

Der Einfluß von Protonendonatoren und von Substituenten auf die polarographische Reduktion von Diazoaminobenzolen (Triazenen) in methanolischen Lösungen

Von

L. Holleck und G. Kazemifard

Aus dem Chemischen Institut der Hochschule Bamberg, BRD

Mit 3 Abbildungen

(Eingegangen am 23. Februar 1972)

The Influence of Proton Donors and of Substituents on the Polarographic Reduction of Diazoaminobenzenes (Triazenenes) in Methanolic Solution

The polarographic waves corresponding to the reduction of the N=N-group of diazoaminobenzenes in methanolic solution are shifted to more positive potentials by addition of organic acids. The height of the prewave is approximately proportional to the concentration of the proton donor. Usually 4 equivalents of the acid per molecule of the depolarizer are needed to affect the shift of the whole wave towards more positive potentials. The remarkable shift corresponds to the participation of the proton of the acid in the potential determining step or the preprotonation of the depolarizer resp. The tendency of protonation increases with the electron donor intensity of the substituent in para-position of the depolarizer molecule.

The stability of triazenenes in acid solution depends also of the nature of substituents and increases with electron acceptors and decreases with electron donors.

The limiting currents of p-cyano- and p-ethoxycarbonyl-diazoaminobenzenes in acidfree methanol are smaller as compared to the other investigated triazenenes. However, in presence of organic acids the wave heights increase with the shift to more positive potential and reach the height corresponding to the 4e-reduction. The decrease in wave height in methanol without acid is due to the reduction of a part of the depolarizer using protons of the residual molecules, whereby the resulting anions, or salts respectively, are reduced at considerably much more negative potential.

A mechanism for the reduction of triazenenes is deduced.

Die polarographischen Stufen der N=N-Reduktion von Triazenen in methanol. Lösung werden durch Zusatz organischer

Protonendonatoren zu wesentlich positiveren Potentialen verlagert und erreichen dort wieder die Gesamthöhe der vier-elektronigen Reduktion, wenn — bei ausreichendem pK der Säure — die Säurekonzentration das 4-fache der Depolarisator-konzentration beträgt. Die beachtliche Positivierung ist auf die Beteiligung der Protonen am potentialbestimmenden Schritt, bzw. auf eine dem Elektronenübergang vorgelagerte Protonenaufnahme zurückzuführen. Die Protonierungstendenz steigt mit der Elektronendonatorwirkung von paraständigen Substituenten, wobei sich die Elektronendichte in der $-N=N-NH$ -Gruppe erhöht.

Die Stabilität des Diazoaminobenzolmoleküls gegenüber Säuren erweist sich ebenfalls als von der Natur der Substituenten abhängig und ist bei Elektronenakzeptoren erhöht und dementsprechend bei Elektronendonatoren vermindert.

Die Grenzströme von *p*-Cyano- und *p*-Äthoxycarbonyl-diazoaminobenzol sind in säurefreiem Methanol niedriger als die der übrigen untersuchten Triazene, erreichen jedoch in den vorverlagerten Stufen bei ausreichender Säurekonzentration ebenfalls die Höhe der 4-elektronigen Reduktion. In protonen-armen Medien unterliegen diese Verbindungen teilweise einer Reduktion unter Verbrauch von Protonen des restlichen Teiles der Triazenmoleküle, die dann — als Anion, bzw. als Salz vorliegend — erst bei sehr negativen Potentialen reduziert werden.

Ein Mechanismus für die Reduktion der Triazene wird abgeleitet.

Kürzlich berichteten wir über das polarographische Verhalten von Diazoaminobenzol (*DAB*) und einer Reihe von *p*-substituierten Derivaten in gepufferten wäßrigen Lösungen¹. Danach sind diese Verbindungen in neutralem und alkalischem pH-Bereich polarographisch bestimmbar, wenn auch Besonderheiten in bestimmten Bereichen auftreten. Auf Grund dieser Ergebnisse ließ sich ein Schema für den Mechanismus der Elektrodenreaktion für den genannten pH-Bereich aufstellen. In saueren Lösungen zerfallen die Verbindungen in die entsprechenden Diazoniumkationen und Anilinsalze, so daß jeweils nur noch unzersetzte Diazoniumionen an der Tropfenelektrode reduziert werden².

In der vorliegenden Arbeit wird nun im Anschluß an frühere Veröffentlichungen über die Nitro-³, Azo-⁴ und Azoxygruppen-Reduktion⁵ in wasserfreien methanolischen Lösungen untersucht, inwieweit bei der elektrochemischen Reduktion der Diazoaminobenzole (Triazene) organische Protonendonatoren in Methanol — als protonenarmem Lösungsmittel — die Reduktion beeinflussen und weitere Aussagen über die Elektrodenvorgänge zu machen sind.

Experimenteller Teil

Für die Untersuchungen diente die konventionelle polarographische Anordnung. Als Zelle ist die seinerzeit von *Holleck* und *Exner* beschriebene⁶ benutzt worden, bei der ein seitlicher Ansatz durch eine feinporige Glasfritte

abgeschlossen ist, wodurch die Verbindung zu der wäßrigen KCl-Lösung einer gesätt. Kalomelektrode (*GKE*) hergestellt ist. Das Niveau der Lösung in der Zelle wurde etwa 2 cm über dem im äußeren Kalomelektrodengefäß gehalten, so daß während der Dauer der Messung die untersuchte Lösung nach außen drang, nicht aber die KCl-Lösung in die Zelle. Die mittlere Tropfzeit der benützten Kapillare betrug 2,0 sec. Die pro Sekunde ausfließende Quecksilbermenge wurde bei offenem Stromkreis bestimmt und betrug $m = 4,9$ mg/sec. Die Messungen wurden bei Raumtemp. (20–22 °C) durchgeführt. Da die methanol. Stammlösungen von donatorsubstituierten, wie auch von unsubstituierten *DAB* begrenzt haltbar sind, wurden diese erst vor den Untersuchungen frisch hergestellt.

Ergebnisse

1. Strom—Spannungskurven von unsubstituiertem *DAB*

DAB wird in methanolischer Lösung in einer einzigen diffusionsbedingten Stufe reduziert. Die Stufenhöhe entspricht annähernd einer vierelektronigen Reduktion. Dies folgt bereits aus dem Vergleich des Grenzstromes mit dem des Azobenzols gleicher Konzentration, das zweielektronig reduziert wird. Als Reduktionsprodukte entstehen Anilin und Phenylhydrazin. Das Halbstufenpotential ($E_{1/2}$), welches von der Natur des verwendeten Leitsalzes abhängig ist⁷, liegt bei Verwendung von 0,1M-LiCl bei $-1,7$ V (*GKE*).

Ein Zusatz von organischen Protonendonatoren zur methanolischen Lösung von *DAB* führt je nach der Konzentration und Säurestärke zur Ausbildung einer Vorstufe bzw. zur Verlagerung der ganzen Stufe zu wesentlich positiveren Potentialen. Während der schwache Protonendonator 2,4-Dichlorphenol (*DCP*), dessen pK_s -Wert 7,75 beträgt — alle angegebenen pK_s -Werte beziehen sich auf wäßrige Lösung — keinen Einfluß auf die Strom—Spannungskurven hat, der stärkere Protonendonator 2,4,6-Trichlorphenol (*TCP*) mit einem pK_s von 6,0 erst bei sehr großem Überschuß (etwa das 20fache der *DAB*-Konzentration) eine fast vollständige Vorverlagerung der gesamten Stufe verursacht, erfolgt durch Zugabe von starken Protonendonatoren, wie Salicylsäure (pK_s 2,97) und noch stärkeren, wie Benzolsulfonsäure (pK_s 0,7) außer der Vorverlagerung auch eine zeitliche Abnahme der Stufenhöhe, welche auf Zersetzung des *DAB* beruht. Dagegen führen Zusätze von Benzoesäure (pK_s 4,22) zur Vorverlagerung der Stufe ohne Zersetzung des Depolarisators. Hier entstehen bei äquimolarem Säurezusatz zwei Stufen. Die Höhe der ersten vorverlagerten Stufe beträgt etwa ein Viertel der Gesamtstufenhöhe; bei Zugabe von 4 Molekülen Benzoesäure je *DAB*-Molekül (d. i. 2 mMol Benzoesäure bei $5 \cdot 10^{-4}$ M-*DAB*) wird die Reduktionsstufe nahezu vollständig vorverlagert (Abb. 1a), entsprechend der Reduktion unter Aufnahme von 4 Elektronen und 4 Protonen. Ein kleiner Anteil, der noch beim Potential der ursprünglichen Stufe, mithin ohne

Säuremitwirkung, reduziert wird, bewirkt bei praktisch gleichem Potential das Auftreten einer äquivalenten Wasserstoffstufe aus der unverbrauchten Säure. Ein weiterer Säurezusatz hat nur einen geringen Einfluß auf das Halbstufenpotential; die Stufenhöhe des *DAB* bleibt nach Erreichen der vollen Höhe konstant, nur die bei etwa $-1,7$ V ausgebildete Wasserstoffstufe wächst weiter an.

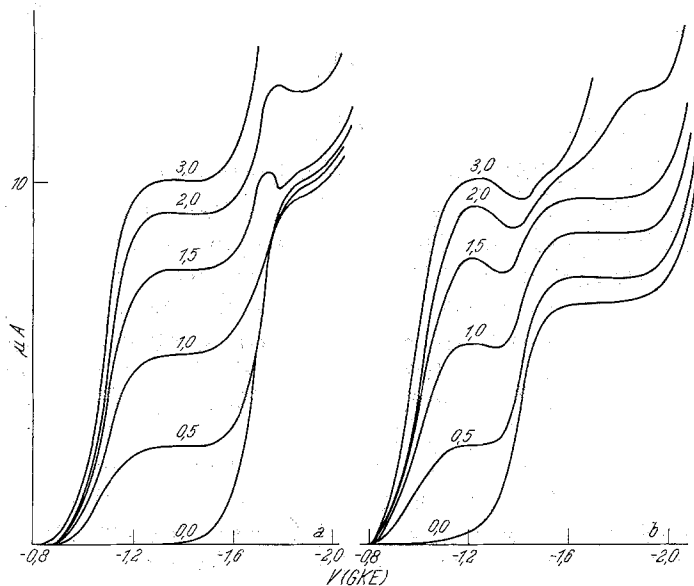


Abb. 1. Strom—Spannungskurven a) von $5 \cdot 10^{-4}$ M-Diazoaminobenzol in Methanol ohne und mit Benzoesäure der angeschriebenen Konzentration in mMol/l (0,1M-LiCl als Leitsalz), b) desgleichen von p-Cyan-diazoaminobenzol

2. Strom—Spannungskurven von p-substituierten Diazoaminobenzolen

Während die Triazine mit elektronenspendenden Substituenten in p-Stellung durch Protonendonatoren leicht zersetzt werden, führt eine Substitution durch Elektronenakzeptoren zur Stabilisierung des Triazinmoleküls.

Beim p-Methoxydiazoaminobenzol wird schon durch Zusatz von *DCP* — allerdings erst in größerer Konzentration (etwa das 20fache der Depolarisatorkonzentration) — eine Vorstufe beobachtet, deren Höhe bereits ein Viertel der Gesamtstufenhöhe erreicht. Diese relativ starke Protonierungstendenz wird bei einem stärkeren Protonendonator, wie *TCP*, besonders deutlich. Die durch Zugabe von $2 \cdot 10^{-3}$ M-*TCP* zu $5 \cdot 10^{-4}$ M-p-Methoxydiazoaminobenzol ausgebildete Vorstufe zeigt eine

größere Stufenhöhe als jene, die bei *DAB* bzw. akzeptorsubstituierten Diazoaminobenzolen durch gleiche Konzentration hervorgerufen wird. Zusätze von stärkeren Säuren, wie Benzoesäure oder Salicylsäure, zu den methanolischen Lösungen von donatorsubstituierten Triazenen führen außer zur Vorverlagerung der polarographischen Stufe auch zur Zersetzung der Verbindung, was sich in einem zeitlichen Absinken der Reduktionsstufen äußert.

Besonderheiten — wenn auch anderer Art — zeigen, wie auch in gepufferter, wäßriger Lösung¹, solche Triazene, die in p-Stellung durch Elektronenakzeptoren substituiert sind, wie p-Cyan- und p-Äthoxycarbonyl-diazoaminobenzol. Die Stufenhöhen der genannten Verbindungen im Methanol sind kleiner als die der anderen untersuchten Triazene und betragen in den vorliegenden Fällen etwa zwei Drittel der Stufenhöhe des unsubstituierten *DAB*. Während hier Zusatz von *DCP* überhaupt keinen Einfluß auf den Verlauf der Strom—Spannungskurven zeigt, führt *TCP*-Zusatz erst in sehr großen Konzentrationen (etwa das 20- bis 30fache der Depolarisatorkonzentration) zur vollständigen Vorverlagerung der Stufe, wobei dann allerdings auch eine Erhöhung des Grenzstromes bis zur vollen Höhe des vierelektronigen *DAB*-Grenzstromes zu beobachten ist. Das gleiche Verhalten wie mit *TCP* wird auch mit Benzoesäure oder Salicylsäure beobachtet; jedoch ist im Falle der beiden letztgenannten Protonendonatoren die Vorverlagerung größer, die Stufen sind besser ausgeprägt und die Stufenhöhen sind — zumindest bei geringeren Zusätzen — der Säuremenge weitgehend proportional. Die vorverlagerten Stufen erreichen die Höhe einer vierelektronigen Reduktion, sobald die Säurekonzentration etwa das 4- bis 5fache der Depolarisatorkonzentration erreicht (Abb. 1 b).

Eine Zersetzung dieser Depolarisatoren wird durch keine der oben genannten Säuren erreicht. Erst durch Zugabe von starken organischen Säuren, wie Benzolsulfonsäure, läßt sich eine zeitliche Abnahme des Grenzstromes von p-Cyan- und p-Äthoxycarbonyl-diazoaminobenzol feststellen.

Die Stufen der zuletzt genannten Depolarisatoren in Methanol (0,1M-LiCl) erweisen sich als nicht rein diffusionsbedingt, sondern sind auch kinetisch begrenzt, was aus der Abhängigkeit des Grenzstromes von der Hg-Niveauhöhe — Abweichung von $i_a \sim \sqrt{h}$ — festgestellt wurde.

Bei Anwendung von Tetraalkylammoniumleitsalzen, die bekanntlich wegen ihrer Schwerreduzierbarkeit ein Polarographieren in negativerem Potentialbereich, als es mit Lithiumsalz möglich ist, gestatten, läßt sich bei entsprechend negativen Potentialen jene Stufe erhalten, deren Höhe die davorliegenden Stufen zur vierelektronigen Reduktion der gesamten *DAB*-Menge ergänzt.

Untersucht wurde u. a. auch das Verhalten von p-Nitrodiazoaminobenzol, also einem *DAB* mit einem reduzierbaren Substituenten. Hierbei wird durch Säurezugabe erst die Nitrostufe vorverlagert, und zwar bei 4facher Benzoesäurekonzentration (Reduktion von $-\text{NO}_2$ zu $-\text{NHOH}$ unter Aufnahme von vier Elektronen und vier Protonen) vollständig. Erst bei höherem Säurezusatz findet auch die Vorverlagerung der zweiten Stufe (Reduktion der $\text{N}=\text{N}$ -Gruppe, ebenfalls unter Aufnahme von vier

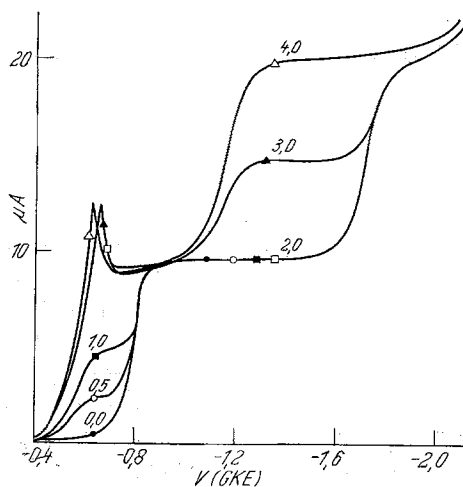


Abb. 2. Strom-Spannungskurven von $5 \cdot 10^{-4}$ M-p-Nitro-diazoaminobenzol in Methanol (0,1M-LiCl): —●— ohne Benzoesäure; —○— mit $5 \cdot 10^{-4}$ M-Benzoesäure; —■— mit 10^{-3} M-Benzoesäure, —□— mit $2 \cdot 10^{-3}$ M-Benzoesäure; —▲— mit $3 \cdot 10^{-3}$ M-Benzoesäure, —△— mit $4 \cdot 10^{-3}$ M-Benzoesäure

Elektronen und vier Protonen) statt. Bei 8facher Säurekonzentration sind die beiden Stufen daher zur Gänze zu positiveren Potentialen vorverlagert (Abb. 2). Die Substituentenwirkung auf die Potentiallagen der *DAB*-Stufen entspricht dabei der im Zuge der Reduktion gebildeten Hydroxylamingruppe, also einem Elektronendonator.

Gemessene Halbstufenpotentiale von untersuchten Triazenen ohne und mit 4facher Benzoesäurekonzentration sind in Tab. 1 wiedergegeben. Als Leitsalz wurde für diese Messungen 0,1M-LiCl verwendet.

Diskussion und Schlußfolgerungen

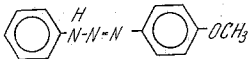
In methanolischer Lösung mit LiCl als Leitsalz beobachtet man bis zum Grenzanstieg bei allen Triazenen nur *eine* polarographische Stufe.

Die *Potentiallage* bei paraständiger Substitution variiert gemäß der

Elektronen-Donator/Akzeptorwirkung der Substituenten⁷, wie dies grundsätzlich schon für andere Verbindungsgruppen — so z. B. für Nitrobenzole und Benzaldehyde⁸ — festgestellt wurde. Der Unterschied im Halbstufenpotential von p-OCH₃- und p-CN-*DAB* beträgt hier — gemäß Tab. 1 (Spalte 2) in Methanol ohne Zusatz 340 mV.

Die „Vorstufen“, die bei Säurezusatz auftreten — wie z. B. in den Abb. 1 bei Benzoesäurezusatz zu sehen — liegen, abhängig von der Art des Substituenten, um 640 bis 430 mV positiver als die „Hauptstufe“

Tabelle 1. Halbstufenpotentiale von substituierten Triazenen ($5 \cdot 10^{-4}M$) in Methanol (0,1M-LiCl)

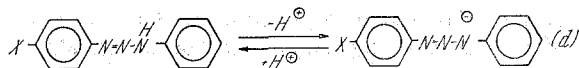
Triazenverbindung	$E_{1/2}$, ohne Säure, V (GKE)	$E_{1/2}$ mit $2 \cdot 10^{-3}M$ - Benzoesäure V (GKE)	$\Delta E_{1/2}$ V (GKE)
	— 1,74	— 1,10	0,64
—H	— 1,69	— 1,08	0,61
—Cl	— 1,60	— 1,08	0,52
—COOC ₂ H ₅	— 1,43	— 0,99	0,44
—CN	— 1,40	— 0,97	0,43

(ohne Säurezusatz). Der sich hierfür ergebende Potentialunterschied von 0,130 V zwischen p-OCH₃ und p-CN-*DAB* (Spalte 3 der Tab. 1) steht in weitgehender zahlenmäßiger Übereinstimmung mit den betreffenden Differenzbeträgen bei anderen aromatischen Verbindungsgruppen im Sauerem (a -Werte)⁸, sowie in methanolischen Lösungen bei Säurezusatz⁴. (Über die Beeinflussung der Potentiallage durch die Natur von Leitsalz kationen wurde an anderer Stelle berichtet⁷.)

Eine weitere Reduktionsstufe, die allerdings nur — infolge ihrer negativen Lage — bei Verwendung von Tetraalkylammoniumkationen zu erfassen ist, ist vor allem in den Fällen der Substitution mit Elektronensaugern von merklicher Höhe; (bei p-CN-*DAB* etwa ein Drittel der Gesamtstufenhöhe) sie kann als „Reststufe“ bezeichnet werden und liegt negativer als 2 Volt.

Was die unterschiedlichen *Stufenhöhen* verschieden substituierter *DAB* in den Lösungen ohne Säurezusatz anbelangt, so zeigt sich, daß im Falle von p-CN-*DAB* (Abb. 1 b) die Höhe der Hauptstufe nur etwa zwei Drittel der Gesamtstufenhöhe beträgt, während sie bei Substitution

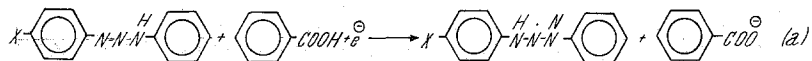
durch $p\text{-OCH}_3$ praktisch erreicht ist. Dies ist auf die unterschiedliche Dissoziation (d) der substituierten *DAB* zurückzuführen:



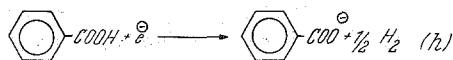
Bereits an anderer Stelle¹ konnte für wäßrige Lösungen bei pH-Steigerung aufgezeigt werden, daß ein direkter Zusammenhang zwischen dem pK der Dissoziationsreaktion und der Stufenerniedrigung des betreffenden *DAB* besteht. Bei der Reduktion in dem ungepufferten Methanol wird im Zuge der Reduktion durch den Protonenverbrauch die Grenzschicht alkalischer, was entsprechend dem unterschiedlichen pK der Dissoziation des *DAB* das Stufenverhältnis Hauptstufe/Reststufe bestimmt.

Die durch Säurezusatz auftretenden Vorstufen, deren Höhe sich bei geringeren Zusätzen der Säuremenge proportional erweisen (gemäß Abb. 1 beträgt die Vorstufenhöhe bei äquimolarem Säurezusatz ein Viertel der Gesamtstufe der *DAB*), erreichen bei 4facher Säuremolarität die Vorstufe noch nicht die volle Höhe der Gesamtstufe.

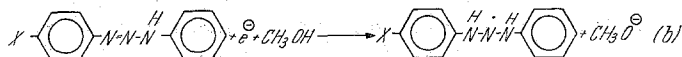
Daß mit steigendem Säurezusatz die Vorstufenhöhen hinter der Säurekonzentration zurückbleiben, ist auf die langsamer werdende Protonennachlieferung aus der undissoziierten Säure — über den Reaktionsweg (a) — zurückzuführen:



Die Stufenhöhen erweisen sich diesfalls als kinetisch begrenzt. Die nicht zur Protonierung im Sinne des Vorstufen-Prozesses verbrauchte Säure gibt dann eine Wasserstoffentladungsstufe (h), die sich bei $-1,7$ V der Hauptstufe aufsetzt bzw. bei genügend abliegenden Potentialen (Abb. 1b) als eigene Stufe auftritt.



Je größer nun der Säurezusatz, um so mehr verringert sich der Prozeßablauf im Sinne der „Hauptstufe“ (b):



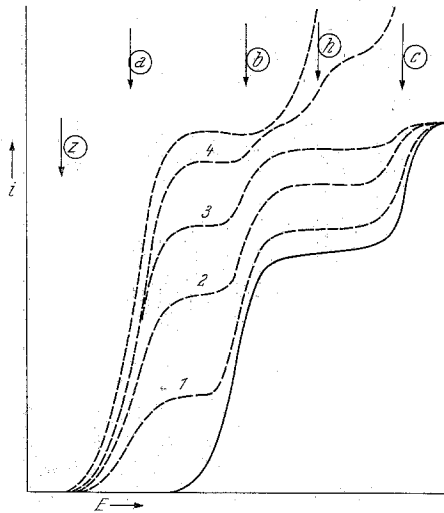
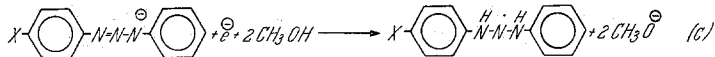
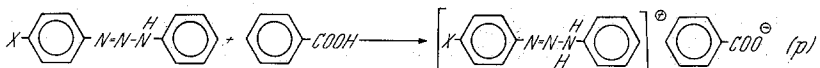


Abb. 3. Schematischer Verlauf polarographischer Kurven in methanolischer Lösung bei Säurezusatz

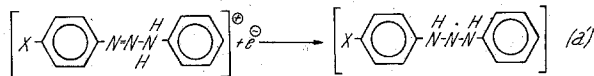
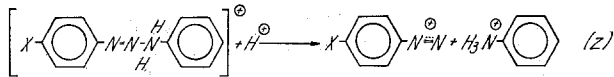
und damit das Alkalisichwerden im Zuge der Reduktion mit der dadurch bewirkten Dissoziation (d) und der dadurch bedingten Reduktion des Depolarisatoranions auf dem Wege (c):



Das bewirkt die Verringerung — bis zum schließlichen Verschwinden — der Reststufe. Damit ergibt sich auch für die Reststufenhöhe eine kinetisch begrenzende Komponente. In den Fällen einer Substitution durch eine elektronenspendende Gruppe — bei vorliegender Untersuchung z. B. bei *p*-OCH₃-DAB, wo die Dissoziationsneigung gering ist und daher keine Reststufe auftritt, also in der Lösung ohne Säurezusatz die volle Höhe der Hauptstufe gegeben erscheint — bewirkt ein Säurezusatz ein zeitliches Absinken der polarographischen Stufenhöhen. Mit der sinkenden Dissoziationsneigung geht die erleichterte Protonierung (p) einher:

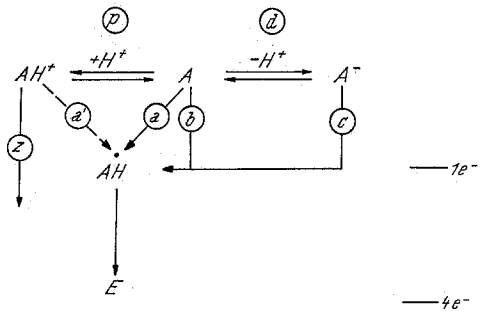


Das protonierte Molekül, das einer Zersetzung (z) unterliegt, kann parallel laufend auf dem Wege (a') reduziert werden:



Ganz allgemein lassen sich danach die polarographischen Strom—Spannungskurven von Triazenen durch die Abb. 3 schematisch wiedergeben. Den einzelnen Stufen in dem anschließendem Reaktionsschema (in welchem die jeweilige Ausgangsverbindung und das Endprodukt mit *A* und *E* bezeichnet sind) sind die Reaktionswege [(a) bis (z)] zugeordnet:

Reaktionsschema



Die Folgereaktionen verlaufen jeweils rasch [abgesehen von der kinetischen Begrenzung des Reaktionsweges (a)], so daß als End-Reduktionsprodukte (*E*) stets Anilin und Phenylhydrazin bzw. die substituierten Endprodukte auftreten.

Dieses differenzierte polarographische Verhalten von *DAB* in methanolischen Lösungen läßt zwar erkennen, daß die analytische Auswertung beschränkt ist, daß sich aber gerade daraus ein Einblick in den Reaktions- bzw. Reduktionsablauf ergibt.

Dem Bundesministerium für Wirtschaft in Bonn, danken wir für die Bereitstellung von Forschungsmitteln.

Literatur

- ¹ *L. Holleck und G. Kazemifard*, J. Electroanal. Chem. **35**, 369 (1972).
- ² *G. Kazemifard*, Dissertation Univ. Erlangen (1970).
- ³ *D. Jannakoudakis und A. Wildenau*, Z. Naturforsch. **22 b**, 118, 603 (1967).
- ⁴ *L. Holleck, D. Jannakoudakis und A. Wildenau*, Electrochim. Acta **12**, 1523 (1967).
- ⁵ *L. Holleck und A. M. Shams El Din*, Electrochim. Acta **13**, 199 (1968).
- ⁶ *L. Holleck und H. J. Exner*, Z. Elektrochem. **56**, 46 (1952).
- ⁷ *L. Holleck und G. Kazemifard*, Z. Naturforsch. **26 b**, 969 (1971).
- ⁸ *L. Holleck, H. Marsen und H. J. Exner*, Z. Naturforsch. **9 b**, 90 (1954).