

Siegfried Hünig und Hanspeter Hansen<sup>1)</sup>

Alkoxy-diazenium-Salze, II<sup>2)</sup>

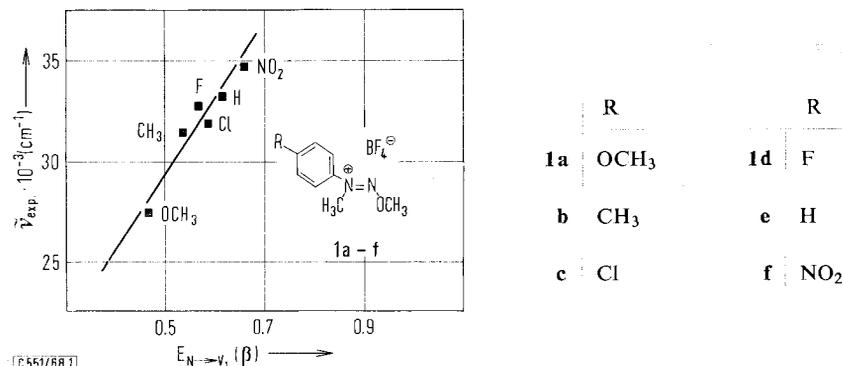
## Donator-Acceptor-Komplexe und Halbstufenpotentiale von Methoxy-methyl-aryl-diazenium-Salzen

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Würzburg

(Eingegangen am 4. Dezember 1968)

Von *p*-substituierten 2-Methoxy-1-methyl-1-aryl-diazenium-tetrafluorboraten (**1a–f**) werden die Elektronen-Donator-Acceptor-Komplexe mit Jodid-Ionen, die der Entalkylierung vorgelagert sind, elektronenspektroskopisch vermessen. Die Übergangsennergien gehen den polarographischen Halbstufen-Reduktionspotentialen parallel. Der Substituenteneinfluß läßt sich sowohl durch die Hammett-Beziehung als auch durch HMO-Berechnungen wiedergeben.

Trotz ihrer prinzipiellen Mängel führt die einfache Hückel-Berechnung von  $\pi$ -Systemen häufig zu überraschend guten Korrelationen mit bestimmten physikalischen Daten, wenn sich der Vergleich auf eine Reihe verwandter Verbindungen beschränkt<sup>3)</sup>. In diesem Sinne erscheinen HMO-Berechnungen für die in der I. Mittelteil<sup>2)</sup> beschriebenen Methoxy-methyl-aryl-diazenium-tetrafluorborate **1a–f** sinnvoll, obwohl die Sicherheit der Methode durch die Häufung der Heteroatome, d. h. durch die für diese erforderlichen empirischen Parameter, leidet.



Abbild. 1. Korrelation der experimentellen ( $\tilde{\nu}_{\text{exp}}$ ) mit den berechneten ( $E_{N \rightarrow \nu_1}$  in  $\beta$ -Einheiten) Anregungsenergien der Salze **1a–f**

<sup>1)</sup> Aus der Dissertat. *H. Hansen*, Univ. Würzburg 1967.

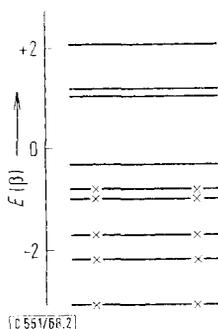
<sup>2)</sup> I. Mittelteil: *S. Hünig, G. Büttner, J. Cramer, L. Geldern, H. Hansen* und *E. Lücke*, Chem. Ber. 102, 2093 (1969), vorstehend.

<sup>3)</sup> *R. Zahradnik*, persönliche Mitteilung.

Tatsächlich besteht zwischen berechneten und experimentellen<sup>2)</sup> Anregungsenergien für **1** eine so gute Korrelation (Abbild. 1), daß sich auch eine nähere Betrachtung der HOMO-<sup>4)</sup> und LFMO-<sup>5)</sup>Energien lohnt, wie sie aus Tab. 1 hervorgehen.

Tab. 1. Energien der HOMO- und LFMO-Bahnen der Alkoxy-diazonium-Salze **1a**–**f** in  $\beta$ -Einheiten

Verbindung	R	HOMO <sup>4)</sup>	LFMO <sup>5)</sup>
<b>1a</b>	OCH <sub>3</sub>	−0.7298	−0.2557
<b>1b</b>	CH <sub>3</sub>	−0.7909	−0.2568
<b>1c</b>	Cl	−0.8676	−0.2853
<b>1d</b>	F	−0.8484	−0.2796
<b>1e</b>	H	−0.8998	−0.2912
<b>1f</b>	NO <sub>2</sub>	−0.9874	−0.3260



Abbild. 2. Termschema des Diazoniumsalzes **1e**

Man sieht daraus, daß die am  $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergang beteiligten Energieniveaus mit zunehmender Acceptorwirkung der *p*-Substituenten absinken, und zwar die HOMO-Niveaus stärker als die LFMO-Niveaus. Beim Einfüllen eines Elektrons in das LFMO-Niveau sollte sich daher der Substituenteneffekt nur schwach bemerkbar machen; der Vorgang selbst sollte leicht zu verwirklichen sein, da dieses unbesetzte Niveau noch bindenden Charakter besitzt (vgl. Abbild. 2). Als experimentelle Methode bietet sich die Elektronen-Donator-Acceptor(EDA)-Komplexbildung sowie die polarographische Reduktion an.

### Elektronen-Donator-Acceptor(EDA)-Komplexe

Wie bereits erwähnt<sup>2)</sup>, reagieren Jodid-Ionen mit den Kationen von Alkoxydiazonium-Salzen, z. B. **1**, quantitativ zum entsprechenden Nitrosamin, z. B. **2**, und Methyljodid. Obwohl die Reaktion bei Raumtemperatur in Aceton in wenigen Sekunden abläuft, tritt zunächst eine Braunfärbung auf, die fast augenblicklich wieder verschwindet. Es handelt sich dabei zweifellos um EDA-Komplexe, wie sie auch

<sup>4)</sup> HOMO := Highest occupied molecular orbital.

<sup>5)</sup> LFMO := Lowest free molecular orbital.

bei anderen quartären Stickstoffverbindungen als Zwischenstufe<sup>6)</sup> zu beobachten sind. Von quartären aromatischen Heterocyclen ist die Farbigkeit der Jodide längst bekannt<sup>7)</sup> und bei Pyridinium-jodiden als EDA-Komplex gedeutet<sup>8)</sup>.



Bei  $-46^\circ$  sind die fraglichen EDA-Komplexe genügend stabil zur Messung des Absorptionsmaximums. Allerdings verlangen dabei die Alkoxy-diazonium-Salze Acetonitril als Solvens, das wegen seiner Polarität für die Bildung von Kontaktionenpaaren<sup>9)</sup> nicht sehr günstig ist. Es waren daher relativ hohe Konzentrationen an Acceptor **1** ( $5 \cdot 10^{-3}$  Mol/l) und Donator ( $1.3 \cdot 10^{-1}$  Mol/l) nötig, um auswertbare Spektren zu erhalten. Die Lage der breiten Maxima ist höchstens auf  $\pm 3$  nm zu bestimmen, da sich teilweise die Ausläufer der zum Ion **1** gehörigen Banden<sup>2)</sup> überlagern. Die Ergebnisse sind — mit Ausnahme von **1d** — in Tab. 2 zusammengefaßt. Lediglich die *p*-Nitrogruppe übt einen drastischen bathochromen Effekt aus.

Tab. 2. CT-Energien und  $N \rightarrow V_1$ -Übergänge der Alkoxy-diazonium-Salze **1a** — **f** mit Jodid-Ionen als Donator; Spektren in Acetonitril/Aceton ( $\sim 1:1$ ) bei  $-46^\circ$ . Die Genauigkeit beträgt bestenfalls  $\pm 3$  nm

Verbindung	R*)	EDA-Komplexe		Ionen <b>1</b>	
		$\tilde{\nu}_{CT} \cdot 10^{-3}$ (cm <sup>-1</sup> )	$\lambda$ (nm) $\pm 3$	$\tilde{\nu}_{N \rightarrow V_1} \cdot 10^{-3}$ (cm <sup>-1</sup> )	( $\tilde{\nu}_{N \rightarrow V_1} \dots \tilde{\nu}_{CT}$ )
<b>1a</b>	OCH <sub>3</sub>	23.8	420	27.8	4.0
<b>1b</b>	CH <sub>3</sub>	23.6	424	31.3	7.7
<b>1c</b>	Cl	23.3	429	31.8	8.5
<b>1e</b>	H	23.3	429	33.4	10.1
<b>1f</b>	NO <sub>2</sub>	20.6	485	34.9	14.3

\*) *p*-Substituent in **1**.

### Polarographische Reduktion

Die gleichen Folgerungen, die sich aus der Anregungsenergie der EDA-Komplexe mit konstantem Donator ziehen lassen, gelten prinzipiell auch für elektrochemische Reduktionen, da hier das konstante Potential der Vergleichselektrode als Bezugsnormale dient<sup>10)</sup>. Dabei wird vorausgesetzt, daß der gleiche, möglichst reversible Elektronenübergang vorliegt. Diese Voraussetzungen sind für die Salze **1** hinreichend erfüllt: Ein ausgeprägtes Maximum im Wechselstrompolarogramm beim Halbstufen-

6) S. Hünig, Angew. Chem. **76**, 400 (1964); Angew. Chem. internat. Edit. **3**, 548 (1964).

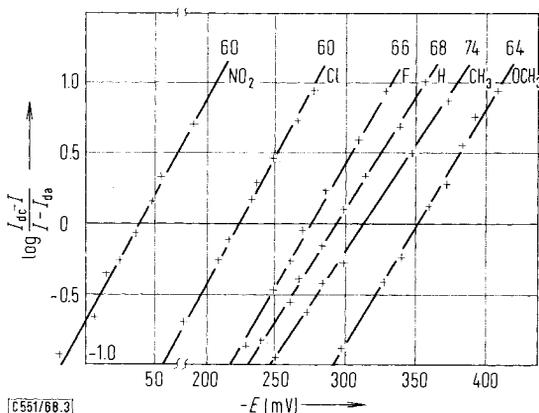
7) H. Decker, Ber. dtsch. chem. Ges. **37**, 2938 (1904); H. Hantzsch, ebenda **28**, 783 (1895).

8) E. M. Kosower, J. Amer. chem. Soc. **80**, 3253 (1958).

9) G. Briegleb in Optische Anregung organischer Systeme, S. 432, Verlag Chemie, Weinheim 1966.

10) R. Zahradnik und C. Párkányi, Talanta [London] **12**, 1284 (1965).

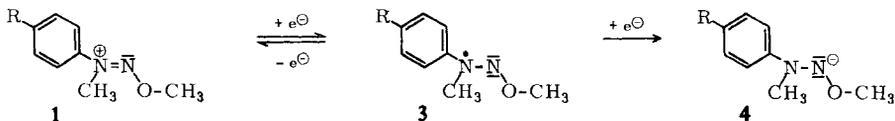
potential macht die Reversibilität der Reduktion sehr wahrscheinlich<sup>11)</sup>. Zudem verwandeln sich die S-förmigen Gleichstromkurven beim Auftragen als Funktion  $\log [I_{dc} - I/I - I_{da}]$ <sup>12)</sup> in Geraden<sup>11)</sup>. Diese besitzen alle (**1b** weicht etwas ab) die gleiche Steigung, ein deutlicher Hinweis auf gleichartige Elektronenübergänge. Die aus Abbild. 3 ersichtlichen Steigungen liegen so nahe beim theoretischen Wert



Abbild. 3. Diagramme  $\log [I_{dc} - I/I - I_{da}]$  gegen die Redoxpotentiale  $E_{1/2}$  von **1a-f** (Versuchsbedingungen vgl. Tab. 3)

59 mV (25°)<sup>11)</sup> für Einelektronenübergänge, daß an der einstufigen Reduktion kein Zweifel besteht. Die noch zu erwartende zweite Stufe ist in Acetonitril nicht mehr zu fassen, da das Solvens bei  $-800$  mV selbst eine Stufe liefert.

Von den zu erwartenden Reduktionsschritten ist also nur der Übergang in das Radikal **3** sichtbar. **3** ist so instabil, daß bisher ein EPR-Nachweis in der Elektrolysezelle mißlang.



Die experimentellen Werte gehen aus Tab. 3 hervor. Die praktisch konstante Stufenhöhe bestätigt, daß stets die gleiche Anzahl Elektronen übertragen werden. Dieser Nachweis ist besonders für das Nitro-Derivat **1f** wichtig. Der Verdacht, daß evtl. die Nitrogruppe Reduktion erleidet, wird außerdem dadurch entkräftet, daß *p*-Nitro-trimethylanilinium-tetrafluoroborat bis  $-500$  mV keine Reduktionswelle aufweist. Da sich außerdem die Potentiale für **1** zwischen  $1$  und  $5 \cdot 10^{-4}$  Mol/l nicht verändern, dürften die Werte der Tab. 3 nicht durch Ionenpaarbildung verfälscht sein.

<sup>11)</sup> H. O. Müller in *Polarography in Technique of Organic Chemistry* (A. Weissberger), Bd. 1, Tl. IV, S. 3155, Interscience Publ., New York 1960.

<sup>12)</sup>  $E_0$  = Normalpotential,  $I_{da}$  = Anodischer Diffusionsstrom,  $I_{dc}$  = kathodischer Diffusionsstrom,  $I$  = Stromstärke,  $R$  = Gaskonstante,  $F$  = Faraday-Konstante,  $n$  = Zahl der Elektronen.

Tab. 3. Halbstufenpotentiale der Diazeniumsalze **1a–f** in wasserfreiem Acetonitril. Als Bezugselektrode diente eine gesättigte Ag/AgCl-Elektrode  
 Konzentration an Depolarisator:  $5 \cdot 10^{-4}$  Mol/l  
 Leitsalzkonzentration:  $5 \cdot 10^{-3}$  Mol/l

Verbindung	R	$E$ (mV) Gleichstrom	Stufenhöhe
<b>1a</b>	OCH <sub>3</sub>	–350	8.4 cm
<b>1b</b>	CH <sub>3</sub>	–318	8.0 cm
<b>1c</b>	Cl	–224	8.2 cm
<b>1d</b>	F	–272	7.9 cm
<b>1e</b>	H	–292	8.4 cm
<b>1f</b>	NO <sub>2</sub>	–41	6.8 cm

Auf Grund der besprochenen Daten lassen sich die Halbstufenpotentiale nach

$$E = E_0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{I_{dc} - I}{I - I_{da}}$$

als Redoxpotentiale behandeln<sup>12)</sup>. Auch hier zeigt sich, daß eine drastische Absenkung des Potentials nur durch die *p*-Nitrogruppe in **1** bewirkt wird.

#### EDA-Energien, Redoxpotentiale und Hammett-Beziehung

Da für die EDA-Komplexe als Donator stets das Jodid-Ion verwendet wird, kann dessen äußerste Schale als Bezugsniveau für die Elektronenübertragung in die LFMO-Bahnen der Alkoxy-diazenium-Ionen angesehen werden<sup>9,13)</sup>. Das heißt, die Anregungsenergie des EDA-Komplexes mißt zugleich die Elektronenaffinität der Kationen in Bezug auf dasselbe Anion. Das gleiche gilt für die gegen eine konstante Vergleichselektrode gemessenen Reduktionspotentiale. Drückt man beide Größen im gleichen Energiemaßstab (eV) aus, so sollten die experimentellen Werte für **1a–f** die gleichen Differenzen zeigen und damit in Abbild. 4 auf einer Geraden von 45° Steigung liegen. Die Forderung ist mit hinreichender Genauigkeit erfüllt.

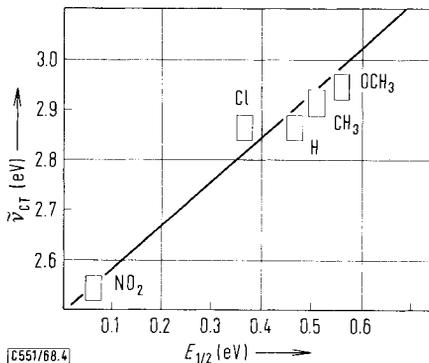


Abbildung. 4. Korrelation der Charge Transfer-Energien  $\tilde{\nu}_{CT}$  für **1a–f** gegen Jodid mit den Reduktionspotentialen  $E_{1/2}$  für **1a–f**, beide in Elektronenvolt (eV)

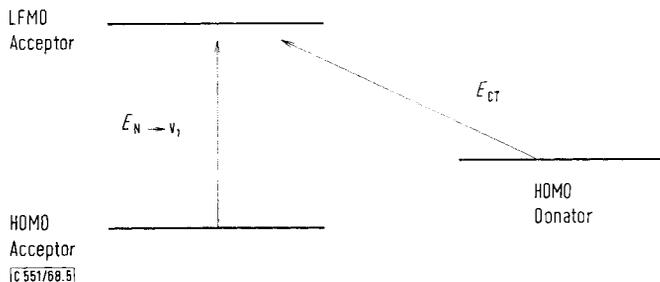
<sup>13)</sup> A. Streitwieser jr., Molecular Orbital Theorie, Wiley & Sons, S. 199, New York 1961.

Durch Einbeziehen der Anregungsenergien der *freien* Alkoxy-diazenium-Ionen lassen sich damit auch die relativen Niveaus der HOMO-Bahnen dieser Kationen nach

$$E_{CT} - E_{N \rightarrow V_1} = E_{HOMO} + A \quad (1)$$

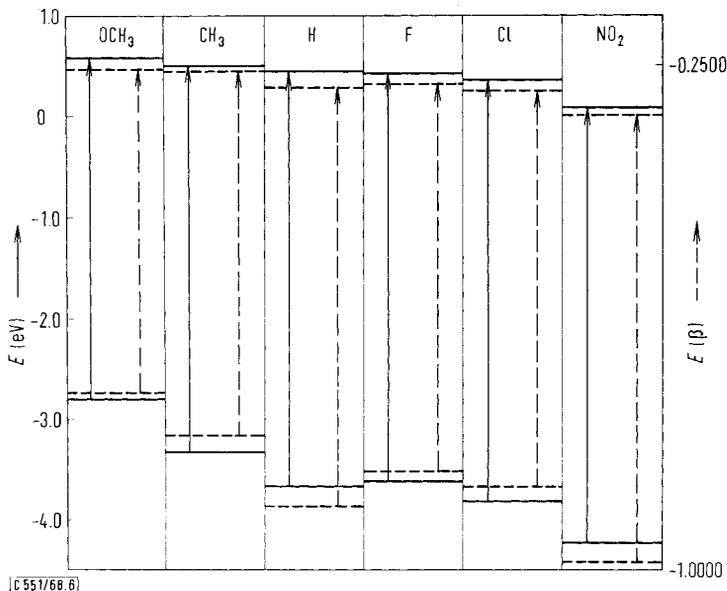
$$E_{1/2} - E_{N \rightarrow V_1} = E_{HOMO} + B \quad (2)$$

bestimmen und den berechneten Werten gegenüberstellen (vgl. auch Abbild. 5).



Abbild. 5. Elektronenübergang im freien Acceptor **1** und im EDA-Komplex

Allerdings ist nur der Gang beider Größen vergleichbar, da die einfache HMO-Methode keine Absolutrechnungen zuläßt. In Abbild. 6 ist deshalb die Ordinate für  $\beta$ -Werte frei wählbar. Zur Auswertung der experimentellen Daten wurde Gl. (2) benutzt, da die Reduktionspotentiale genauer zu bestimmen sind. In Anbetracht der groben Näherungen bei der Berechnung ist die Übereinstimmung mit dem Experiment recht befriedigend.

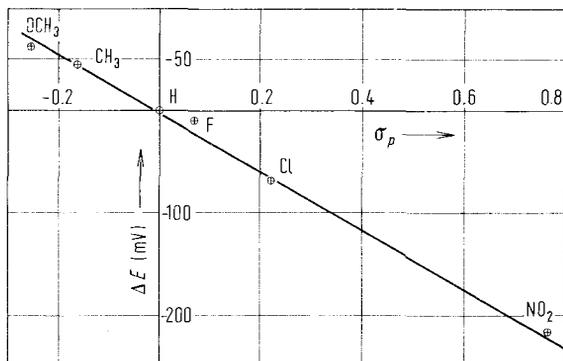


Abbild. 6. Berechnete und experimentell ermittelte Abhängigkeit der LFMO- und HOMO-Energieniveaus der Alkoxy-diazenium-Salze **1** vom  $p$ -Substituenten

Der durch die Hammett-Beziehung beschriebene Substituenteneinfluß gilt auch für die Korrelation von  $\sigma$ -Werten mit Halbstufenpotentialen<sup>14</sup>. Die Gleichung erscheint dann, bezogen auf das Potential der unsubstituierten Verbindungen, als

$$\Delta E = \rho_E \cdot \sigma,$$

wobei die Reaktionskonstante  $\rho_E$  die Empfindlichkeit der betreffenden Substanzklasse gegen polarographische Reduktion oder Oxydation angibt. Wie Abbild. 7 zeigt, ist die Beziehung für die Alkoxy-diazonium-Salze gut erfüllt. Der zu erwartende positive  $\rho_E$ -Wert bedeutet, daß die elektronenabziehenden Substituenten die Übernahme eines Elektrons am Reaktionsort erleichtern.



[C551/68.7]

Abbild. 7. Abhängigkeit der Halbstufenpotentiale der Alkoxy-diazonium-Salze **1a**–**f** von den Hammettschen  $\sigma$ -Werten für *p*-Substituenten

Wir danken Prof. Dr. E. Fahr, Doz. Dr. Th. Eicher, Dr. H. Quast und Dr. D. Scheutzw für Anregungen und Diskussionen, Frau M. Bischoff und Herrn W. Brenninger für technische Hilfe, Frau A. Kämpf für die N-Analysen.

Für großzügige Unterstützung dieser Untersuchungen danken wir dem *Fonds der Chemischen Industrie* sowie der *Badischen Anilin- & Soda-Fabrik AG, Ludwigshafen/Rhein*.

## Beschreibung der Versuche

**Lösungsmittelreinigung:** Acetonitril: Vortrocknung mit Kaliumcarbonat, mehrmalige Destillation über Phosphorpentoxid und Fraktionierung unter Stickstoff über eine Kolonne bis zur spektroskopischen Reinheit. Das Solvens wurde in dunklen Flaschen unter Stickstoff aufbewahrt.

**Spektren im sichtbaren und ultravioletten Bereich:** Die Messungen wurden mit einem UV-Spektrophotometer Cary 14 der Applied Physics Corporation aufgenommen. Die Substanzen wurden direkt in eichfähige Kölbchen eingewogen und unmittelbar vor der Messung mit Acetonitril aufgefüllt. Die Messungen der EDA-Komplexe wurden in folgender Weise vorgenommen:

Eine zur Hälfte mit einer abgemessenen Menge *Alkoxy-diazoniumsalz*-Lösung ( $5 \cdot 10^{-3}$  Mol/l) gefüllte Quarzküvette wurde in den auf  $-46^\circ$  thermostatisierten Küvettenhalter des UV-Spektrometers gebracht. Nach 20 Min. wurde eine gesättigte Lösung von NaJ in Aceton ( $1.28 \cdot 10^{-1}$  Mol/l) so zugegeben, daß eine möglichst gute Durchmischung eintrat. Es war

<sup>14</sup> P. Zuman in *Advances in Polarography*, Bd. 3, S. 812, Pergamon Press, New York 1960.

nicht möglich umzuschütteln, da die Küvette sofort beschlug. Um ein Anlaufen der Küvette zu verhindern, wurde während der Messung trockener Stickstoff in den Raum mit dem Küvettenhalter sowie in das UV-Gerät eingeblasen.

**Polarographie:** Die Messungen wurden am Polarocord der Fa. Metrohm E 261 R und dem Wechselstrommodulator E 393 ausgeführt. Als Lösungsmittel diente hochgereinigtes Acetonitril mit  $10^{-2}$  m Tetramethylammonium-perchlorat als Leitsalz, als Indikatorelektrode eine Quecksilbertropfelektrode (Tropfzeit 2.4--2.6 Sek.), als Bezugslektrode eine gesättigte Ag/AgCl-Elektrode. Dämpfung des Gerätes 7. Die Konzentration des Depolarisators war  $5 \cdot 10^{-4}$  Mol/l. Die Meßgenauigkeit betrug  $\pm 5$  mV.

**HMO-Berechnungen** wurden vom Deutschen Rechenzentrum in Darmstadt durchgeführt. Die benutzten Programme wurden von Herrn Dr. S. Weckherlin, Göttingen, geschrieben. Man verwendete die Heteroatomparameter in Tab. 4.

Tab. 4. Verwendete Heteroatomparameter

	$h_x$		$k_{xx}$
Cl	2.0	C—Cl	0.4
N <sup>⊕</sup>	2.0	C—N <sup>⊕</sup>	1.0
N	1.5	N—N <sup>⊕</sup>	1.0 *
O	1.5	N—O	0.8
F	3.0	C—F	0.7
C	0.5	C—CH <sub>3</sub>	0.0 **)
Nitrogruppe <sup>15)</sup> des Alkoxy-diazonium-Salzes <b>1f</b>			
O	1.5	O—N	1.6
N	1.8	C—N	1.1
C	0.25		***)

\*) Dieser Wert wurde von Prof. Dr. R. Zahradnik angegeben.

\*\*) Nur induktiver Effekt der Methylgruppe berücksichtigt.

\*\*\*) Das die Nitrogruppe tragende Kohlenstoffatom des Benzolkerns.

**Quantitative Bestimmung des gebildeten Methyljodids:** Durchführung analog zur Bestimmung von Methoxygruppen mit der dafür gebräuchlichen Apparatur<sup>16)</sup>.

Zum **Alkoxy-diazonium-Salz** in 1 ccm Glykolmonomethyläther wurde 1 ccm einer Lösung von NaJ in Glykolmonomethyläther gegeben (1.00 g NaJ auf 10 ccm Lösungsmittel). Das entstandene **Methyljodid** wurde innerhalb von 35--45 Min. im CO<sub>2</sub>-Strom übergetrieben. Eingesetzt wurden **1e** und **1c**:

**1e:** 1) Einwaage 26.65 mg, 5.38 ccm *n*/10 Thiosulfat ( $f = 1.00$ ), entsprechend 92% des abspaltbaren CH<sub>3</sub>.

2) 26.70 mg, 5.53 ccm *n*/10 Thiosulfat ( $f = 1.00$ ), entsprechend 93.5% des abspaltbaren CH<sub>3</sub>.

**1c:** 1) 26.95 mg, 6.56 ccm Thiosulfat ( $f = 1.00$ ), entsprechend 95% CH<sub>3</sub>.

2) 21.53 mg, 5.33 ccm Thiosulfat ( $f = 1.00$ ), entsprechend 96.5% CH<sub>3</sub>.

<sup>15)</sup> P. Schuster und O. E. Polansky, Mh. Chem. **97**, 1365 (1966).

<sup>16)</sup> F. Vieböck und A. Schwappach, Ber. dtsch. chem. Ges. **63**, 2818 (1930).