Merck) wurden über KOH getrocknet und destilliert. Triäthylendiamin p.a. (Light and Co) wurde als solches verwendet. Aceton p.a. (Reactivul) wurde längere Zeit mit  $K_2CO_3$  getrocknet, abdestilliert, dann kurze Zeit mit  $P_4O_{10}$  behandelt und von neuem destilliert. Die Reinheit wurde durch Gaschromatographie und Infrarotspektroskopie geprüft (Reinheit 99.95%). Methanol p.a. (Reactivul) wurde mit Magnesiumspänen und Jodzusatz gekocht und abdestilliert, während Phenol p.a. (Chemapol) nur destilliert wurde.

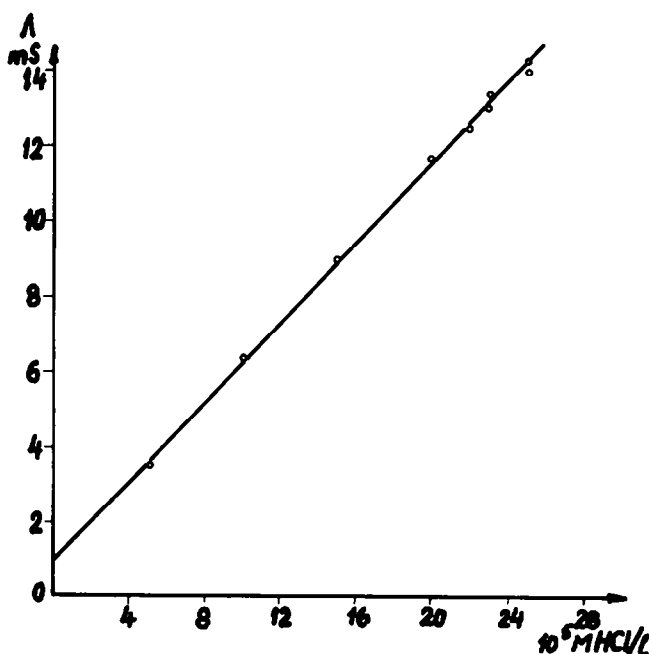


Abb. 2. Auftragung der Leitfähigkeit gegen die Konzentration der Salzsäure (Aceton, Wasser 11:3 Mol/Liter, Pyridin 0:63 Mol/Liter, 25°).

Aus einer der Proben der Hydrolyse in Gegenwart von Pyridin wurde das Produkt isoliert und durch Elementaranalyse als 2-Chlor-4-hydroxy-6-phenylamino-s-triazin charakterisiert. (Ber: Cl, 16.2; Gef: Cl 17.5; 15.2%).

*Kinetische Messungen.* Das Aceton, die nukleophile Komponente und das tertiäre Amin befinden sich in einer thermostatierten Leitfähigkeitszelle und das Dichlortriazin in einem dünnwandigen Reagenzglas, welches im Nullmoment des Prozesses durchstochen wurde. Die Zelle war mit Spiralrührer, Thermometer und einer Elektrode, die an einen Leitfähigkeitsmesser des Typs OK-102 Radelkis (UVR) angeschlossen war, ausgestattet. Da der Reaktionsprozess äusserst schnell verlief, wurden die Leitfähigkeitswerte unmittelbar durch ein Universal-Registriergerät vom Typ G1B1 Carl Zeiss Jena (DDR) aufgezeichnet. Dadurch konnten sogar die Reaktionsprozesse von einer Dauer von 20 Sekunden verfolgt werden. (Die Mischungszeit beträgt 1.0–2.5 sec.)

TABELLE 2. DIE GESCHWINDIGKEITSKONSTANTEN DER HYDROLYSE DES 2,4-DICHLOR-6-PHENYLAMINO-S-TRIAZIN IN ACETON (25° PYRIDIN 2. 62. 10<sup>-1</sup> M; WASSER 11.30 M; 2,4-DICHLOR-6-PHENYLAMINO-S-TRIAZIN 7, 68. 10<sup>-3</sup> M)

$$\Lambda_{\infty} - \Lambda_0 = 1.47 \text{ mS}$$

$\tau$ s	$\Lambda_t - \Lambda_0$ mS	$\log \frac{\Lambda_{\infty} - \Lambda_0}{\Lambda_{\infty} - \Lambda_t}$	$k_1 \times 10^3$ s <sup>-1</sup>	$k_1 \times 10^3$ s <sup>-1</sup>
39	0.27	0.064	3.78	
69	0.33	0.111	3.70	
132	0.53	0.195	3.43	
162	0.62	0.238	3.40	
222	0.77	0.322	3.34	3.38 ± 0.045
252	0.85	0.375	3.42	
282	0.87	0.390	3.18	
312	0.93	0.435	3.22	
342	0.97	0.468	3.15	
402	1.06	0.556	3.18	

Zur Berechnung der Reaktionskonstanten wurde die Leitfähigkeit des Reaktionsgemisches (Aceton mit 11.3 Mol Wasser/l und 6.3. 10<sup>-1</sup> Mol Pyridin/l) im Verhältnis zur Konzentration der Salzsäure gemessen. Wie aus Bild 2 ersichtlich, erhielten wir eine Gerade, wodurch die Berechnung der pseudo monomolekularen Reaktionskonstanten direkt aus den Leitfähigkeitsergebnissen nach der Gleichung:

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{\Lambda_{\infty} - \Lambda_0}{\Lambda_{\infty} - \Lambda_t}$$

möglich ist.

Tabelle 2 zeigt ein typisches Beispiel für die Änderung der Leitfähigkeit sowie des Parameters  $\log (\Delta_{\infty} - \Delta_0)/(\Delta_{\infty} - \Delta_t)$  im Verhältnis zur Zeit. Wie aus diesem Beispiel ersichtlich ist, stellt es einen allgemeinen Fall dar, in dem die Linearität bis zu hohen Umwandlungsgraden (80–90%) erhalten bleibt.

Die Aktivierungsgrößen wurden mit Hilfe der Arrhenius-Gleichung in gewöhnlicher Weise für 300°K berechnet.

#### LITERATUR

- <sup>1</sup> G. Ostrogovich, R. Bacaloglu und E. Fliegl, *Tetrahedron* **24**, 2701 (1968)
- <sup>2</sup> B. Bitter und H. Zollinger, *Helv. Chim. Acta* **44**, 812 (1961)

- <sup>3</sup> E. M. Smolin und D. Rapaport *s-Triazines and derivatives*. Interscience, New York–London (1959)  
S. Horrobin, *J. Chem. Soc.* 4130 (1963)
- <sup>4</sup> D. D. Perrin, *Dissociation constants of organic bases*. Butterworths, London (1965)
- <sup>5</sup> N. V. Kozlova, D. F. Kutepov, D. N. Hohlov und A. I. Krimova, *Zh. Obshchei Khim.* **33**, 3303 (1963)