

PROTONIERUNGSGESCHWINDIGKEITSKONSTANTEN UND SALZEFFEKTE IN DER SÄUREKATALYSIERTEN HYDROLYSE EINIGER ALIPHATISCHER DIAZOVERBINDUNGEN

W. JUGELT und D. SCHMIDT

II. Chemisches Institut der Humboldt-Universität zu Berlin

(Received in Germany 20 February; accepted for publication 10 April 1967)

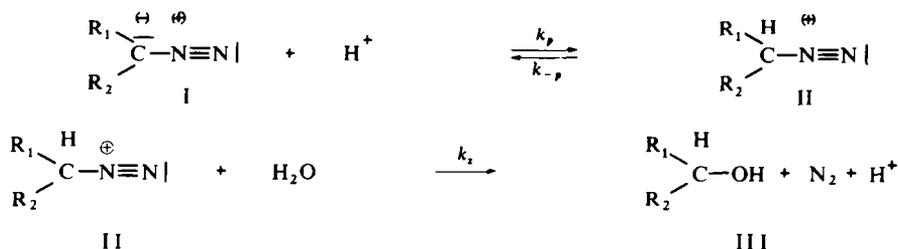
Zusammenfassung—Für die bei der säurekatalysierten Hydrolyse unter geschwindigkeitsbestimmender Protonierung (A-S_E2-Mechanismus) reagierenden Verbindungen Diphenyldiazomethan, 9-Diazo-fluoren, Phenyl-benzoyl-diazomethan und 2-Diazo-acenaphthenon-(1) werden die auf die Ionenstärke $\mu = 0$ extrapolierten Protonierungsgeschwindigkeitskonstanten k_{po} bestimmt. Diese aus der Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten k_1 pseudoerster Ordnung von der Perchlorsäurekonzentration und der Ionenstärke in Dioxan-Wasser ermittelten Grössen gestatten einen quantitativen Vergleich der Basizität der untersuchten Diazoverbindungen.

Abstract—The protonation rate constants k_{po} , extrapolated to ionic strength $\mu = 0$, of acid-catalyzed hydrolysis of diphenyldiazomethane, 9-diazo-fluorene, phenylbenzoyldiazomethane and 2-diazo-acenaphthen-1-one in dioxane-water mixtures have been determined. The hydrolysis of this compound proceeds by rate-controlling protonation and subsequent rapid decomposition of the diazonium ions (A-S_E2-mechanism). The values of k_{po} , which are obtained from the dependence of the pseudo first order rate constant k_1 on the concentration of perchloric acid and on the ionic strength, permit a quantitative comparison of the basicity of the investigated diazo compounds.

DIE Reaktivität aliphatischer Diazoverbindungen (I) bei Umsetzung mit elektrophilen Agentien hängt in charakteristischer Weise von der Natur der Substituenten R₁ und R₂ ab. Ausgehend vom Diazomethan sinkt die Reaktionsgeschwindigkeit, z.B. gegenüber Säuren, beim Ersatz der Wasserstoffatome durch Arylreste infolge der Herabsetzung des basischen Charakters des Diazo-Kohlenstoffatoms. In ähnlicher Weise erniedrigen die induktiven und mesomeren Effekte von Carbonyl- und Carbalkoxy-Gruppen die Basizität und somit die nucleophile Reaktionsfähigkeit aliphatischer Diazoverbindungen. Der Versuch der Aufstellung einer Basizitätsskala für Diazoalkane und α -Diazocarbonylverbindungen wurde bereits von Staudinger und Gaule¹ unternommen. Als Grundlage dafür dienten lediglich qualitative Vergleiche der Zersetzungsgeschwindigkeiten dieser Verbindungen bei Einwirkung von Säuren. Ähnliche Abstufungen der Reaktivität ergeben sich aus der von Schuster und Polansky² berechneten π -Elektronenstruktur aliphatischer Diazoverbindungen.

Die Untersuchung der säurekatalysierten Hydrolyse der Diazo-alkane und α -Diazocarbonylverbindungen ist eine geeignete Methode zur Bestimmung kinetischer Grössen, die die Einordnung dieser Verbindungen in eine Basizitätsreihe ermöglicht. Obgleich sich die für diese Reaktion nachgewiesenen Mechanismen in wesentlichen kinetischen Kriterien unterscheiden (s.u.), muss vorausgesetzt werden,

dass die Hydrolyse der einzelnen Vertreter dieser Substanzklasse in allen Fällen über die gleichen Zwischenstufen verläuft.^{3,4}



Im ersten Reaktionsschritt erfolgt die Protonierung am Diazo-Kohlenstoffatom. Das entstandene Diazonium-Ion (II) kann entweder über die Stufe des Carbonium-Ions reagieren, oder sich in einem bimolekularen Schritt mit dem nucleophilen Reaktionspartner, z.B. Wasser, zu (III) umsetzen. In gleichem Masse, wie unter dem Einfluss der Substituenten R_1 und R_2 die Elektronendichte am basischen Zentrum der Diazoverbindung (I) herabgesetzt wird, sollte auch die Protonierungsgeschwindigkeit sinken. Die Protonierungsgeschwindigkeitskonstante k_p ist somit geeignet, den Struktur-Basizitäts-Zusammenhang aliphatischer Diazoverbindungen quantitativ wiederzugeben.

Die experimentelle Bestimmung von k_p durch kinetische Messungen ist jedoch nur für Diazoverbindungen möglich, die unter geschwindigkeitsbestimmender Protonierung (A-S_E2-Mechanismus, $k_{-p} \ll k_2$) reagieren. Dieser Mechanismus wurde für die säurekatalysierte Hydrolyse von Diphenyldiazomethan⁵ und 9-Diazo-fluoren⁶ (I, $\text{R}_1 = \text{R}_2 = \text{Aryl}$), Phenyl-benzoyl-diazomethan^{7,8} und 2-Diazo-acenaphthenon-(1)⁹ (I, $\text{R}_1 = \text{Aryl}$, $\text{R}_2 = \text{Aroyl}$) nachgewiesen. Demgegenüber ist für α -Diazoketone (I, $\text{R}_1 = \text{Acyl}$, $\text{R}_2 = \text{H}$) und Diazoessigester (I, $\text{R}_1 = \text{COOEt}$, $\text{R}_2 = \text{H}$) die Protonierungsgeschwindigkeit nicht messbar, da für diese Verbindungen der mono- bzw. bimolekulare Zerfall des unter reversibler Protonierung entstandenen Diazonium-Ions (II) die Reaktionsgeschwindigkeit bestimmt (A-1- bzw. A-2-Mechanismus, $k_{-p} \gg k_2$).^{10,11} Bisher kann noch keine Entscheidung darüber getroffen werden, ob bei der säurekatalysierten Zersetzung von α -Diazocarbonylverbindungen der C-Protonierung eine reversible Protonenaddition am Carbonylsauerstoff vorgelagert ist.^{12,13}

Die Kinetik der Hydrolyse der genannten, nach dem A-S_E2-Mechanismus reagierenden Diazoverbindungen wurde im Lösungsmittelsystem Dioxan-Wasser (66:6:33:3 v/v) unter katalytischer Wirkung von Perchlorsäure durch volumetrische Stickstoff-Bestimmung verfolgt. Da vorausgesetzt werden kann, dass die Konzentration des Katalysators während der Reaktion konstant bleibt, folgt aus dem Geschwindigkeitsgesetz

$$-\frac{d[\text{D}]}{dt} = k_p \cdot [\text{S}][\text{D}] \quad (1)$$

([D] = Konzentration der Diazoverbindung; [S] = Säurekonzentration) die Beziehung

$$k_1 = k_p \cdot [\text{S}] \quad (2)$$

Danach ist eine lineare Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstante k_1 pseudoerster Ordnung von der Säurekonzentration zu erwarten. Es zeigt sich jedoch, dass

die Bedingung (2) nur für Messungen bei konstanter Ionenstärke erfüllt ist. Die k_1 -Werte liegen dann im $k_1/[S]$ -Diagramm auf einer durch den Nullpunkt gehenden Geraden. Die sonst unter- und oberhalb eines bestimmten Konzentrationsbereiches an Säure beobachteten Abweichungen von der Linearität^{5,6,9} treten bei Konstanthaltung der Ionenstärke mittels Natriumperchlorat nicht auf. Ebenso entfällt unter diesen Bedingungen die von Klages *et al.*¹⁴ angegebene graphische Ermittlung einer "reduzierten" Säurekonzentration zur Bestimmung konzentrationsunabhängiger k_p -Werte.

Die als Steigung der $k_1/[S]$ -Diagramme erhaltenen Protonierungsgeschwindigkeitskonstanten k_p sind für einen Basizitätsvergleich der Diazoverbindungen wenig geeignet, da die Messungen infolge der unterschiedlichen Säurestabilität der Substrate aus messtechnischen Gründen in verschiedenen Säurekonzentrations- und Ionenstärkebereichen durchgeführt werden mussten. Dadurch sind in den k_p -Werten (Tabelle 1) die unterschiedlich starken primären Salzeffekte auf die Reaktionsgeschwindigkeiten der einzelnen Diazoverbindungen enthalten.

Die säurekatalysierte Hydrolyse der Diazoverbindungen ist gegenüber Ionenstärkeeffekten sehr empfindlich. Zur Bestimmung der Grösse des Salzeffektes wurde k_1 bei konstanter Perchlorsäurekonzentration in Abhängigkeit von der Ionenstärke (Zusatz von NaClO_4) gemessen. Es konnte gezeigt werden, dass für die untersuchten Diazoverbindungen $\log k_1$ bei höheren Ionenstärken und konstanter Säurekonzentration der für Reaktionen zwischen einem Neutralkmolekül und einem Ion gültigen Beziehung¹⁵

$$\log k_1 = \log k_0 + b \cdot \mu \quad (3)$$

folgt. Aus dem $\log k_1/\mu$ -Diagramm ergeben sich als Steigung der Geraden die die Grösse des Salzeffektes charakterisierenden b -Werte (Tabelle 1). Aus den Ordinatenabschnitten lassen sich die auf die Ionenstärke $\mu = 0$ extrapolierten Ge-

TABELLE 1. PROTONIERUNGSGESCHWINDIGKEITSKONSTANTEN k_p UND k_{p0} (1/Mol·s) UND PRIMÄRE SALZEFFEKTE DER SÄUREKATALYSIERTEN HYDROLYSE VON DIAZOVERBINDUNGEN IN DIOXAN-WASSER (66·6 : 33·3 v/v) BEI $20\cdot0^\circ \pm 0\cdot02^\circ$

Diazoverbindung	$10^3 \cdot k_p$ bei $10^2 \cdot \mu$	b	$10^5 \cdot k_0$ (s^{-1}) bei $10^2 \cdot [\text{HClO}_4]$	$10^3 \cdot k_{p0}$
Diphenyl-diazomethan	550 0·202	2·08	82·6 0·152	541
9-Diazo-fluoren	34·5 5·02	1·40	114 3·88	29·5
Phenyl-benzoyl-diazomethan	2·88 23·0	0·79	34·2 18·4	1·91
2-Diazo-acenaphthenon-(1)	1·10 27·6	0·83	7·59 13·8	0·650
		0·83*	21·4* 18·4	

* Messung bei $25\cdot0^\circ \pm 0\cdot02^\circ$.

schwindigkeitskonstanten k_0 pseudo-erster Ordnung für die der Messung zugrunde liegenden Säurekonzentrationen ermitteln (Tabelle 1). Im Falle des 2-Diazo-acenaphthenons-(1) wurde der Salzeffekt bei zwei verschiedenen Temperaturen und Säurekonzentrationen untersucht. Dabei erwies sich der Wert b als unabhängig von diesen Parametern (Tabelle 1).

Aus den Gleichungen (2) und (3) lässt sich die Beziehung

$$\log k_p = \log k_0 + b \cdot \mu - \log [S] \quad (4)$$

ableiten, die den Einfluss der Ionenstärke auf k_p wiedergibt. Für $\mu = 0$ folgt aus (4) für die Protonierungsgeschwindigkeitskonstante k_{p_0}

$$k_{p_0} = \frac{k_0}{[S]} \quad (5)$$

Unter Verwendung der nach Gleichung (3) aus den entsprechenden k_1 -Werten berechneten Geschwindigkeitskonstanten k_0 (Tabellen 3 bis 6) lassen sich nach (5) die auf die Ionenstärke $\mu = 0$ extrapolierten Protonierungsgeschwindigkeitskonstanten k_{p_0} als Steigung der durch den Nullpunkt gehenden $k_0/[S]$ -Geraden bestimmen (Tabelle 1).

Diese kinetischen Grössen k_{p_0} geben in eindeutiger Weise die erwartete Abhängigkeit der Basizität bzw. Säurestabilität von der Substitution am Diazo-Kohlenstoffatom für die unter geschwindigkeitsbestimmender Protonierung reagierenden Diazoverbindungen wieder. Die Basizitätsunterschiede führen in der Reihe 2-Diazo-acenaphthenon-(1)—Phenyl-benzoyl-diazomethan—9-Diazo-fluoren—Diphenyldiazomethan zu einem Verhältnis der k_{p_0} -Werte von 1:3:45:830. Diese Relation zeigt in anschaulicher Weise die im Vergleich zum Diphenyldiazomethan starke Herabsetzung der Basizität unter dem Einfluss der Elektronenaffinität des Cyclopentadien-Systems bzw. einer α -ständigen Carbonylgruppe.

Die in dieser Arbeit gemessenen Geschwindigkeitskonstanten werden durch Änderungen der Lösungsmittelzusammensetzung stark beeinflusst. Ihre Abhängigkeit vom Mischungsverhältnis Dioxan-Wasser bzw. von der Dielektrizitätskonstante¹⁶ wurde am Beispiel des 2-Diazo-acenaphthenons-(1) bestimmt (Tabelle 2). Danach nimmt $\log k_1$ linear mit dem reziproken Wert der DK ab.

TABELLE 2. ABHÄNGIGKEIT DER GESCHWINDIGKEITSKONSTANTE k_1 (s^{-1}) VON DER LÖSUNGSMITTELZUSAMMENSETZUNG FÜR 2-DIAZO-ACENAPHTHENON-(1) BEI $25.0^\circ \pm 0.02^\circ$; $[HClO_4] = 1.84 \cdot 10^{-1}$ Mol/l

Dioxan-Wasser v/v	DK	$10^5 \cdot k_1$
66.6 : 33.3	21.0	30.2
60 : 40	27.0	36.9
50 : 50	35.6	55.4
40 : 60	44.3	73.3
33.3 : 66.6	50.5	80.7

EXPERIMENTELLER TEIL

(1) *Diazoverbindungen*¹⁷. Diphenyldiazomethan (Smp. 32° nach Umkristallisation aus Methanol),^{18, 19} 9-Diazo-fluoren (Smp. 95° , umkristallisiert aus Petroläther)^{20, 21} und Phenyl-benzoyl-diazomethan (Smp. 79° (Zers.) nach Umkristallisation aus Petroläther)²¹ wurden durch Dehydrierung der entsprechenden

Hydrazone erhalten. 2-Diazo-acenaphthenon-(1) (Symp. 97°(Zers.), umkristallisiert aus Petroläther)²² wurde durch alkalische Spaltung von Acenaphthenchinonmonotosylhydrazon hergestellt. Sämtliche Diazoverbindungen wurden stets frisch bereitet für die kinetischen Untersuchungen verwendet.

(2) *Kinetische Versuche.* Die gasvolumetrische Bestimmung des freigesetzten Stickstoffs erfolgte in einer modifizierten Apparatur nach Elliott und Hammick.²³ In dem 50 ml fassenden Reaktionsgefäß wurde die Diazoverbindung (0.5 bis 1.0 mMol in 50 ml Reaktionslösung) in einem Gemisch aus gereinigtem Dioxan und Wasser, das die zur Einstellung der erforderlichen Ionenstärke berechnete Menge getrocknetes Natriumperchlorat enthielt, gelöst. Die Lösung wurde nach Thermostatisierung unter magnet. Rühren 15 Min. mit Stickstoff gesättigt. Dann erfolgte die Zugabe der entsprechenden Menge Perchlorsäure (s. Tabellen 3 bis 7) aus einer Mikrobürette. Standardisierte Säurelösungen wurden durch Verdünnung von 70-proz. Perchlorsäure p.a. und Gehaltsbestimmung durch Titration bereitet. Der Wassergehalt der zugesetzten Säurelösung wurde in Rechnung gestellt, um in allen Messreihen ein konstantes Dioxan-Wasser-Verhältnis (66.6: 33.3 v/v) einzuhalten. Nach erfolgtem Temperatúrausgleich wurde bei einer Temperaturkonstanz von $\pm 0.02^\circ$ der zeitliche Ablauf der Reaktion verfolgt. Die gleiche Konstanthaltung der Temperatur ist für die Gasbürette notwendig. Als Sperrflüssigkeit diente eine mit Stickstoff gesättigte 20-proz. wässrige Natriumsulfat-Lösung, die 5 Vol.-% Schwefelsäure enthielt.

TABELLEN 3 BIS 7. GESCHWINDIGKEITSKONSTANTEN k_1 UND k_0 (s^{-1} IN ABHÄNGIGKEIT VON DER IONENSTÄRKE (NaClO_4) UND DER SÄUREKONZENTRATION (Mol/l.) IN DIOXAN-WASSER (66.6:33.3 v/v) BEI $20.0^\circ \pm 0.02^\circ$

TABELLE 3. DIPHENYLDIAZOMETHAN

$10^3 \cdot \mu$	$10^5 \cdot k_1$	$10^3 \cdot [\text{HClO}_4]$	$10^5 \cdot k_1$	$10^5 \cdot k_0$
2.02	83.5	1.01	54.1	53.6
10.0	86.7	1.52	83.5	82.7
20.0	91.3	1.77	96.8	95.9
71.5	115.8	2.02	115.2	114.1
$[\text{HClO}_4] = 1.52 \cdot 10^{-3}$		$\mu = 2.02 \cdot 10^{-3}$		

TABELLE 4. 9-DIAZOFLUOREN

$10^2 \cdot \mu$	$10^5 \cdot k_1$	$10^2 \cdot [\text{HClO}_4]$	$10^5 \cdot k_1$	$10^5 \cdot k_0$
3.88	128.7	1.00	36.7	31.2
5.02	133.5	2.52	87.1	74.1
7.54	144.9	3.88	133.5	113.5
10.0	156.9	5.02	173.9	147.9
$[\text{HClO}_4] = 3.88 \cdot 10^{-2}$		$\mu = 5.02 \cdot 10^{-2}$		

TABELLE 5. PHENYL-BENZOYL-DIAZOMETHAN

$10^1 \cdot \mu$	$10^5 \cdot k_1$	$10^2 \cdot [\text{HClO}_4]$	$10^5 \cdot k_1$	$10^5 \cdot k_0$
1.84	47.9	9.27	26.4	17.4
2.30	51.9	13.8	41.2	27.1
3.00	58.5	18.4	51.9	34.2
3.50	65.2	23.0	67.0	44.1
$[\text{HClO}_4] = 1.84 \cdot 10^{-1}$		$\mu = 2.30 \cdot 10^{-1}$		

TABELLE 6. 2-DIAZO-ACENAPHTHENON-(1); $T = 20.0^\circ \pm 0.02^\circ$

$10^1 \cdot \mu$	$10^5 \cdot k_1$	$10^2 \cdot [\text{HClO}_4]$	$10^5 \cdot k_1$	$10^5 \cdot k_0$
1.38	12.7	9.27	10.2	6.02
2.30	14.9	13.8	15.5	9.15
2.76	15.5	18.4	20.2	11.9
3.50	19.1	23.0	24.3	14.3
		27.6	29.6	17.5
$[\text{HClO}_4] = 1.38 \cdot 10^{-1}$		$\mu = 2.76 \cdot 10^{-1}$		

Die jeweilige Geschwindigkeitskonstante k_1 wurde aus dem Stickstoff-Endvolumen v_∞ und den Volumina v_t zur Zeit t nach dem Geschwindigkeitsgesetz einer Reaktion 1. Ordnung berechnet. Die untersuchten Hydrolysen verlaufen bis zu mindestens 80-proz. Umsatz als Reaktionen 1. Ordnung. Die k_1 -Werte sind innerhalb einer Fehlergrenze von maximal $\pm 2\%$ reproduzierbar. Die in den Tab. 3 bis 7 zusammengestellten Geschwindigkeitskonstanten k_1 sind Mittelwerte aus jeweils drei Messreihen.

TABELLE 7.
2-DIAZO-ACENAPHTHENON-(1);
 $T = 25.0^\circ \pm 0.02^\circ$

$10^1 \cdot \mu$	$10^5 \cdot k_1$
1.84	30.2
2.50	34.6
3.00	37.7
4.00	45.0
4.60	49.3
$[\text{HClO}_4] = 1.84 \cdot 10^{-1}$	

LITERATUR

- ¹ H. Staudinger und A. Gaulé, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **49**, 1897 (1916).
- ² P. Schuster und O. E. Polansky, *Mh. Chem.* **96**, 396 (1965).
- ³ R. Huisgen, *Angew. Chem.* **67**, 439 (1955).
- ⁴ A. V. Willi, *Säurekatalytische Reaktionen der organischen Chemie* S. 102. Verlag Friedr. Vieweg & Sohn, Braunschweig (1965).
- ⁵ J. D. Roberts und W. Watanabe, *J. Am. Chem. Soc.* **72**, 4869 (1950).
- ⁶ K. D. Warren, *J. Chem. Soc.* 2561 (1961).
- ⁷ W. Jugelt und L. Berseck, *Z. Chem.* **6**, 420 (1966).
- ⁸ J. B. F. N. Engberts, N. F. Bosch und B. Zwanenburg, *Rec. Trav. Chim.* **85**, 1068 (1966).
- ⁹ W. Jugelt und D. Schmidt, *Tetrahedron Letters* 985 (1967).
- ¹⁰ H. Dahn und H. Gold, *Helv. Chim. Acta* **46**, 983 (1963).
- ¹¹ W. J. Albery und R. P. Bell, *Trans. Faraday Soc.* **57**, 1942 (1961).
- ¹² E. Fahr, *Liebigs Ann.* **638**, 1 (1960).
- ¹³ K. Bott, *Tetrahedron* **22**, 1251 (1966).
- ¹⁴ F. Klages, K. Bott, P. Hegenberg und H. A. Jung, *Chem. Ber.* **98**, 3765 (1965).
- ¹⁵ A. A. Frost und R. G. Pearson, *Kinetik und Mechanismen homogener chemischer Reaktionen* S. 138. Verlag Chemie GmbH, Weinheim/Bergstr. (1964).
- ¹⁶ C. V. King und J. J. Josephs, *J. Am. Chem. Soc.* **66**, 767 (1944).
- ¹⁷ Die angegebenen Schmelzpunkte sind unkorrigiert.
- ¹⁸ L. I. Smith und K. L. Howard, *Organic Syntheses*, Coll. Vol. III; S. 351 (1955).
- ¹⁹ A. Talvik, P. Zuman und O. Exner, *Coll. Czech. Chem. Comm.* **29**, 1266 (1964).
- ²⁰ H. Staudinger und O. Kupfer, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **44**, 2207 (1911).
- ²¹ C. D. Nenitzescu und E. Solomonica, *Organic Syntheses*, Coll. Vol. II; S. 496 (1957).
- ²² M. P. Cava, R. L. Litle und D. R. Napier, *J. Am. Chem. Soc.* **80**, 2257 (1958).
- ²³ W. W. Elliott und D. L. Hammick, *J. Chem. Soc.* 3402 (1951).