

STRUKTUR UND REAKTIVITÄT ALIPHATISCHER DIAZOVERBINDUNGEN—VIII¹

POLAROGRAPHISCHE OXYDATION SUBSTITUIERTER DIPHENYLDIAZOMETHANE UND DER ZUSAMMENHANG ZUR KINETIK IHRER ZERSETZUNG MIT BENZOESÄURE

W. JUGELT und F. PRAGST

II. Chemisches Institut der Humboldt-Universität zu Berlin

(Received in Germany 28 February 1968; accepted for publication 14 March 1968)

Zusammenfassung—Diphenyldiazomethan und seine Substitutionsprodukte I (4-OCH₃, 4-CH₃, 4-Cl, 4-Br, 4-J, 4,4'-Br₂, 4-CN und 4-NO₂) werden in 0.1 M LiClO₄/Acetonitril-Lösung an einer rotierenden Platin-Scheibenelektrode in einem reversiblen, einelektronigen Vorgang zu den Radikal-Kationen II oxydiert. Die polarographischen Halbstufenpotentiale dieser Substanzen stehen in einem linearen Zusammenhang zu den Substituentenkonstanten σ bzw. σ^+ . Zwischen den E_3 -Werten und den Geschwindigkeitskonstanten der Zersetzung der Diphenyldiazomethane mit Benzoesäure besteht eine lineare Freie-Energie-Beziehung der Form

$$\lg k_R = -6.13(E_3)_R + 5.59.$$

Eine solche Korrelation ist dadurch begründbar, dass sowohl im potentialbestimmenden Schritt der Oxydation als auch bei geschwindigkeitsbestimmender Protonenübertragung der Angriff an der Stelle höchster Elektronendichte, dem Diazo-Kohlenstoffatom erfolgt.

Abstract—Diphenyldiazomethane and its substituted derivatives I (4-OCH₃, 4-CH₃, 4-Cl, 4-Br, 4-J, 4,4'-Br₂, 4-CN and 4-NO₂) undergo a reversible one-electron oxidation at a rotating platinum disk electrode in 0.1 M LiClO₄/acetonitrile solution. The products of this electrode process are the radical cations II. A linear dependence was found between the polarographic half-wave potentials of the investigated compounds and the substituent constants σ or σ^+ . Based on the linear free energy relationship a general equation

$$\log k_R = -6.13(E_3)_R + 5.59$$

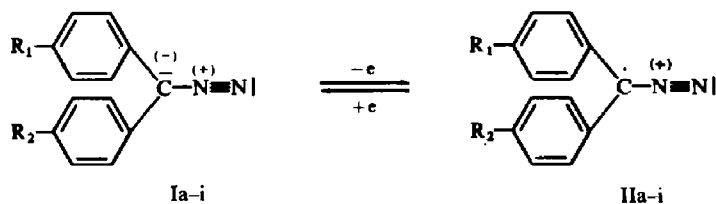
is given, including the correlation between the E_3 -values and the rate constants of the decomposition of the diphenyldiazomethanes with benzoic acid. Such a linear relation can be formulated, because both the potential determining step of the electrochemical oxidation and the rate controlling proton transfer occurs at the diazo carbon, the position of the maximum electron density.

IN ZAHLREICHEN Publikationen wird über quantitative Zusammenhänge zwischen den polarographischen Halbstufenpotentialen elektrochemisch reduzierbarer und oxydierbarer Substanzen und charakteristischen Struktureigenschaften berichtet.² Von besonderer Bedeutung ist hierbei die erfolgreiche Anwendung linearer Freie-Energie-Beziehungen, wie der modifizierten Hammett-bzw. Taft-Gleichung, auf die Korrelation von Halbstufenpotentialen und Substituentenkonstanten.^{3,4} Untersuchungen in dieser Richtung beschränken sich im wesentlichen auf Reduktionsvorgänge an der Quecksilber-Tropfelektrode. In vorliegender Arbeit wird über die Möglichkeit berichtet, durch lineare Freie-Energie-Beziehungen die Halbstufenpotentiale der polarographischen Oxydation substituierter Diphenyldiazomethane mit den Geschwindigkeitskonstanten ihrer Zersetzung bei Einwirkung von Benzoe-

säure zu verknüpfen. Für beide, zu verschiedenartigen Produkten führende Reaktionstypen ist eine weitgehende Parallelität bezüglich des Substituenteneinflusses vorauszusehen. Da sowohl bei der Oxydation als auch bei der geschwindigkeitsbestimmenden C-Protonierung der Diphenyldiazomethane im Primärschritt ein Angriff an der Stelle höchster negativer Ladungsdichte, dem Diazo-Kohlenstoffatom⁵ erfolgt, sollte dessen Elektronendichte weitgehend für den Reaktionsablauf (Lage des Oxydationshalbstufenpotentials bzw. Grösse der Geschwindigkeitskonstante) bestimmend sein.

Polarographische Oxydation der Diphenyldiazomethane. Über die Möglichkeit der polarographischen Oxydation von Diphenyldiazomethan (Ic, $R_1 = R_2 = H$) wurde von uns bereits in einer Kurzmitteilung¹ berichtet. In diese Untersuchungen wurden die substituierten Diphenyldiazomethane Ia, b, d-i (Tabelle 1) einbezogen. Sämtliche polarographischen Messungen wurden an einer rotierenden Platin-Scheibenelektrode in 0.1M LiClO₄/Acetonitril-Lösung durchgeführt. In Acetonitril besitzen die untersuchten Substrate eine genügende Stabilität, und der Leitelektrolyt zeigt keine die Zersetzung der Diazoverbindungen katalysierenden Salzeffekte. Durch Verwendung dieses aprotischen Lösungsmittels werden Einflüsse auf die Lage des Halbstufenpotentials und auf die Reversibilität des Redoxprozesses durch dem eigentlichen Elektrodenvorgang vor- oder nachgelagerte Reaktionen unter Beteiligung von Lösungsmittelmolekeln vermieden.

Die untersuchten Diphenyldiazomethane Ia-i werden in einem reversiblen, diffusionsbegrenzten einelektronigen Vorgang oxydiert.



In den Polarogrammen tritt jeweils eine gut ausgebildete erste Stufe auf, wie Abb. 1a für das unsubstituierte Diphenyldiazomethan zeigt. Alle untersuchten Diphenyldiazomethane besitzen darüber hinaus bei positiverem Potential eine

TABELLE 1. HALBSTUFENPOTENTIALE $E_{\frac{1}{2}}$ [V] (GKE) SUBSTITUIERTER DIPHENYLDIAZOMETHANE IN 0.1M LiClO₄/ACETONITRIL BEI 20° ± 1°; ROTIERENDE PLATIN-SCHEIBENELEKTRODE

	R ₁	R ₂	$E_{\frac{1}{2}}$ [V] (± 5 mV)	σ_R ⁶	σ_R ⁷
Ia	OCH ₃	H	+0.79	-0.268	-0.778
Ib	CH ₃	H	+0.89	-0.170	-0.311
Ic	H	H	+0.95	0	0
Id	Cl	H	+0.99	+0.227	+0.114
Ie	Br	H	+0.99	+0.232	+0.150
If	J	H	+1.00	+0.276	+0.135
Ig	Br	Br	+1.04	+0.464	+0.300
Ih	CN	H	+1.11	+0.628	+0.659
Ii	NO ₂	H	+1.14	+0.778	+0.790

gleichhohe, jedoch weniger gut definierte zweite Stufe, deren Ursache bisher noch nicht eindeutig geklärt wurde. Die aus den Polarogrammen graphisch ermittelten Halbstufenpotentiale der ersten Oxydationsstufe, gemessen gegen eine gesättigte wässrige Kalomelektrode (GKE), sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

Für die erste Stufe des Redoxprozesses konnte für sämtliche Diphenyldiazomethane Ia–i mittels eines Kalousek-Umschalters^{8,9} (Umschaltfrequenz $f = 12$ Hz) an der rotierenden Platin-Scheibenelektrode (Kreisfrequenz $\omega = 63 \text{ sec}^{-1}$) Reversibilität bewiesen werden. Wie aus Abb. 1b am Beispiel des unsubstituierten Diphenyldiazomethans hervorgeht, erfolgen die polarographische Oxydation der Diazoverbindung (anodischer Strom) und die polarographische Reduktion des an der Elektrode gebildeten Oxydationsproduktes (kathodischer Strom) mit dem gleichen Halbstufenpotential. In der Umschaltkurve (I) wird deshalb nur eine Stufe beobachtet, die die entsprechende Kurve der Grundlösung (II) beim Halbstufenpotential dieser Verbindung schneidet.

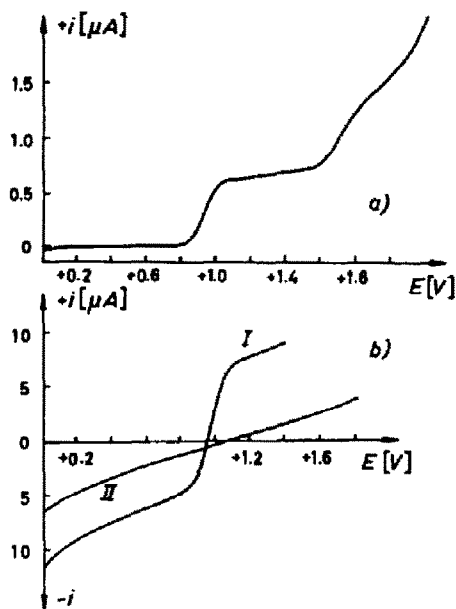


Abb. 1 Polarogramm und Umschaltkurve von Diphenyldiazomethan Ic (rotierende Pt-Scheibenelektrode, 0.1M LiClO₄/Acetonitril-Lösung, 20° ± 1°). (a) Polarogramm: Konzentration an Ic $c = 5.8 \cdot 10^{-5}$ Mol/l; Kreisfrequenz der Elektrode $\omega = 118 \text{ sec}^{-1}$. (b) Umschaltkurve: $c = 1.6 \cdot 10^{-3}$ Mol/l; $\omega = 63 \text{ sec}^{-1}$; Umschaltfrequenz $f = 12$ Hz; Hilfspotential +1.05 V; I Diphenyldiazomethan-Lösung; II Grundlösung.

Die Neigung der logarithmischen Analyse $dE/d \lg [i/(i_d - i)]$ zeigte in allen Fällen den auf einen reversiblen, einelektronigen Redoxvorgang hinweisenden Wert von etwa 60 mV. Entsprechend der von Lewitsch¹⁰ für den Diffusionsgrenzstrom an einer rotierenden Scheibenelektrode angegebenen Gleichung sind im untersuchten Konzentrationsbereich von $5 \cdot 10^{-4}$ bis $5 \cdot 10^{-5}$ Mol/l die Stufenhöhen der Konzentration proportional und linear abhängig von der Wurzel aus der Kreisfrequenz der rotierenden Elektrode.

Ein einelektroniger, reversibler Elektrodenprozess kann nur zu den Radikal-Kationen IIa-i als Primärprodukten der elektrochemischen Oxydation der Diphenyldiazomethane Ia-i führen. Die Lebensdauer der Radikal-Kationen ist jedoch durch irreversible Folgereaktionen mit nicht oxydierter Diazoverbindung begrenzt. Über diese mit wachsender Konzentration in zunehmendem Masse ablaufende Radikalkettenreaktion wurde bereits von uns berichtet.^{1,*}

Von Zuman³ wurde gezeigt, dass sich Substituenteneffekte auf die polarographischen Halbstufenpotentiale reversibler heterogener Elektrodenreaktionen in gleicher Weise durch eine lineare Freie-Energie-Beziehung beschreiben lassen, wie der Einfluss von Substituenten auf den Logarithmus der Geschwindigkeitskonstanten homogener Reaktionen.

$$(E_{\frac{1}{2}})_R = \rho_E \cdot \sigma_R + (E_{\frac{1}{2}})_H \quad [V] \quad (1)$$

Für die Oxydationshalbstufenpotentiale der Diphenyldiazomethane Ia-i ergibt sich erwartungsgemäss ebenfalls ein linearer Zusammenhang zu den Substituentenkonstanten, der bei Verwendung der Hammettschen σ -Werte⁶ durch folgende Gleichung beschrieben werden kann:

$$(E_{\frac{1}{2}})_R = 0.936 + 0.256 \cdot \sigma_R \quad [V] \quad (2)$$

Lediglich für das Halbstufenpotential des 4-Methoxy-diphenyldiazomethans Ia ist diese Beziehung (2) nicht erfüllt. Der Grund dafür ist darin zu suchen, dass die Hammettschen Substituentenkonstanten keine direkte mesomere Wechselwirkung zwischen Substituent und Reaktionszentrum berücksichtigen. Dieser Resonanzeffekt wird hingegen durch die σ^+ -Werte nach Brown und Okamoto⁷ erfasst, die auch im

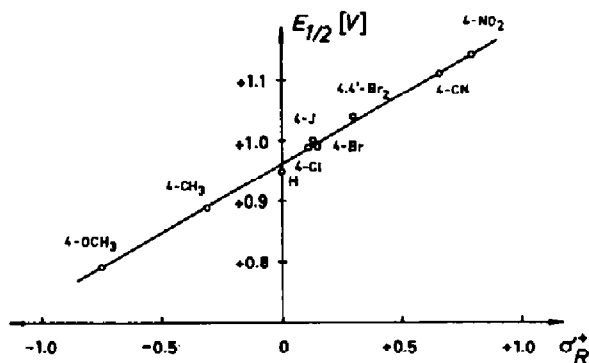


ABB. 2 Abhängigkeit der anodischen Halbstufenpotentiale $E_{\frac{1}{2}}$ [V] (GKE) substituierter Diphenyldiazomethane von den Substituentenkonstanten σ_R^+ .

vorliegenden Fall eine ausgezeichnete Übereinstimmung mit den experimentellen Ergebnissen zeigen, wie die Regressionsgerade in Abb. 2 unterstreicht:

$$(E_{\frac{1}{2}})_R = 0.961 + 0.225 \cdot \sigma_R^+ \quad [V] \quad (3)$$

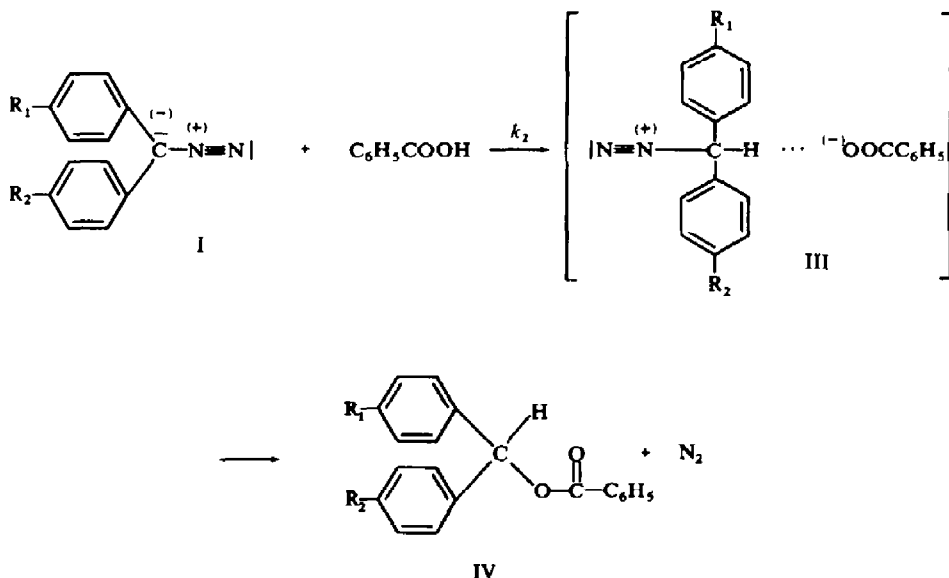
* Inzwischen konnte gezeigt werden, dass die elektrochemisch induzierte Radikalkettenreaktion des Diphenyldiazomethans in gleicher Weise durch katalytische Mengen einelektroniger Oxydationsmittel wie Ce^{4+} -bzw. Co^{3+} -Ionen ausgelöst wird ($Ic + Ce^{4+} \rightarrow IIc + Ce^{3+}$) und in Acetonitril zu gleichen Reaktionsprodukten (90% Tetraphenyläthylen, Benzophenon, Benzpinakolon und Benzhydrol) führt.

Die Erfüllung der linearen Freie-Energie-Beziehungen (2) bzw. (3) bestätigt über die oben diskutierten polarographischen Kriterien hinaus, dass der Elektrodenprozess aller untersuchten Diphenyldiazomethane nach dem gleichen Mechanismus verläuft. Die Reaktionskonstante ρ_E ist ein Ausdruck für die Empfindlichkeit des Elektrodenvorganges gegenüber polaren Substituenteneffekten und damit ein Mass für die Beeinflussung des Reaktionsablaufes durch Veränderungen der Elektronendichte am Reaktionszentrum. Die hier untersuchte Oxydation der Diphenyldiazomethane stellt im potentialbestimmenden Schritt eine elektrophile Reaktion dar, in der die Platin-Anode als elektrophiles Reagenz wirkt. Der positive Wert von ρ_E zeigt in diesem Falle erwartungsgemäss, dass das Halbstufenpotential um so weiter nach positiveren Werten verschoben wird, d.h. der Energieaufwand zur Ablösung eines Elektrons aus der Diphenyldiazomethan-Molekel um so grösser wird, je stärker unter dem Einfluss eines Substituenten die Elektronendichte am Diazo-Kohlenstoffatom vermindert wird.

Kinetik der Reaktion von Diphenyldiazomethanen mit Benzoessäure.^{11, 12} Die kinetische Verfolgung der Reaktionen aliphatischer Diazoverbindungen mit Säuren zeigt, dass der Primärschritt in der Protonenübertragung auf das Diazo-Kohlenstoffatom unter Bildung eines Diazonium-Ions als Zwischenstufe besteht. In Abhängigkeit von der Struktur der Diazoverbindung kann sowohl die Bildung dieser Zwischenstufe als auch ihre nachfolgende Zersetzung geschwindigkeitsbestimmend sein.^{13, 14} Hancock *et al.*^{11, 12} untersuchten die Zersetzung substituierter Diphenyldiazomethane mit Benzoessäure in Toluol bei 25°, wofür die folgende Hammett-Beziehung gilt:

$$\lg k_2 = -0.1440 - 1.570 \cdot \sigma_R \quad (4)$$

Als Ergebnis der geschwindigkeitsbestimmenden Protonenübertragung von der schwachen Säure auf das Diazo-Kohlenstoffatom entsteht in dem nichtwässrigen Lösungsmittel ein (solvatisiertes) Ionenpaar III, dessen Zerfall unter Stickstoffabspaltung den Ester IV liefert.



Elektronendonatoren als Substituenten der Diphenyldiazomethan-Molekel beschleunigen, Elektronenacceptoren verlangsamen die Reaktion mit Benzoesäure. Entscheidend für die Reaktionsgeschwindigkeit (Tabelle 2) ist auch in diesem Falle die Electronendichte am Diazo-Kohlenstoffatom, was für eine geschwindigkeitsbestimmende

TABELLE 2. VERGLEICH DER EXPERIMENTELL BESTIMMTEN GESCHWINDIGKEITSKONSTANTEN k_2 [l/Mol. min] DER ZERSETZUNG SUBSTITUIERTER DIPHENYLDIAZOMETHANE MIT BENZOESÄURE IN TOLUOL BEI 25°¹¹ MIT DEN NACH GLEICHUNG (8) BERECHNETEN WERTEN

	R ₁	R ₂	$k_{2 \text{ exp.}}$	$k_{2 \text{ ber.}}$
Ia	OCH ₃	H	2.65	5.62
Ib	CH ₃	H	1.27	1.35
Ic	H	H	0.649	0.589
Id	Cl	H	0.314	0.331
Ie	Br	H	0.289	0.331
Ig	Br	Br	0.132	0.164

C-Protonierung verständlich ist, in deren Übergangszustand die Spaltung der Bindung zur austretenden N₂-Gruppe und die Ausbildung der Bindung zum nucleophilen Reaktionspartner, dem Anion der Säure, noch keine wesentliche Rolle spielen.

Korrelation der Oxydationshalbstufenpotentiale mit den Geschwindigkeitskonstanten der Zersetzung durch Benzoesäure. Die linearen Freie-Energie-Beziehungen beider hier zu vergleichender Reaktionen, der polarographischen Oxydation substituierter Diphenyldiazomethane und ihrer Zersetzung durch Benzoesäure in aprotonischen Lösungsmitteln, zeigen sowohl für die heterogene Elektrodenreaktion als auch für die homogene Reaktion den Einfluss der Electronendichte des Diazo-Kohlenstoffatoms auf den Reaktionsablauf. Es muss jedoch darauf hingewiesen werden, dass die betrachteten Reaktionen nicht nur von diesem Strukturfaktor abhängen, sondern die Lage des Halbstufenpotentials bzw. die Freie Energie des Übergangszustandes der Protonierung auch durch die Stabilisierungsmöglichkeiten der Primärprodukte, des Radikal-Kations II und des Diazonium-Ions III, beeinflusst werden. Die trotz dieser Einschränkung weitgehende Analogie bezüglich der Parameter, die den ausgehend vom gleichen Substrat zu unterschiedlichen Primärprodukten II bzw. III führenden Reaktionsablauf bestimmen, lässt eine lineare Freie-Energie-Beziehung auch für den Zusammenhang zwischen $\lg k_2$ und E_4 voraussehen. Die Vereinigung der Gleichung (1) mit der Beziehung

$$\lg k_R = \lg k_H + \rho_K \cdot \sigma_R \quad (5)$$

gibt in allgemeiner Form den gesuchten Zusammenhang zwischen polarographischen Halbstufenpotentialen und den Geschwindigkeitskonstanten der Reaktion von Verbindungen mit strukturanalogenem Reaktionszentrum wieder, sofern sich die Substituenteneffekte sowohl auf E_4 als auch auf die Geschwindigkeitskonstante k auswirken:

$$\lg \frac{k_R}{k_H} = \frac{\rho_K}{\rho_E} [(E_4)_R - (E_4)_H] \quad (6)$$

Diese Beziehung (6) entspricht der durch Einführung der polarographischen Halbstufenpotentiale erweiterten Dimroth-Gleichung

$$\Delta \lg k = B \Delta E_{\frac{1}{2}} \quad (7)$$

deren Gültigkeit für den Zusammenhang zwischen den Reaktionsgeschwindigkeiten von Redoxreaktionen und den Halbstufenpotentialen der Substrate bewiesen wurde.^{15, 16}

Die Gleichung (6) schafft die Voraussetzungen, nicht nur Redoxreaktionen, sondern darüber hinaus die Reaktionsgeschwindigkeiten andersartiger homogener Umsetzungen durch die polarographischen Halbstufenpotentiale der Reaktanten zu charakterisieren. Der Faktor B der Dimroth-Gleichung (7) erhält dabei die Bedeutung des Quotienten aus den Reaktionskonstanten ρ_K der homogenen Reaktion und ρ_E der Elektrodenreaktion: $B = \rho_K/\rho_E$.

Für den von uns untersuchten Zusammenhang geht Gleichung (6) durch Einsetzen der entsprechenden Werte aus (2) bzw. (4) in die Beziehung

$$\lg k_R = -6.13(E_{\frac{1}{2}})_R + 5.59 \quad (8)$$

über, die mit genügender Genauigkeit den linearen Zusammenhang zwischen dem Logarithmus der Geschwindigkeitskonstante und dem Halbstufenpotential beschreibt. In gleicher Weise, wie das Oxydationshalbstufenpotential substituierter Diphenyldiazomethane entsprechend der verminderten Elektronendichte am Diazo-Kohlenstoffatom nach positiveren Werten verschoben wird, sinkt die Geschwindigkeit der Protonenübertragung auf das Reaktionszentrum und damit die Gesamtgeschwindigkeit der Zersetzung durch Benzoesäure.

Wie die in Tabelle 2 gezeigte Gegenüberstellung beweist, befinden sich die experimentell bestimmten und berechneten k_2 -Werte in relativ guter Übereinstimmung. Die für das 4-Methoxy-diphenyldiazomethan Ia beobachtete Abweichung ist aus den bereits diskutierten Gründen nicht überraschend.

Interessant ist, dass sich für die in der Literatur angegebenen Halbstufenpotentiale der Reduktion substituierter ω -Diazoacetophenone in 0.1M $(C_2H_5)_4NBr$ /Dimethylformamid-Lösung¹⁷ und die Geschwindigkeitskonstanten der durch Perchlorsäure katalysierten Hydrolyse dieser Verbindungen in Dioxan-Wasser für 25°¹⁸ ein der Gleichung (8) analoger linearer Zusammenhang

$$\lg k_R = -11.0(E_{\frac{1}{2}})_R - 10.06 \quad (9)$$

graphisch ermitteln lässt. Für die säurekatalysierte Hydrolyse der ω -Diazoacetophenone ist im Gegensatz zur Reaktion der Diphenyldiazomethane der geschwindigkeitsbestimmende Zerfall der Diazonium-Zwischenstufe charakteristisch.

Über die Gültigkeit der linearen Freie-Energie-Beziehung (6) für andere Reaktionstypen verschiedener Substanzklassen aliphatischer Diazoverbindungen wird zu einem späteren Zeitpunkt berichtet.

EXPERIMENTELLER TEIL

(1) *Diazoverbindungen.*¹⁹ Diphenyldiazomethan und seine Substitutionsprodukte wurden durch Dehydrierung der entsprechenden Benzophenon-hydrazone mit frisch gefälltem Quecksilberoxyd bzw. Silberoxyd in *n*-Pentan erhalten. Die Darstellung der Ausgangsprodukte 4-Brom-, 4-Chlor- und 4-Methoxy-benzophenon-hydraxon erfolgte nach der für den unsubstituierten Grundkörper beschriebenen

Methode²⁰ durch Umsetzung der Ketone mit 25-proz. Hydrazinhydrat-Lösung in Äthylenglykol bei 170°. 4-Nitro-, 4-Cyano-, 4,4'-Dibrom-, 4-Jod- und 4-Methyl-benzophenon-hydrason konnten günstiger durch Erhitzen der entsprechenden Ketone mit wasserfreiem Hydrazin in absolut. Äthanol synthetisiert werden.²¹ Die Schmelzpunkte der Hydrazone befanden sich in guter Übereinstimmung mit den Angaben in der Literatur.^{11, 20-23} Bisher nicht beschrieben wurde das 4-Jod-benzophenon-hydrason (Smp. 104°, umkristallisiert aus Methanol. (Gef. C, 48.54; H, 3.49. Ber. für C₁₃H₁₁N₂J: C, 48.47; H, 3.44%). Lediglich Diphenyldiazomethan²⁴ (Smp. 32° nach mehrfacher Umkristallisation aus n-Pentan) und 4-Nitrodiphenyldiazomethan²¹ (Smp. 82-84° (Zers.), umkristallisiert aus n-Pentan) wurden isoliert. Zur Darstellung der übrigen Diazoverbindungen wurden eingewogene Mengen (etwa 20 mg) der entsprechenden Benzophenon-hydrazone in 10 ml polarographisch reinem n-Pentan suspendiert und nach Zugabe von etwas wasserfreiem Natriumsulfat und eines geringen Überschusses an Silberoxyd^{25, 26} 15 bis 20 Minuten kräftig gerührt.* Ein aliquoter Teil der durch Zentrifugieren des Reaktionsgemisches erhaltenen Lösung des Diphenyldiazomethans wurde zur polarographischen Grundlösung gegeben. Das n-Pentan wurde während der Entlüftung der Lösung durch einen Stickstoffstrom weitgehend entfernt.

(2) *Polarographische Messungen.* Zur Aufnahme der Polarogramme und der Umschaltkurven diente ein Polarograph LP 55 (Laboratorni pístroje, Prag) mit photographischer Registriereinrichtung. Zur Reversibilitätsprüfung der Redoxprozesse wurde ein von Schöber und Rehak⁸ beschriebener Kalousek-Umschalter (Umschaltfrequenz $f = 12$ Hz) benutzt. Als rotierende Scheibenelektrode diente ein axial in ein Glasrohr eingeschmolzener Platindraht vom Durchmesser 0.8 mm, der gemeinsam mit dem Glasrohr plan geschliffen war. Als Antrieb wurde ein Synchronmotor mit 1500 U/min verwendet, wobei die Drehzahl der Elektrode durch unterschiedliche Übersetzungsverhältnisse zwischen 5.5 und 19.5 U/sec variiert werden konnte. Sämtliche Messungen wurden in 0.1M LiClO₄/Acetonitril-Grundlösung bei einer Temperatur von 20° ± 1° durchgeführt. Die Reinigung und Trocknung von Acetonitril erfolgte nach einer von O'Donnell und Mitarbb.²⁷ angegebenen Vorschrift. Als Gegen- und Referenzelektrode diente eine großflächige, wässrige gesättigte Kalomelektrode (etwa 2 cm²), die durch einen Agar-Stopfen verschlossen wurde und in den mit 0.1M LiClO₄/Acetonitril-Lösung gefüllten Gegenelektrodenraum eintauchte. Die Trennung vom Anodenraum erfolgte mittels einer Glasfritte. Vor Beginn der Messungen wurde die zu untersuchende Lösung durch Spülen mit einem getrockneten und mit Acetonitril gesättigten Stickstoffstrom entlüftet.

Wie vergleichende Messungen zeigten, ist die oben beschriebene direkte Verwendung der anfallenden Pentan-Lösungen für die polarographischen Untersuchungen ohne vorherige Isolierung und Reinigung der Diazoverbindungen ohne Einfluss auf die Messergebnisse. Nicht umgesetzte Benzophenon-hydrazone treten infolge ihrer geringen Löslichkeit in n-Pentan praktisch nicht auf. Ausserdem ergaben polarographische Untersuchungen, dass diese Hydrazone zwar in etwa dem gleichen Potentialbereich wie die zugehörigen Diazoverbindungen, jedoch im Gegensatz zu diesen irreversibel oxydiert werden. Die als mögliche Verunreinigungen auftretenden Benzophenone bzw. Ketazine geben nicht zu Störungen Anlass, da ihre polarographische Oxydation im Vergleich zu der der Diphenyldiazomethane bei positiveren Potentialen erfolgt. Sämtliche Diazoverbindungen wurden stets frisch vorbereitet für die polarographischen Untersuchungen verwendet.

LITERATUR

- ¹ VII. Mitteilung: W. Jugelt und F. Pragst, *Angew. Chem.*, im Druck.
- ² Literaturzusammenstellung bei: ° D. J. Pietrzyk, *Analyt. Chem.* **38**, 278 R (1966);
^b S. Wawzonek und D. J. Pietrzyk, *Ibid.* **36**, 220 R (1964);
^c S. Wawzonek, *Ibid.* **34**, 182 R (1962).
- ³ P. Zuman, *Coll. Czech. Chem. Comm.* **25**, 3225 (1960).

* Die angegebenen Reaktionsbedingungen zur Darstellung der Diphenyldiazomethane sind genau einzuhalten. Wie getrennte Versuche zeigten, führen ein grösserer Überschuss an Silberoxyd und verlängerte Reaktionszeiten rasch zur oxydativen Zersetzung der Diazoverbindung unter Bildung des Benzophenons. Diese Beobachtungen entsprechen der von G. Maier und U. Heep (*Angew. Chem.* **77**, 967 (1965)) beschriebenen Oxydation der Hydrazone von Monocarbonylverbindungen mittels aktivem Mangandioxyd zu Carbonylverbindungen, die über die Zwischenstufe der Diazoverbindung verläuft. Im Gegensatz zu den Ergebnissen dieser Autoren konnten wir zeigen, dass mit überschüssigem Silberoxyd auch die Monohydrazone von 1,2-Dicarbonylverbindungen die entsprechenden Diketone geben. So wird z.B. Benzil-monohydrason durch Silberoxyd (Molverhältnis 1:2.1) im Lösungsmittel Äther innerhalb von 12 Std. mit einer Ausbeute von 85% in Benzil umgewandelt.

- ⁴ P. J. Elving und J. M. Markowitz, *J. Org. Chem.* **25**, 18 (1960).
- ⁵ P. Schuster und O. E. Polansky, *Mh. Chem.* **96**, 396 (1965).
- ⁶ H. H. Jaffé, *Chem. Rev.* **53**, 191 (1953).
- ⁷ H. C. Brown und Y. Okamoto, *J. Am. Chem. Soc.* **80**, 4979 (1958).
- ⁸ G. Schöber und G. Rehak, *Mh. Chem.* **93**, 445 (1962).
- ⁹ M. Kalousek und M. Rálek, *Coll. Czech. Chem. Comm.* **19**, 1099 (1954).
- ¹⁰ B. G. Lewitsch, *Discs. Faraday Soc.* **1**, 37 (1947).
- ¹¹ C. K. Hancock, R. F. Gilby und J. S. Westmoreland, *J. Am. Chem. Soc.* **79**, 1917 (1957).
- ¹² C. K. Hancock und E. Foldvary, *J. Org. Chem.* **30**, 1180 (1965).
- ¹³ ^a W. Jugelt und L. Berseck, *Z. Chem.* **6**, 420 (1966);
^b W. Jugelt und D. Schmidt, *Tetrahedron Letters* 985 (1967);
^c W. Jugelt und D. Schmidt, *Tetrahedron* **24**, 59 (1968);
^d W. Jugelt und L. Berseck, *Tetrahedron Letters* im Druck.
- ¹⁴ A. V. Willi, *Säurekatalytische Reaktionen der organischen Chemie* S. 102. Verlag Friedr. Vieweg, Braunschweig (1965).
- ¹⁵ H. Berg, *Chem. Techn.* **8**, 5 (1956).
- ¹⁶ K. Schwabe und H. Berg, *Z. Physik. Chem.* **204**, 78 (1955).
- ¹⁷ C. W. Thomas, L. L. Leveson und M. Bailes, *J. Polarogr. Soc.* **13**, 43 (1967).
- ¹⁸ L. L. Leveson und C. W. Thomas, *J. Chem. Soc. (B)* 680 (1967).
- ¹⁹ Die angegebenen Schmelzpunkte sind unkorrigiert.
- ²⁰ A. Talvik, P. Zuman und O. Exner, *Coll. Czech. Chem. Comm.* **29**, 1266 (1964).
- ²¹ R. Hüttel, J. Riedl, H. Martin und K. Franke, *Chem. Ber.* **93**, 1425 (1960).
- ²² H. Staudinger und J. Goldstein, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **49**, 1923 (1916).
- ²³ H. Reimlinger, *Chem. Ber.* **97**, 3493 (1964).
- ²⁴ L. I. Smith und K. L. Howard, *Organic Syntheses*, Coll. Vol. III; S. 351 (1955).
- ²⁵ K. Heyns und A. Heins, *Liebigs Ann.* **604**, 133 (1957).
- ²⁶ W. Schroeder und L. Katz, *J. Org. Chem.* **19**, 718 (1954).
- ²⁷ J. F. O'Donnell, J. T. Ayres und C. K. Mann, *Analyt. Chem.* **37**, 1161 (1965).