

Pulsradiolytische Untersuchung kurzlebiger Hydrate von aromatischen Nitrosoverbindungen*

Von

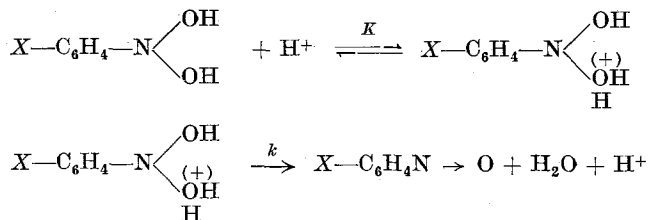
W. Grünbein, A. Fojtik** und A. Henglein

Aus dem Hahn—Meitner-Institut für Kernforschung Berlin,
Sektor Strahlenchemie, Berlin-Wannsee

Mit 6 Abbildungen

(Eingegangen am 4. April 1970)

Die Hydrate aromatischer Nitrosoverbindungen werden als kurzlebige Zwischenprodukte bei der Reduktion der entsprechenden Nitroverbindungen in wäßriger Lösung gebildet. Die Brutto-Geschwindigkeitskonstante k_b erster Ordnung der Wasserabspaltung aus einem Nitrosobenzolhydrat nimmt zunächst mit fallendem pH-Wert zu, um dann einem Grenzwert k zuzustreben. Die Ergebnisse werden durch einen zweistufigen Mechanismus gedeutet:



Die Gleichgewichtskonstante K und die Zerfallskonstante k erster Ordnung wurden bestimmt. Während k nur wenig von der Natur des Substituenten X abhängt, besteht zwischen K und der Hammettkonstante σ von X die Beziehung

$$\log \frac{K}{K_0} = 2,2 \cdot \sigma$$

(K_0 = Dissoziationskonstante für $X = \text{H}$).

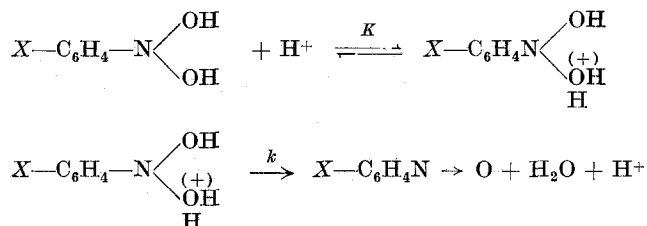
Pulse Radiolytic Investigation of Short-lived Hydrates of Aromatic Nitroso Compounds

Short lived hydrates of aromatic nitroso compounds are formed in the reduction of the corresponding nitro compounds in

* Herrn Prof. Dr. E. Broda zum 60. Geburtstag gewidmet.

** Institut für Physikalische Chemie der Tschechoslowakischen Akademie der Wissenschaften zu Prag.

aqueous solution. The overall first order rate constant k_b of the dehydration of a nitrosobenzene hydrate at first increases with decreasing pH and finally approaches a limiting value k . The results are explained by a two step mechanism:



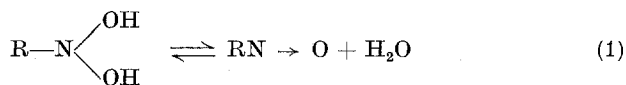
The equilibrium constant K and the first order decay constant k were determined. k depends only little on the nature of the substituent X . The following relationship between K and the Hammett constant σ of X was found:

$$\log \frac{K}{K_0} = 2.2 \cdot \sigma$$

(K_0 = dissociation constant for $X = \text{H}$).

Einleitung

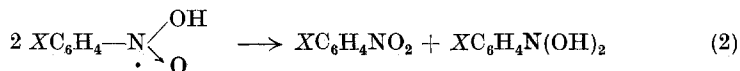
Organische Nitrosoverbindungen sollten wie die isoelektronischen Aldehyde in wäßriger Lösung Hydrate bilden. Alle bisherigen Versuche, Gleichgewichte der Art



nachzuweisen, haben zu der Erkenntnis geführt, daß das Hydrat in nicht meßbarer Konzentration vorliegt. Z. B. sind ^{18}O -Austauschversuche zwischen Nitrosoverbindungen und H_2^{18}O negativ verlaufen¹. Die Existenz von Nitrosohydraten wird freilich durch Versuche über das Gleichgewicht nach Gl. (1) nicht ausgeschlossen. Bei pulsradiolytischen Untersuchungen hat man auf Grund kinetischer und spektroskopischer Beobachtungen Hydrate von Nitrosoverbindungen als kurzlebige Zwischenprodukte der Reduktion von aromatischen Nitroverbindungen in wäßriger Lösung erkannt². Erstes Produkt der Reduktion einer Nitroverbindung $\text{XC}_6\text{H}_4\text{NO}_2$ in saurer Lösung ist das Radikal $\text{XC}_6\text{H}_4\text{NO}_2\text{H}$; es liefert bei der Disproportionierung das Nitrosohydrat

¹ H. Dahn und P. Wyss, Bull. Soc. Vaud. SC. Nat. **69**, 385 (1967); Chem. Abstr. **68**, 48671 a.

² K.-D. Asmus, A. Wigger und A. Henglein, Ber. Bunsenges. physik. Chem. **70**, 862 (1966).

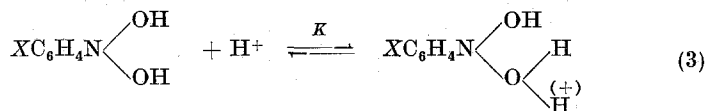


Radikale vom Typ $\text{X—C}_6\text{H}_4\text{NO}_2\text{H}$ sind für zahlreiche Substituenten X beobachtet worden. Sie stellen mittelstarke Säuren dar, deren Dissoziationskonstanten, Absorptionsspektren und Geschwindigkeitskonstanten der Disproportionierung nach Gl. (2) gemessen worden sind³.

Wie erwähnt, sind die nach Gl. (2) gebildeten Nitrosohydrate kurzlebig. Sie zerfallen unter Abspaltung von Wasser, wobei die entsprechenden Nitrosoverbindungen entstehen. Da letztere im Gegensatz zu den Hydraten ein starkes Absorptionsmaximum wenig oberhalb 3000 Å haben, läßt sich der Zerfallsprozeß verfolgen, indem man den zeitlichen Aufbau der Absorption bei dieser Wellenlänge registriert. Praktisch geht man so vor, daß man eine verdünnte wäßrige Lösung der Nitroverbindung mit einem kurzzeitigen Puls energiereicher Elektronen bestrahlt. Ein Teil der gelösten Nitroverbindung wird hierdurch reduziert. Die entstandenen Radikale vom Typ $\text{X—C}_6\text{H}_4\text{NO}_2\text{H}$ disproportionieren sich nach dem Puls gemäß Gl. (2), und schließlich spaltet das gebildete Nitrosohydrat Wasser ab. Die optische Absorption der Lösung vor, während und nach dem Strahlpuls wird als Funktion der Zeit durch eine elektronische Methode registriert^{2, 3, 4}.

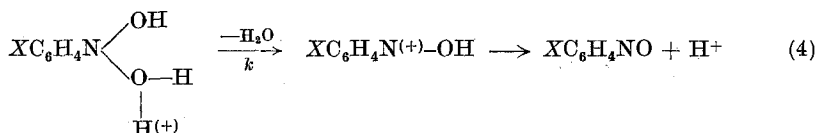
Im folgenden wird über Versuche zur Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten der Dehydratation von Nitrosohydraten aus verschieden substituierten Nitrobenzolen $\text{XC}_6\text{H}_4\text{NO}_2$ berichtet. Die Geschwindigkeitskonstanten wurden jeweils bei verschiedenen pH-Werten der Lösung gemessen. Das Ziel der Versuche war es, einen Zusammenhang zwischen der Hammettkonstanten des Substituenten und der Geschwindigkeit der Dehydratation zu finden sowie Details des Dehydratationsprozesses quantitativ aufzuklären.

Bei früheren Versuchen war bereits beobachtet worden, daß die Dehydratation eines Nitrosohydrats um so schneller verläuft, je höher die Wasserstoffionenkonzentration der Lösung ist². Zur Erklärung dieser Erscheinung wurde ein mehrstufiger Mechanismus angenommen⁴:



³ W. Grünbein, A. Fojtik und A. Henglein, Z. Naturforsch. **24 b**, 1336 (1969).

⁴ W. Grünbein und A. Henglein, Ber. Bunsenges. physik. Chem. **73**, 376 (1969).



Danach wird das Nitrosohydrat zunächst protoniert [Gl. (3)]. Von den folgenden Prozessen [Gl. (4)] ist die Wasserabspaltung im Vergleich zur Deprotonierung des Zwischenkörpers $\text{XC}_6\text{H}_4\text{NOH}^+$ viel langsamer. Die Gesamtgeschwindigkeitskonstante der Dehydratation wird nach diesem Mechanismus durch die Dissoziationskonstante K des Gleichgewichts nach Gl. (3) und die Zerfallskonstante k erster Ordnung des protonierten Nitrosohydrats bestimmt. Im folgenden werden die Konstanten K und k aus den Meßergebnissen abgeleitet.

2. Experimentelles und Auswerteverfahren

Die Methode der Elektronenstrahl-Pulsradiolyse ist früher schon beschrieben worden (1,6 MeV-Elektronen, 10 mA-Strahlstrom; 0,5—50 μs Pulslänge; 700 rad pro μs des Pulses)⁵⁻⁷.

Die wäßr. Lösungen enthielten die Nitroverbindungen in einer Konzentration von $10^{-4} M$. Sie enthielten ferner $10^{-1} M$ Isopropylalkohol und die erforderliche Menge HClO_4 , um den jeweils gewünschten pH-Wert einzustellen. Die Lösungen wurden durch 1stdg. Durchleiten reinen Argons von Luft befreit. Die Strahlung erzeugt aus dem Wasser hydratisierte Elektronen, H-Atome und OH-Radikale⁷. In stark saurer Lösung findet die Reaktion $e_{aq}^- + \text{H}^+ \rightarrow \text{H}$ statt. Die H-Atome und OH-Radikale reagieren mit dem in relativ hoher Konzentration vorhandenen Isopropylalkohol unter H-Atomabstraktion; die gebildeten Isopropylalkohol-Radikale reduzieren anschließend die Nitroverbindung. Alle diese Reaktionen laufen bei den angewandten Konzentrationen während des Strahlungspulses von etwa 1 μs ab. Nach dem Puls sind demnach die Radikale der halbreduzierten Nitroverbindung vorhanden, die nach Gl. (2) weiterreagieren²⁻⁴.

Abb. 1 zeigt verschiedene Oszillogramme, die den zeitlichen Verlauf der Absorption bei verschiedenen pH-Werten der Lösung wiedergeben. Die eingesetzte Nitroverbindung war m-Nitrobenzoesäure. Die Registrierung erfolgte bei 3100 Å, wo die letztlich entstehende Nitrosoverbindung, m-COOH-C₆H₄NO, maximal absorbiert. Aber auch das zunächst entstandene Radikal m-COOH-C₆H₄NO₂H hat bei jener Wellenlänge noch starke Wechselwirkung mit Licht. Man erkennt dies an der Erhöhung der Absorption bei 3100 Å unmittelbar nach dem Puls. Die Absorption fällt dann zunächst ab, und zwar ergab die quantitative Untersuchung dieses Abklingens, daß ein Prozeß zweiter Ordnung vorliegt, wie es auf Grund der Disproportionierung der Radikale nach Gl. (2) zu erwarten war.

⁵ A. Henglein, *Allgem. und Prakt. Chem.* **17**, 295 (1966).

⁶ G. Beck, *Int. J. Radiat. Phys. Chem.* **1**, 361 (1969).

⁷ Vgl. A. Henglein, W. Schnabel und J. Wendenburg, „Einführung in die Strahlenchemie“, Verlag Chemie, Weinheim 1969.

Nach längeren Zeiten beobachtet man einen Wiederaufbau der Absorption; dieser Aufbau ist von erster Ordnung und wird der Bildung der Nitrosoverbindung durch Zerfall des zunächst entstandenen, bei 3100 Å kaum absorbierenden Nitrosohydrats zugeschrieben. Um die Bruttogeschwindigkeitskonstante k_b des Aufbaues zu bestimmen, trug man das Verhältnis $(E_\infty - E)/E_\infty$ halblogarithmisch gegen die Zeit t nach dem Strahlungspuls auf. E ist die Extinktion der Lösung zur Zeit t und E_∞ die Endextinktion der Lösung nach sehr langer Zeit. Abb. 2 zeigt diese Auftragung für die Oszillogramme nach Abb. 1. Für eine Reaktion erster Ordnung sollte zwischen $\lg(E_\infty - E)/E_\infty$ und t Proportionalität bestehen. Dies ist bei langen Zeiten, nach denen die Radikale verschwunden sind und die Absorption der Lösung praktisch nur durch die anwesende Nitrosoverbindung bestimmt wird, der Fall. k_b ergab sich aus dem Anstieg des geradlinigen Anteils der Kurve bei längeren Zeiten.

Abb. 1 läßt auch erkennen, daß dieses Auswerteverfahren nicht immer bei hoher H^+ -Konzentration der Lösung anwendbar ist. Wie bereits erwähnt, nimmt k_b mit steigender H^+ -Konzentration zu. Dies wirkt sich

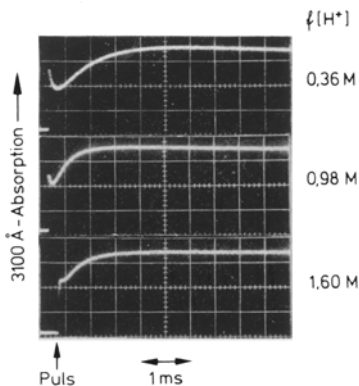


Abb. 1. Absorption bei 3100 Å als Funktion der Zeit bei verschiedenen pH-Werten (Lösung: 10^{-4} M m-Nitrobenzoesäure, 10^{-1} M Isopropylalkohol)

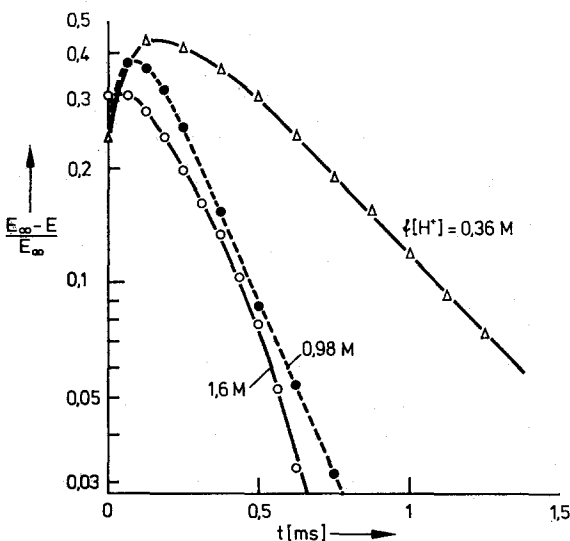


Abb. 2. Auftragung von $E_\infty - E/E_\infty$ gegen die Zeit t nach dem Strahlungspuls in halblogarithm. Maßstab (Daten nach Abb. 1)

in den Oszillogrammen so aus, daß der anfängliche Abfall und spätere Aufbau der Absorption immer weniger zu unterscheiden sind. Wenn die Geschwindigkeit der Dehydratation vergleichbar mit der Geschwindigkeit der Disproportionierung der Radikale ist, wird praktisch kein Aufbau rein erster Ordnung mehr beobachtet. Bei einigen der untersuchten Nitrosohydrate war die Geschwindigkeit der Dehydratation bereits bei relativ hohen pH-Werten so schnell, daß Messungen der Geschwindigkeitskonstante nur in einem ziemlich kleinen pH-Bereich möglich waren.

Schließlich sei noch erwähnt, daß der Aufbau der Nitrosoverbindung nicht verfolgt werden kann, wenn sie nicht stärker als das Radikal absorbiert. Ein typisches Beispiel hierfür ist das früher untersuchte p-Nitrophenol. Hier hatte man einen Abfall rein zweiter Ordnung der Absorption nach dem Strahlpuls beobachtet, der bei langen Zeiten in die Endabsorption der Nitrosoverbindung mündete; der Abfall zweiter Ordnung war so gedeutet worden, daß k_b des p-Nitrosophenolhydrats so groß ist, daß die Disproportionierung der Radikale die Geschwindigkeit des Gesamtvorgangs nach Gl. (2)–(4) bestimmt⁴.

Der Mechanismus der Dehydratation nach Gl. (3) und (4) läßt erwarten, daß die Bruttogeschwindigkeitskonstante k_b bei großen H^+ -Konzentrationen, bei denen das Gleichgewicht nach Gl. (3) praktisch ganz auf der rechten Seite liegt, unabhängig von $[H^+]$ und gleich k ist. Bei kleinen H^+ -Konzentrationen war dagegen Proportionalität zwischen k_b und $[H^+]$ zu erwarten. Eine kinetische Behandlung des vorgelagerten Gleichgewichts nach Gl. (3) und des Zerfalls erster Ordnung nach Gl. (4) liefert die Beziehung

$$\frac{1}{k_b} = \frac{1}{k} + \frac{K}{k} \cdot \frac{1}{f \cdot [H^+]}, \quad (5)$$

wobei K folgendermaßen definiert ist:

$$K = \frac{f \cdot [H^+] [XC_6H_4N(OH)_2]}{[XC_6H_4N(OH)_2H^+]} \quad (6)$$

f ist der Aktivitätskoeffizient des H^+ -Ions, der der Literatur entnommen wurde⁸. Die Auftragung von $\frac{1}{k_b}$ gegen die reziproke Aktivität der H^+ -Ionen sollte eine Gerade liefern, aus deren Schnitt mit der Ordinatenachse die Zerfallskonstante und aus deren Anstieg das Verhältnis K/k und somit auch K bestimmt werden können.

3. Meßergebnisse

Einen Überblick über alle erhaltenen Meßergebnisse gibt Abb. 3, in der die gemessene Bruttogeschwindigkeitskonstante k_b gegen die H^+ -Aktivität der Lösung aufgetragen ist. Bei Nitrobenzol, p-Chlor-nitrobenzol und m-Nitrotoluol erreichte man in dem zugänglichen pH-Bereich fast den Endwert von k_b bei hoher H^+ -Aktivität. In allen anderen Fällen beobachtete man nur die erwähnte Proportionalität zwischen k_b und $f(H^+)$.

⁸ A. Robinson und R. Stokes, „Electrolyte Solutions“, Butterworths 1959, 9, 491.

Wie man an Hand der Beispiele in Abb. 4 erkennt, liefert die Auftragung von $\frac{1}{k_b}$ gegen $\frac{1}{f(\text{H}^+)}$ im Falle der zuerst erwähnten Verbindungen (Endwert von k_b fast beobachtbar) Gerade, die die Ordinatenachse in einem Punkt schneiden, der vom Ursprung des Koordinatensystems weit

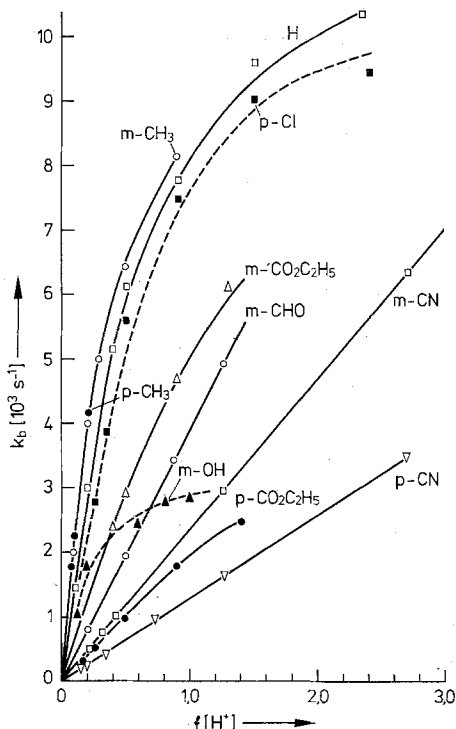


Abb. 3

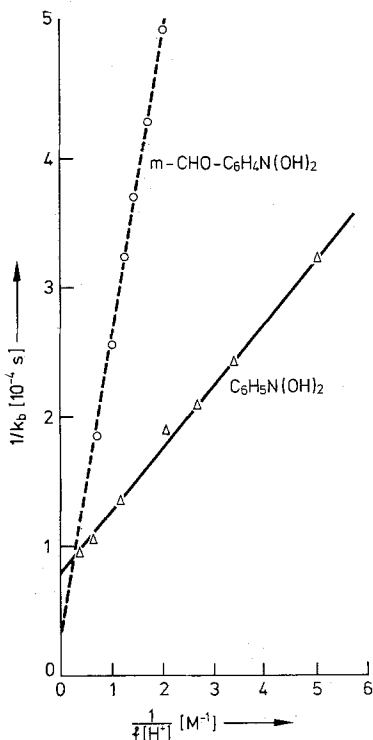


Abb. 4

Abb. 3. Gemessene Bruttogeschwindigkeitskonstante k_b als Funktion der H^+ -Aktivität für verschieden substituierte Hydrate des Nitrosobenzols

Abb. 4. Auftragung von $\frac{1}{k_b}$ gegen die reziproke H^+ -Aktivität für einige Nitrosobenzolhydrate $\text{XC}_6\text{H}_4\text{N}(\text{OH})_2$

entfernt ist. k_b kann in diesen Fällen mit erheblicher Genauigkeit bestimmt werden. Da das Verhältnis K/k aus dem Anstieg der Geraden recht genau erhalten werden kann, ist der errechnete Wert für K hier nur mit einem relativ kleinen Fehler behaftet. Bei den anderen Verbindungen, bei denen nur der Proportionalitätsbereich der Abhängigkeit für k_b von der H^+ -Aktivität beobachtet werden konnte, liefert der

Schnitt mit der Ordinatenachse kleine Abschnitte. k und K sind dann mit einem viel größeren Fehler behaftet. Tab. 1 enthält alle ermittelten Werte von k und K . In drei Fällen wurde auf die Errechnung der Einzelwerte von K und k verzichtet, weil die Ermittlung des Achsenabschnitts auf der $1/k$ -Achse zu ungenau war. Die Ungenauigkeit der Bestimmung von k bzw. K macht sich in der Tabelle ferner in der angegebenen Fehlergrenze für den pK -Wert des protonierten Nitrosohydrats bemerkbar ($pK = -\log K$).

Tabelle 1. Auswertung der Meßdaten aus Diagrammen gemäß Abb. 4 und nach Gl. (5)

Substituent	σ^9	$\frac{K}{k} [M \cdot s]$	$k [s^{-1}]$	$K [M]$	pK
H	0	$4,8 \cdot 10^{-5}$	$1,2 \cdot 10^4$	0,57	$0,24 \pm 0,2$
m-OH	-0,002	$5,6 \cdot 10^{-5}$	$3,5 \cdot 10^3$	0,19	$0,72 \pm 0,2$
m-CH ₃	-0,07	$3,4 \cdot 10^{-5}$	$1,2 \cdot 10^4$	0,41	$0,4 \pm 0,2$
p-CH ₃	-0,17	$4,3 \cdot 10^{-5}$			
m-COOC ₂ H ₅	0,4	$1,9 \cdot 10^{-4}$	$2,3 \cdot 10^4$	4,5	$-0,65 \pm 0,2$
p-COOC ₂ H ₅	0,52	$5,1 \cdot 10^{-4}$			
m-CN	0,68	$4,2 \cdot 10^{-4}$	$4,6 \cdot 10^4$	19,5	$-1,29 \pm 0,5$
p-CN	0,63	$7,7 \cdot 10^{-4}$			
p-Cl	0,23	$9,5 \cdot 10^{-5}$	$3,6 \cdot 10^4$	3,6	$-0,53 \pm 0,2$
m-COOH	0,36	$2,1 \cdot 10^{-4}$	$1,1 \cdot 10^4$	2,2	$-0,34 \pm 0,2$
m-CHO	0,36	$2,5 \cdot 10^{-4}$	$2,8 \cdot 10^4$	7,0	$-0,85 \pm 0,5$

4. Diskussion

In Abb. 5 findet man die Auftragung von $\log K/k$ nach Tab. 1 gegen die *Hammett*-konstante σ des Substituenten X . Die σ -Werte wurden der Literatur entnommen⁹. Die Meßpunkte liegen auf einer Geraden, wie es auf Grund der *Hammett*-gleichung $\log \frac{K}{k} = \sigma \cdot \rho$ zu erwarten war (ρ = Reaktionskonstante). Die Bruttogeschwindigkeitskonstante ist nach Gl. (5) um so größer, je kleiner das Verhältnis $\frac{K}{k}$ ist. Extrapoliert man die Gerade nach Abb. 5 zu kleinen K/k -Werten (gestrichelt in Abb. 5), so lassen sich die Geschwindigkeitskonstanten der Dehydratation für substituierte Nitrosobenzolhydrate abschätzen, deren Substituenten X stark negative σ -Werte haben. In Abb. 5 ist das Beispiel $X = p\text{-OH}$ angeführt, dessen σ -Wert $-0,4$ beträgt. Die hohe Geschwindigkeit der Dehydratation macht die bereits in Abschnitt 2 erwähnte Tatsache verständlich, wonach der Zerfall des p -Hydroxynitrosobenzolhydrats früher

⁹ H. H. Jaffé, Chem. Reviews **53**, 191 (1953).

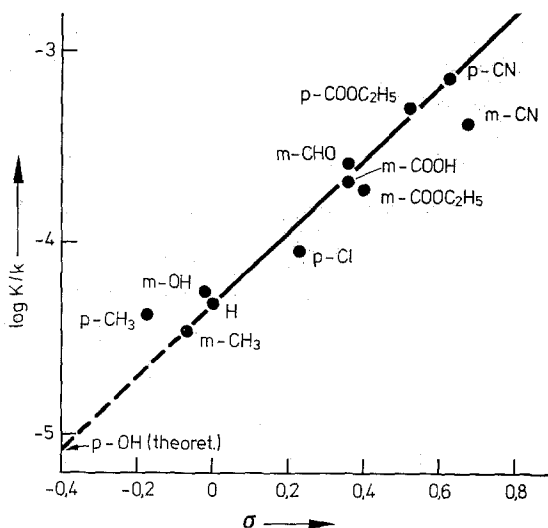


Abb. 5. $\log K/k$ als Funktion der *Hammett*-Konstanten σ für verschiedene Substituenten am Nitrosobenzolhydrat $\text{XC}_6\text{H}_4\text{N}(\text{OH})_2$

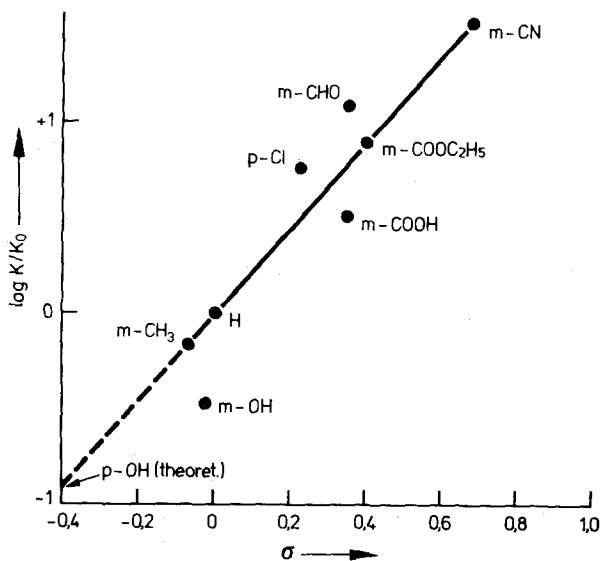


Abb. 6. $\log K/K_0$ als Funktion der *Hammett*-Konstanten σ für verschiedene Substituenten X am Nitrosobenzolhydrat $\text{XC}_6\text{H}_4\text{N}(\text{OH})_2$ (K_0 = Dissoziationskonstante des protonisierten Nitrosobenzolhydrats als Grundkörper)

nicht zu beobachten war, weil er zu schnell im Vergleich zur Bildung des Hydrats aus dem entsprechenden Radikal $\text{OH}-\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2\text{H}$ ist.

Aus Tab. 1 erkennt man, daß k relativ wenig vom Substituenten X abhängt. k liegt in der Nähe von $2 \cdot 10^4 \text{ s}^{-1}$, entsprechend Halbwertszeiten um $\ln 2/2 \cdot 10^4 = 3 \cdot 10^{-5} \text{ s}$ der protonierten Nitrosohydrate in bezug auf ihre spontane Wasserabspaltung. Die Abhängigkeit des Verhältnisses $\frac{K}{k}$ und der Bruttogeschwindigkeitskonstanten k_b von der Natur des Substituenten wird also im wesentlichen dadurch hervorgerufen, daß die Dissoziationskonstante K sich stark mit der *Hammett*-konstanten des Substituenten verändert. Abb. 6 zeigt den Logarithmus des Verhältnisses $\frac{K}{K_0}$ (K_0 = Dissoziationskonstante des protonierten Nitrosobenzolhydrats als Grundkörper) in Abhängigkeit vom σ -Wert. Die eingezeichneten Punkte weichen nun stärker von der Geraden ab als in Abb. 5; dies wird darauf zurückgeführt, daß $\frac{K}{k}$ für alle Verbindungen mit wenigen Prozent Genauigkeit bestimmt werden konnte, während die Einzelwerte von K bzw. k in einigen Fällen mit größeren Fehlern behaftet sein können (vgl. Teil 3). Durch die erhaltenen Punkte läßt sich in befriedigender Weise die in Abb. 6 gezeigte Gerade ziehen, die der Beziehung

$$\log \frac{K}{K_0} = 2,2 \cdot \sigma$$

gehört. Die Reaktionskonstante von 2,2 liegt nahe an dem Wert von 2,8⁹, der bei entsprechenden Untersuchungen über die Dissoziation protonierter Anilinderivate gefunden worden ist. Je kleiner σ , desto stärker ist die Elektronen-spendende Wirkung eines Substituenten und desto kleiner ist K bzw. desto größer ist k_b bei gegebenem pH-Wert.

Eigentümer: Österreichische Akademie der Wissenschaften, Dr. Ignaz Seipel-Platz 2, A-1010 Wien. — Herausgeber: Österreichische Akademie der Wissenschaften, Dr. Ignaz Seipel-Platz 2, A-1010 Wien, und Verein Österreichischer Chemiker, Eschenbachgasse 9, A-1010 Wien. — Verlag: Springer-Verlag, Mölkerbastei 5, A-1011 Wien. — Für den Textteil verantwortlich: Prof. Dr. Friedrich Kuffner, Währinger Straße 38, A-1090 Wien. — Für den Anzeigenteil verantwortlich: Alois Hallwax, Paracelsusgasse 8, A-1030 Wien. — Druck: Adolf Holzhausens Nachfolger, Kandlgasse 19—21, A-1070 Wien