

Manfred Regitz und Wilfried Bartz

Untersuchungen an Diazoverbindungen, VII¹⁾

Vergleichende kinetische Untersuchungen zur thermischen Stabilität aliphatischer Diazoverbindungen

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität des Saarlandes, Saarbrücken

(Eingegangen am 18. August 1969)

Die thermischen Stabilitäten von 16 aryl-, carbonyl-, sulfonyl-, phosphinyl- und phosphono-substituierten Diazomethanen werden verglichen. Aus der Zersetzungskinetik in Mesitylen werden die Vergleichsgrößen τ_{100} , $T_{0.1}$ bzw. k_{100} sowie die Aktivierungsenergie E_a der N_2 -Abspaltung bestimmt (s. Tab. 1). Eine Stabilisierungsreihe für die folgenden Substituenten wird abgeleitet:

$C_6H_5 < C_6H_5CO < CH_3CO < Aryl-SO_2 < (C_6H_5)_2PO < C_2H_5OCO < (C_2H_5O)_2PO < H$
 Carbonyl-diazoverbindungen sind thermisch instabiler als ihre PO-Analogen (s. Abbild.), bedingt durch mesomere Wechselwirkungen zwischen CO- und CN_2 -Gruppe gemäß $C \leftrightarrow D$.

Studies on Diazo Compounds, VII¹⁾

Comparative Kinetic Investigations on the Thermal Stability of Aliphatic Diazo Compounds

The thermal stabilities of 16 aryl-, carbonyl-, sulfonyl-, phosphinyl- and phosphono-substituted diazomethanes are compared. From kinetic measurements on the decomposition of the diazo compounds in mesitylene the comparison values τ_{100} , $T_{0.1}$ and k_{100} as well as the activation energy E_a of the N_2 -elimination were determined (see table 1). The following series of substituents with increasing stabilizing effect was derived:

$C_6H_5 < C_6H_5CO < CH_3CO < Aryl-SO_2 < (C_6H_5)_2PO < C_2H_5OCO < (C_2H_5O)_2PO < H$
 Carbonyl diazo compounds are thermally less stable than their PO-analogs (see figure 1), because of the mesomerism $C \leftrightarrow D$ resulting from the interaction of the CO- and CN_2 -groups.

Die Vielzahl der in neuerer Zeit hergestellten Diazoverbindungen²⁾ ließ es wünschenswert erscheinen, den Einfluß von Substituenten auf die thermische Stabilität der $C=N_2$ -Gruppe zu untersuchen. Neben der Deutung des Verhaltens bekannter Diazoverbindungen sollte es möglich sein, die thermische Stabilität bisher unbekannter Vertreter vorherzusagen. Derartige Kenntnisse schienen uns u. a. nützlich zu sein für die thermische Erzeugung von Carbenen

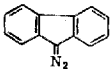


¹⁾ VI. Mittel.: M. Regitz und J. Rüter, Chem. Ber. 102, 3877 (1969).

²⁾ B. Eistert, M. Regitz, G. Heck und H. Schwall in Methoden der organ. Chemie (Houben-Weyl), 4. Aufl., Bd. X/4, S. 493 ff., Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1968.

Kinetische Betrachtungen

Wir haben die Zerfallskinetik eines repräsentativen Spektrums von Diazoverbindungen (s. Tab. 1) in Mesitylen bei verschiedenen Temperaturen gemessen, die im allgemeinen streng dem Geschwindigkeitsgesetz der 1. Ordnung folgt; lediglich für **15** und **16** war die Auftragung von $\lg \Delta V$ gegen t nur beschränkt linear ($\Delta V = V_\infty - V_t$) (s. Tab. 3). Als Vergleichsgrößen für diese „kinetische Stabilität“ der verschiedenen Modellsubstanzen können die Halbwertszeiten des Zerfalls bei 100° (τ_{100}), die einer Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten (RGK) von 0.1 min^{-1} ($T_{0.1}$) entsprechenden Zersetzungstemperaturen oder auch die RGK für 100° (k_{100}) herangezogen werden. Die Temperatur-RGK-Korrelationen ermittelt man aus der Auftragung von $\lg k$ gegen $1/T$ [°K] (für α -Diazo-carbonylverbindungen und ihre PO-Analoga s. Abbild. 1) durch geeignete Extrapolation. Aus dem gleichen Diagramm ermittelt man auch die Aktivierungsenergie nach Arrhenius (E_a) des thermischen Zerfalls (Tab. 1).

Tab. 1. Kinetische Daten zur thermischen Stabilität aliphatischer Diazoverbindungen in Mesitylen

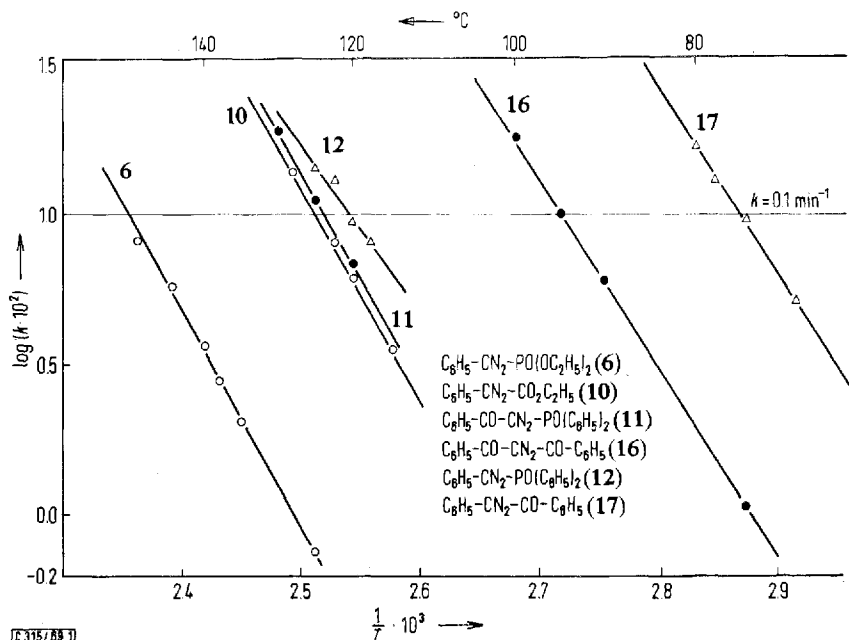
Diazoverbindung	$T_{0.1}$ [°C]	k_{100} [min^{-1}]	τ_{100}	E_a [kcal Mol $^{-1}$]
$\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2\text{C}-\text{CN}_2-\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ 5	163	$1.1 \cdot 10^{-4}$	105 Stdn.	35 ± 2
$\text{C}_6\text{H}_5-\text{CN}_2-\text{PO}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ 6	151	$4.1 \cdot 10^{-4}$	28	34 ± 2
 7	148	$6.1 \cdot 10^{-4}$	19	33 ± 3
$\text{C}_6\text{H}_5\text{COCHN}_2$ 8	147	$3.9 \cdot 10^{-4}$	29	36 ± 3
$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C}-\text{CO}-\text{CHN}_2$ 9	141	$5.3 \cdot 10^{-4}$	22	39 ± 3
$p\text{-H}_3\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_2-\text{CN}_2-\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ 2a	140	$1.3 \cdot 10^{-3}$	9	33 ± 2
$\text{C}_6\text{H}_5-\text{CN}_2-\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ 10	125	$7.0 \cdot 10^{-3}$	95 Min.	32 ± 3
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}-\text{CN}_2-\text{PO}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ 11	124	$7.7 \cdot 10^{-3}$	90	32 ± 3
$\text{C}_6\text{H}_5-\text{CN}_2-\text{PO}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ 12	120	$1.8 \cdot 10^{-2}$	39	24 ± 3
 13	114	$2.2 \cdot 10^{-2}$	32	31 ± 3
$\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2-\text{CN}_2-\text{COC}_6\text{H}_5$ 2b	106	$5.0 \cdot 10^{-2}$	14	32 ± 3
 14	105	$6.2 \cdot 10^{-2}$	11	28 ± 3
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}-\text{CN}_2-\text{COCH}_3$ 15	104	$7.1 \cdot 10^{-2}$	9.8	27 ± 2
$p\text{-H}_3\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_2-\text{CN}_2-\text{CON}(\text{CH}_3)_2$ 2c	98	$1.3 \cdot 10^{-1}$	5.4	30 ± 2
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}-\text{CN}_2-\text{COC}_6\text{H}_5$ 16	95	$1.7 \cdot 10^{-1}$	4.0	29 ± 2
$\text{C}_6\text{H}_5-\text{CN}_2-\text{COC}_6\text{H}_5$ 17	75	1.7	0.4	30 ± 3

$T_{0.1}$ = Zersetzungstemperatur bei $k_1 = 0.1 \text{ min}^{-1}$.

k_{100} = RGK der Zersetzung bei 100° .

τ_{100} = Halbwertszeit des Diazozerfalles bei 100° .

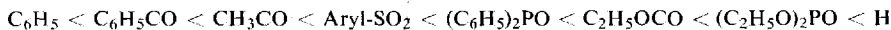
Um nun aus dem Zahlenmaterial von Tab. 1 zu einer Stabilisierungsreihe der verschiedenen Substituenten zu gelangen, variiert man im System $\text{R}^1-\text{CN}_2-\text{R}^2$ bei konstantem R^1 die Substituenten R^2 und ordnet sie etwa nach steigendem $T_{0.1}$. Für $\text{R}^1 = \text{C}_6\text{H}_5\text{CO}$ ergibt sich so z. B. die Reihe



Temperaturabhängigkeit der Zersetzungskonstante k von α -Diazo-carbonylverbindungen und ihren PO-Analogen (in Mesitylen)

C_6H_5 (75), C_6H_5CO (95), CH_3CO (104), $C_6H_5SO_2$ (106), $(C_6H_5)_2PO$ (124), CO_2CH_3 (128)¹¹⁾, H (147).

Führt man analoge Betrachtungen für $R^1 = C_6H_5$, Aryl- SO_2 , $CO_2C_2H_5$ bzw. CO_2CH_3 ¹¹⁾, $(C_6H_5)_2PO$ und Alkyl-CO durch, so ergibt sich zusammenfassend folgende Reihe zunehmender thermischer Stabilisierung der $C=N_2$ -Gruppe:



Bemerkenswerte Unterschiede in der thermischen Stabilität zwischen α -Diazo-carbonylverbindungen und ihren PO-Analoga stellt man fest, wenn man die aus dem Diagramm $\lg k$ gegen $1/T$ (s. Abbild.) ermittelte Vergleichsgröße $T_{0.1}$ von sich entsprechenden Verbindungen gegenüberstellt¹²⁾:

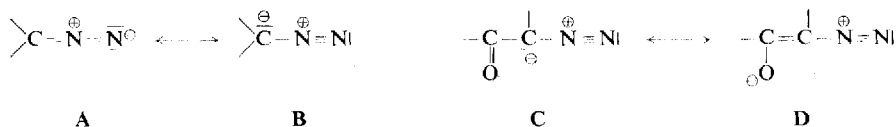
CO- bzw. PO-Diazoverbindung	10	6	16	11	17	12
$T_{0.1}$ [°C]	125	151	95	123.8	75.4	120.5

Interpretation

Mit der Annahme, daß der Bindungszustand der CN_2 -Gruppe durch die Grenzformeln **A** und **B** beschrieben wird und im aktivierten Zustand für die N_2 -Abspaltung bereits der Carbenkohlenstoff und die abzuspaltende N_2 -Molekel präformiert sind, lassen sich diese Beobachtungen deuten.

¹¹⁾ $T_{0.1}$ für $C_6H_5-CO-CN_2-CO_2CH_3$ beträgt 128°; interpoliert aus Werten von *E. Fahr* und Mitarbb. für Xylol in l. c.⁵⁾.

¹²⁾ Vorläufige Mittell.: *M. Regitz, W. Anschütz, W. Bartz und A. Liedhegener*, Tetrahedron Letters [London] 1968, 3171.



Der Grundzustand CO-substituierter Diazoverbindungen ist bereits sehr stark durch die Mesomerie $\text{C} \leftrightarrow \text{D}$ geprägt; der gleiche Effekt der Delokalisierung des Elektronenüberschusses am Diazo-C-Atom begünstigt auch die Bildung des Aktivierungszustandes.

Ganz deutlich äußert er sich in der relativen thermischen Instabilität von Diacyldiazomethanen wie etwa **15** oder **16** (s. Tab. 1). In PO-substituierten Diazoverbindungen tritt er nicht auf, wie man an der unveränderten Lage der PO-Valenzschwingung im IR-Spektrum von Diazoverbindung und entsprechender Methylenverbindung erkennt^{13, 14)}.

Die beobachtete Tendenz NO_2 -^{15, 16)} und $\text{C}\equiv\text{N}$ -¹⁷⁾substituierter Diazoverbindungen zur N_2 -Abspaltung sollte auf der gleichen Fähigkeit dieser Substituenten beruhen, den Elektronenüberschuß am Diazokohlenstoff zu delokalisieren. Ganz entsprechend erhöhen mesomeriefähige, zur CN_2 -Gruppe α -ständige Substituenten deren Säurestabilität, da die Protonierung des Diazokohlenstoffs erschwert wird.

Betrachtet man die Diazosubstituenten ausschließlich unter dem Aspekt ihrer Elektronegativität, so sollte sich unsere Vorstellung über ihre Rolle bei der N_2 -Abspaltung experimentell überprüfen lassen. Eine unabhängige Reihe gewinnt man aus der chemischen Verschiebung des CH_2 - bzw. CH_3 -Signales einiger der den Diazoverbindungen entsprechenden Methylen- bzw. Methylkomponenten.

Tab. 2. CH_2 -Signale substituierter Methanphosphonsäure-diäthylester im NMR-Spektrum (20proz. Lösung in CDCl_3 , TMS als innerer Standard)

$(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{POCH}_2\text{X}$ $\text{X} =$	$(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{PO}$	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OCO}$	CH_3CO	C_6H_5	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}$
δ_{CH_2} [ppm]	2.45	2.97	3.12	3.13	3.64

NMR-Spektroskopisch ausgewertet wurden die beiden Reihen $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{POCH}_2\text{X}$ ¹⁸⁾ und $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{POCH}_2\text{X}$ (s. Tab. 2), woraus sich die folgende Substituentenreihe steigender Elektronegativität ergibt:



Klammert man die Substituenten mit überwiegend mesomerem Effekt (Acetyl, Benzoyl) aus, so entspricht das Ergebnis bis auf einen Stellungs-austausch von Phenyl- und Phenylsulfonyl-Substituent unseren Erwartungen.

¹³⁾ M. Regitz, W. Anschütz und A. Liedhegener, Chem. Ber. **101**, 3734 (1968).

¹⁴⁾ M. Regitz und W. Anschütz, Chem. Ber. **102**, 2216 (1969).

¹⁵⁾ H. Balli und R. Löw, Tetrahedron Letters [London] **1966**, 5821.

¹⁶⁾ U. Schöllkopf, P. Tonne, H. Schäfer und P. Markusch, Liebigs Ann. Chem. **722**, 45 (1969).

¹⁷⁾ E. Ciganek, J. Amer. chem. Soc. **87**, 652 (1965).

¹⁸⁾ Die NMR-Daten sind in l. c.¹⁴⁾ veröffentlicht.

Etwas zwiespältig bleibt die Rolle des Phenyls: Ist der Zweitsubstituent stärker elektronegativer (z. B. Phenyl-benzoyl-diazomethan (17)), so kann dieser den Phenylkern offenbar derart polarisieren, daß er sich wie ein mesomeriefähiger Substituent verhält; sein stabilitätsmindernder Effekt ist größer als der des Acetyl- oder Benzoylrestes (vgl. hierzu die Stabilisierungsreihe auf S. 1480, sowie die Vergleichsgrößen von 17 bzw. 15 und 16 in Tab. 1). Ist der Zweitsubstituent an der CN_2 -Gruppe dagegen ebenfalls ein Phenylkern, so verhalten sich beide wie nur induktiv wirkende Reste. Diazofluoren (7) ist thermisch recht stabil (s. Tab. 1) und auch Diphenyldiazomethan ist, wie man aus einem k_{100} -Wert von $3.03 \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ entnimmt¹⁹⁾, in Tab. 1 etwa zwischen 2-Oxo-1-diazo-cyclohexan (13) und Phenylsulfonyl-benzoyl-diazomethan (2b) einzuordnen.

Die vorliegende Arbeit stellt einen ersten Versuch zur Erfassung der Faktoren dar, die die thermische Stabilität aliphatischer Diazoverbindungen beeinflussen. Eine Prüfung unserer Vorstellungen an weiteren Modellsubstanzen und ihre Verfeinerung wird folgen.

Wir danken Herrn Prof. Dr. B. Eistert für sein Interesse und die Förderung dieser Arbeit. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie schulden wir Dank für finanzielle Unterstützung.

Beschreibung der Versuche

Bekannte Diazoverbindungen: Diazomalonsäure-diäthylester (5)²⁰⁾; Diäthylphosphonophenyl-diazomethan (6)¹³⁾; Diazofluoren (7)²¹⁾; Benzoyldiazomethan (8)²²⁾; Triphenylacetyl-diazomethan (9)²³⁾; Phenyl-äthoxycarbonyl-diazomethan (10)²²⁾; Diphenylphosphinyl-benzoyl-diazomethan (11)¹⁴⁾; Diphenylphosphinyl-phenyl-diazomethan (12)¹⁴⁾; 2-Oxo-1-diazo-cyclohexan (13)²⁴⁾; 2-Oxo-1-diazo-cyclododecan (14)²⁴⁾; Acetyl-benzoyl-diazomethan (15)²⁰⁾; Dibenzoyldiazomethan (16)²⁰⁾; Phenyl-benzoyl-diazomethan (17)²⁵⁾.

p-Tolylsulfonyl-äthoxycarbonyl-diazomethan (2a): 20.0 g (83 mMol) *p*-Tolylsulfonylessigsäure-äthylester (1a)²⁶⁾ in 200 ccm Methylenchlorid werden mit 8.4 g (83 mMol) Triäthylamin und 17.9 g (91 mMol) *p*-Toluolsulfonylazid²⁷⁾ versetzt und zwei Tage bei Raumtemp. belassen. Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. wird der Rückstand in 200 ccm 5proz. wäbr. Kaliumhydroxid aufgenommen und mit Äther ausgeschüttelt. Die KOH-Phase liefert beim Ansäuern 12.4 g (88%) *p*-Toluolsulfonamid. Aus der Ätherphase erhält man nach Trocknen über Magnesiumsulfat und Abdestillieren des Äthers 18.7 g (84%) rohe Diazoverbindung. Aus Äthanol gelbe Kristalle vom Schmp. 62–63° (nur langsame Zers.). IR (KBr): $\text{C}=\text{N}_2$ 2137/cm.

$\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_4\text{S}$ (268.3) Ber. C 49.25 H 4.51 N 10.45 Gcf. C 49.0 H 4.35 N 10.5

¹⁹⁾ Aus Literaturangaben abgeleitet: I. Margulescu und T. Onescu, J. chim. physique **58**, 508 (1961), C. A. **55**, 23442 a (1961).

²⁰⁾ M. Regitz und A. Liedhegener, Chem. Ber. **99**, 3128 (1966).

²¹⁾ C. D. Nenitzescu und E. Solomonica, Org. Syntheses, Coll. Vol. II, 496 (1955).

²²⁾ M. Regitz und F. Menz, Chem. Ber. **101**, 2622 (1968).

²³⁾ W. D. Hörmann und E. Fahr, Liebigs Ann. Chem. **663**, 1 (1963).

²⁴⁾ M. Regitz und J. Rüter, Chem. Ber. **101**, 1263 (1968).

²⁵⁾ M. Regitz, Chem. Ber. **98**, 1210 (1965).

²⁶⁾ E. F. Kohler und M. D. MacDonald, Amer. chem. J. **22**, 227 (1899).

²⁷⁾ M. Regitz, J. Hocker und A. Liedhegener, Org. Syntheses **48**, 36 (1968).

*Phenylsulfonyl-benzoyl-diazomethan (2b)*²⁸⁾: Die Suspension von 26.0 g (0.1 Mol) *Phenylsulfonyl-benzoyl-methan (1b)*²⁹⁾ in 100 ccm Äthanol wird unter Rühren im Eisbad mit 10.1 g (0.1 Mol) *Triäthylamin* und 20.0 g (0.1 Mol) *p-Toluolsulfonylazid*²⁷⁾ versetzt. Nach 2 Stdn. saugt man ab und wäscht mit tiefgekühltem Äthanol nach. Ausb. 18.0 g (63%) rohe Diazoverbindung vom Zers.-P. 120–122°. Aus Methanol gelbe Blättchen vom Zers.-P. 124–125°. IR (KBr): C=N₂ 2119/cm.

C₁₄H₁₀N₂O₃S (286.3) Ber. C 58.73 H 3.53 N 9.79 Gef. C 58.6 H 3.44 N 9.9

p-Tolylsulfonyl-dimethylcarbamoyl-methan (1c): 20.2 g (0.11 Mol) *Natrium-p-toluolsulfinat*³⁰⁾ und 20.0 g (0.165 Mol) *Chloressigsäure-dimethylamid*³¹⁾ werden in 60 ccm Äthanol 3 Stdn. im 90°-Bad erhitzt. Dann wird heiß filtriert, mit der drei- bis vierfachen Menge Eiswasser versetzt, angerieben und noch im Eisbad belassen, wobei man 14.7 g farbloses **1c** erhält. Aufarbeiten der Mutterlauge liefert weitere 3.8 g. Gesamtausb. 18.5 g (70%) vom Schmp. 81–83°. Aus Benzol feine Nadeln vom Schmp. 84–85°.

C₁₁H₁₅NO₃S (241.3) Ber. C 54.76 H 6.27 N 5.81 Gef. C 54.6 H 6.36 N 5.7

p-Tolylsulfonyl-dimethylcarbamoyl-diazomethan (2c): 5.0 g (20 mMol) **1c** in 40 ccm warmem Äthanol gibt man zu 1.6 g (29 mMol) *Kaliumhydroxid* in 100 ccm Wasser. Nach Kühlen im Eisbad setzt man unter Rühren 4.5 g (23 mMol) *p-Toluolsulfonylazid*²⁷⁾ in 10 ccm Äthanol auf einmal zu. Aus der gelben Lösung beginnt die Diazoverbindung nach kurzer Zeit auszukristallisieren. Nach 45 Min. verdünnt man mit 100 ccm 2proz. wäbr. Kaliumhydroxid und saugt nach weiteren 10 Min. ab: 3.8 g (69%); aus Methanol gelbe Kristalle vom Zers.-P. 97°. IR (KBr): C=N₂ 2110/cm.

C₁₁H₁₃N₃O₃S (267.3) Ber. C 49.43 H 4.90 N 15.73 Gef. C 49.3 H 4.85 N 16.0

Phenylsulfonyl-phenyl-keten (4): Je 0.7 g *Phenylsulfonyl-benzoyl-diazomethan (2b)* werden in 50 ccm absol. Mesitylen bei 100–110° quantitativ zersetzt. Die gelben Lösungen zeigen bei sofortiger Messung eine intensive Ketenbande bei 2132/cm. Die C=N₂-Bande von **2b** in Mesitylen liegt vergleichsweise bei 2096/cm. Chemisch wurde das Keten durch Umsetzung mit Anilin und Benzylamin charakterisiert:

a) *Phenylsulfonyl-phenyl-essigsäure-anilid (3a)*: Nach Zusatz von 2 ccm *Anilin* wird noch 10 Min. auf 130° erhitzt, nach dem Abkühlen mit 100 ccm Petroläther (60–90°) versetzt, der etwas schmierige Niederschlag abgesaugt und aus Äthanol unter Kohlezusatz gereinigt. Ausb. 0.52 g (61%) *Anilid* vom Schmp. 174–176°; nach weiterem Umkristallisieren Schmp. 179 bis 180°.

IR (KBr): NH 3356 und 3289, CO 1675, SO₂ 1330 (aufgespalten) und 1149/cm.

C₂₀H₁₇NO₃S (351.4) Ber. C 68.37 H 4.88 N 3.99 Gef. C 68.3 H 4.84 N 3.8

b) *Phenylsulfonyl-phenyl-essigsäure-benzylamid (3b)*: Nach Zusatz von 2 ccm *Benzylamin* scheidet sich sofort ein kristalliner Niederschlag ab, der nach Verdünnen mit 100 ccm Petroläther (60–90°) und Kühlen im Eisbad abgesaugt wird: 0.73 g (82%) rohes *Amid* vom Schmp. 215°. Aus Äthanol farblose Kristalle vom Schmp. 218–219°.

IR (KBr): NH 3333, CO 1681, SO₂ 1328, 1302 und 1148/cm.

C₂₁H₁₉NO₃S (365.4) Ber. C 69.03 H 5.24 N 3.83 Gef. C 68.9 H 5.29 N 3.6

²⁸⁾ Dieser Versuch ist der Dissertation (voraussichtlich 1970) von Herrn Dipl.-Chem. H. G. Adolph entnommen.

²⁹⁾ J. Tröger und O. Beck, J. prakt. Chem. [2] **87**, 295 (1913).

³⁰⁾ F. C. Whitmore und F. H. Hamilton, Org. Syntheses, Coll. Vol. I, 492 (1941).

³¹⁾ Käuflich bei der Firma Schuchardt, München.

Kinetische Messungen: Meßanordnung, Ausführung der Messungen und Fehlerabschätzung sind in l. c.³⁾ bereits ausführlich beschrieben.

Die N₂-Ausbeuten betragen 90–100%.

Für die Diazoverbindungen **2a–c** und **5–17** wurden die in Tab. 3 zusammengestellten *RGK* der Zersetzung gefunden.

Tab. 3. Zersetzungskonstanten aliphatischer Diazoverbindungen bei verschiedenen Temperaturen (in Mesitylen)

Diazoverbindung	Zersetzungstemperatur [°C]	$k_1 \cdot 10^2$ [min ⁻¹] ^{a)}
Diazomalonsäure-diäthylester (5)	135.5	0.7
	148.2	2.3
	150.7	2.8
	152.0	3.9
Diäthylphosphono-phenyl-diazomethan (6)	125.0	0.8
	135.0	2.0
	138.0	2.8
	140.6	3.6
	145.0	5.7
	150.0	8.1
Diazofluoren (7)	140.0	4.8
	144.8	7.3
	150.0	12.4
Benzoyldiazomethan (8)	135.0	2.7
	140.5	4.9
	145.0	8.2
Triphenylacetyl-diazomethan (9)	140.5	8.8
	144.1	13.9
	149.3	25.7
<i>p</i> -Tolylsulfonyl-äthoxycarbonyl-diazomethan (2a)	131.1	4.1
	135.4	6.7
	150.0	26.0
Phenyl-äthoxycarbonyl-diazomethan (10)	115.0	3.5
	120.0	6.1
	122.5	8.0
	125.0	10.0
	128.0	13.8
Diphenylphosphinyl-benzoyl-diazomethan (11)	120.0	6.8
	125.0	11.1
	130.0	19.0
Diphenylphosphinyl-phenyl-diazomethan (12)	117.7	8.1
	120.0	9.5
	122.5	12.9
	125.0	14.3
2-Oxo-1-diazo-cyclohexan (13)	110.0	6.5
	115.0	10.7
	120.0	18.0
Phenylsulfonyl-benzoyl-diazomethan (2b)	100.0	5.0
	105.0	8.6
	107.5	12.0
	110.0	15.4

Tab. 3 (Fortsetzung)

Diazoverbindung	Zersetzungs- temperatur [°C]	$k_1 \cdot 10^2$ [min ⁻¹] ^{a)}
2-Oxo-1-diazo-cyclododecan (14)	100.0	6.5
	105.0	10.4
	110.0	17.1
Acetyl-benzoyl-diazomethan (15) ^{b)}	90.0	2.6
	100.0	7.1
	105.0	16.8
<i>p</i> -Tolylsulfonyl-dimethylcarbamoyl- diazomethan (2c)	95.0	7.5
	98.0	10.3
	102.5	17.1
	110.0	26.0
Dibenzoyldiazomethan (16) ^{c)}	75.0	1.1
	90.0	6.0
	95.0	10.0
	100.0	18.1
Phenyl-benzoyl-diazomethan (17)	70.0	5.0
	75.0	9.5
	78.0	13.0
	80.0	16.8

^{a)} Die angegebenen Zersetzungs konstanten sind i. a. Mittelwerte aus zwei oder mehreren Messungen bei der gleichen Temperatur.

^{b)} Die Meßwerte sind nicht sonderlich gut reproduzierbar; die Auftragung $\lg \Delta V$ gegen t ist nur beschränkt linear.

^{c)} Mit steigender Temperatur nimmt die Linearität der Auftragung $\lg \Delta V$ gegen t sowie die Reproduzierbarkeit ab. Die Messungen bei 100° weisen schon eine beträchtliche Unsicherheit auf (vgl. auch l. c.³⁾).

[315/69]