

Kurze Mitteilungen

Bis am 15. des Monats bei der Redaktion eingehende Kurze Mitteilungen werden in der Regel am 15. des folgenden Monats veröffentlicht. Es werden auch Manuskripte aus dem Ausland angenommen. Maximalumfang: 6 Schreibmaschinenseiten (alles inbegriffen)

Über Reaktionen oxygenierter Kobalt (II)-Chelate: I. Diäthylentriamin-N₂-acetato-kobalt (II) als O₂-Träger*

Summary

Diethylenetriamin-N₂-acetato-kobalt (II) takes up molecular oxygen in air saturated aqueous solution. A dibridged binuclear dioxygen adduct is formed, which in comparison with other O₂-complexes of similar structure, exhibits unusual stability. The dissociation to Co^{II} and O₂ in acid solution follows the rate law $d[O_2]/dt = -k[\text{adduct}][H^+]$ with $k = 50 M^{-1} s^{-1}$ (20°, 0.2 M NaCl). In neutral or slightly alkaline solution a very slow oxidation ($t_{1/2} \approx 10^7 s$, 20°, pH 9) to Co^{III} takes place. The structural factors for stability and reactivity are discussed.

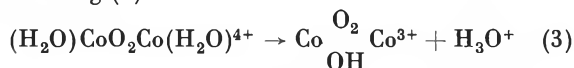
μ -Disauerstoff-dikobalt (II)-Komplexe sind in Lösung beobachtbar und haltbar, wenn einerseits ihr Bildungs-gleichgewicht (1)



genügend weit nach rechts verschoben und andererseits die Zerfallsreaktion (2) langsam genug ist.



Wie verschiedentlich gezeigt worden ist, hängt es von der Natur der übrigen in der Koordinationssphäre des Co²⁺ befindlichen Liganden und in erster Linie von der Zahl der koordinativ gebundenen Aminofunktionen ab, ob diese Bedingungen erfüllt sind¹. So bilden Chelate wie Co(en)₂²⁺, Co(tren)²⁺ oder Co(trien)²⁺ in 10⁻⁴ M luft-gesättigten wässrigen Lösungen unter zusätzlicher OH-Verbrückung (3)

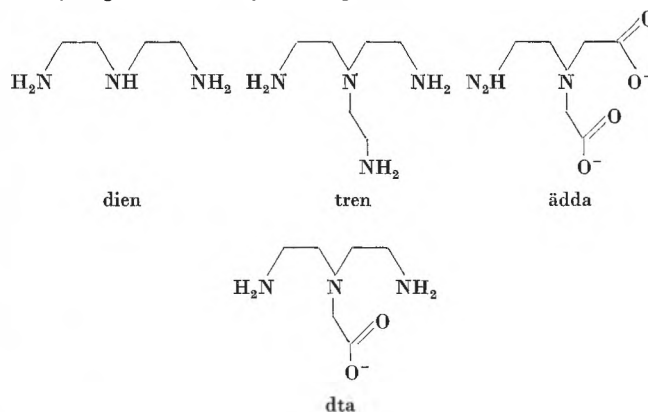


O₂-Addukte, die über Tage haltbar sind, d. h. noch nach Tagen den gebundenen Sauerstoff praktisch vollständig wieder abgeben². Der Zerfall (2) ist in diesen Fällen stark gehemmt. Auch Co(dien)²⁺ nimmt in wässrigen Lösungen unter denselben Bedingungen O₂ auf³, die gebildeten binuklearen Komplexe zerfallen jedoch schon merklich innerhalb von Minuten nach (2).

Bei Verminderung der Zahl der Aminofunktionen auf 2 fallen, wie durch das Beispiel des Kobalt-Chelats von Äthylendiamin-N,N-diacetat (ädda) belegt ist, die O₂-Trägereigenschaften vollkommen dahin. In diesem Zusammenhang interessierte uns die Reaktivität des Co^{II}-Chelats von Diäthylentriamin-N₂-acetat (dta), einem

vierzähligen Liganden mit nur drei Aminofunktionen und einer Acetatogruppe, aber einer tren- und ädda-analogen Struktur. Das Resultat war insofern überraschend, als Co(dta)⁺ in wässriger Lösung ähnlich stabile binukleare O₂-Komplexe liefert wie die Kobalt(II)-Chelate vierzähliger Amine trien und tren.

Diäthylentriamin-N₂-essigsäure (dte) wurde ausgehend von Diäthylentriamin (Fluka, purum) in drei Stufen synthetisiert⁴. Das durch Umsetzung mit Phthalsäureanhydrid bei 50° in 70prozentiger Ausbeute gewonnene N₁,N₃-Diphthaloyl-diäthylentriamin wird in Gegenwart von K₂CO₃ in Äthanol mit 1,5 Äquivalenten Bromessigsäureäthylester kondensiert und der so erhaltene N₁,N₃-Diphthaloyl-diäthylentriamin-N₂-essigsäureäthylester anschließend in 48prozentiger H₂SO₄ bei 170° hydrolysiert. Die Säure dte kann in Form des Dihydrogensulfats analysenrein gewonnen werden.



Zur Ermittlung der Aciditätskonstanten wurde dte · 2H₂SO₄ in 0,2 M KNO₃ bei 20° mit 0,1 N NaOH titriert. Die pH-Kurve weist einen deutlichen pH-Sprung nach 3 Äquivalenten Base auf. Die mittels Computerprogramm bestimmten pK_s-Werte betragen 1,92, 3,29, 3,64, 9,80 und 10,50. Der erste Wert ist identisch mit pK_s von HSO₄⁻. Der zweite Wert bezieht sich auf die Essigsäuregruppe. Wie durch Kontrolltitrationen festgestellt wurde, unterliegt dte in wässriger Lösung einer Strukturänderung, bei der die endständigen Aminogruppen verschwinden. In Lösungen mit pH > 7 ist nach 24 h der Basen-

¹ Ü. BEKAROĞLU und S. FALLAB, *Helv. Chim. Acta* 46 (1963) 2120.

² S. FALLAB, *Chimia* 21 (1967) 538.

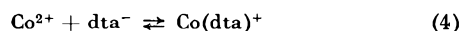
³ B. ERDEM und S. FALLAB, *Turc. Chim. Acta* 1 (1973), im Druck.

⁴ Ausführliche Beschreibung siehe Dissertation A. CONZETTI, Basel 1970. P. W. SCHNEIDER und J. P. TOLLMANN, *Inorg. Chem.* 7 (1968) 2010, beschreiben die Darstellung von Kobalt(III)-Komplexen von Diäthylentriaminessigsäure. Der Ligand selbst ist bisher nicht isoliert worden.

* Eingegangen am 4. Juli 1973.

verbrauch für die Neutralisation der primären Aminogruppen auf etwa 50% gesunken. Bei der weiter nicht untersuchten Reaktion⁵ geht die Fähigkeit zur Chelatbildung verloren.

Bei der Titration von dte in Gegenwart von einem Äquivalent CoSO_4 unter N_2 beobachtet man in $5 \cdot 10^{-4}\text{M}$ Lösung ($\mu = 0,2\text{M KNO}_3$) eine Erniedrigung der Puffergebiete der endständigen Ammoniumgruppen auf 6 bis 6,5, woraus sich für das Komplexbildungsgleichgewicht (4) $\log K = 11,69$ ermitteln läßt.



Die genaue Auswertung der Titrationskurve enthüllt, daß im pH-Gebiet 5 bis 6 maximal 12% des eingesetzten Co^{2+} in Form protonierter Chelate vorliegen. Oberhalb pH 8 ist $\text{Co}(\text{dta})^+$ praktisch die einzige Komplexpartikel. Selbst in Versuchen mit 20fachem Ligandüberschuß finden sich keine Anzeichen einer Partikel $\text{Co}(\text{dta})_2$. $\text{Co}(\text{dta})^+$ -Lösungen sind rosa und besitzen Absorptionsbanden bei 485 nm ($\epsilon = 47$) und 560 nm ($\epsilon = 32$)⁶.

Bei der Titration einer Lösung von CoSO_4 und dte in äquivalenten Konzentrationen erniedrigt sich unter O_2 -Spülung das Puffergebiet bei pH 6 um etwa weitere 0,5-pH-Einheiten, und der Titrationsendpunkt verschiebt sich um etwa 0,4 Äquivalente Base pro Co^{2+} . Die Gleichgewichtseinstellung erfolgt relativ langsam, und nach jeder Basenzugabe muß gewartet werden. Daß ein gewisser Teil des Liganden dabei die oben erwähnte Nebenreaktion eingeht, ist unvermeidlich, und die Titrationskurven eignen sich daher nicht zur Bestimmung von Gleichgewichtskonstanten.

Die O_2 -Aufnahme wurde mittels Clark-Elektrode in einem thermostatisierten kapillarverschlossenen Gefäß quantitativ verfolgt. Innerhalb von etwa 20 s werden in luftgesättigter ($[\text{O}_2] = 2,7 \cdot 10^{-4}\text{M}$) $3,94 \cdot 10^{-4}\text{M}$ Lösung von dte in 10^{-2}M Boratpuffer vom pH 9 nach Zusatz von CoSO_4 ($3,94 \cdot 10^{-4}\text{M}$) $95 \pm 5\%$ des auf die Zusammensetzung $\text{Co}_2 \cdot \text{O}_2$ berechneten Sauerstoffs aufgenommen. Die Ionenstärke betrug in diesen Versuchen ebenfalls 0,2 (NaClO_4). In Versuchen von der gleichen Art wurde die Reversibilität der O_2 -Aufnahme bestimmt. Etwa 20 Minuten nach der Bildung des O_2 -Adduktes injizierten wir 0,05 ml 20prozentiges HClO_4 in das Reaktionsgefäß, worauf unmittelbar die Dissoziation erfolgt. Der mit Hilfe eines Schreibers aufgezeichnete Anstieg der $[\text{O}_2]$ ergibt eine 100prozentige Abgabe des vorher aufgenommenen Sauerstoffs. Die Fehlergrenze der $[\text{O}_2]$ -Bestimmungen beträgt etwa 5%. Auch noch nach fünf Tagen wird der gebundene Sauerstoff praktisch vollständig wieder abgegeben. Nach fünf Monaten erhielten wir in einem gleichen Versuch 70% des ursprünglich aufgenommenen Sauerstoffs wieder zurück. In Phosphat-gepufferten Lösungen ist die Reversibilität wesentlich geringer.

Durch ebensolche Versuche bestimmten wir die Geschwindigkeit des Zerfalls in die Ausgangsprodukte Co^{2+} , dte und O_2 in saurem Milieu. Die Reaktionslösung war in diesen Fällen durch *p*-Toluolsulfonat (pH 1 bis 3) oder durch *m*-Phenylen-diamin (pH 3 bis 5) gepuffert. Für die oxygraphisch gemessene Anfangsgeschwindigkeit ergibt sich im pH-Bereich 2,5 bis 3,5 die Abhängigkeit (5).

$$d[\text{O}_2]/dt = -k [\text{Addukt}] [\text{H}^+] \quad (5)$$

Bei 20° und $I = 0,2$ (NaCl) bestimmten wir k zu etwa $50\text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$.

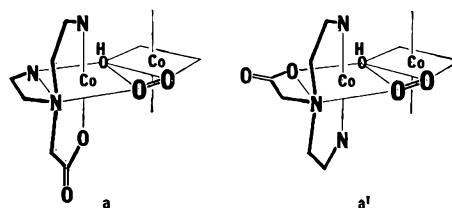
Bildung und Zerfall wurden auch spektrophotometrisch untersucht. Die O_2 -Aufnahme von $\text{Co}(\text{dta})^+$ ist von der Ausbildung intensiver Ladungstransferbanden begleitet. Das Spektrum zeigt zwei etwa gleich hohe Maxima bei 284 und 350 nm ($\epsilon = 8,3 \cdot 10^3$). Die Kurve $E_{350} = f([\text{dta}])$ von Lösungen konstanter $[\text{Co}^{2+}]$ steigt linear bis zu einem Äquivalent Ligand und bleibt dann bis zu zwanzigfachem dta-Überschuß konstant. Beim Ansäuern verschwinden die Ladungstransferbanden, wobei dE_{350}/dt innerhalb angemessener Fehlergrenze mit der oxygraphisch gemessenen Geschwindigkeit $d[\text{O}_2]/dt$ korrespondiert. Wird die angesäuerte Lösung nach vollständiger Dis-

soziation wieder auf pH 9 gebracht und erneut mit Luft gesättigt, entsteht dasselbe Absorptionsspektrum des O_2 -Adduktes. Unter Berücksichtigung der bei dieser Operation erfolgten Volumenänderung kann auch auf diese Weise die Reversibilität der Reaktion bestimmt werden. O_2 -metrische und spektrophotometrische Resultate decken sich.

Der neue Komplexbildner dte reagiert mit Co^{2+} schon in schwach saurer Lösung unter Deprotonierung zu einem Chelat $\text{Co}(\text{dta})^+$, das vermutlich pentakoordiniert ist und noch ein koordiniertes H_2O enthält. Aufgrund der Strukturähnlichkeit mit den bekannten vierzähligen Liganden tren und ädda war eine mit $\text{Co}(\text{tren})^{2+}$ und $\text{Co}(\text{ädda})$ vergleichbare Stabilität zu erwarten. Deren Bildungskonstanten sind zu $10^{12,8}$ ⁷ bzw. $10^{11,78}$ ⁸ (20° , 0,1M KCl) bestimmt worden. Unser Wert $10^{11,69}$ (20° , 0,2M KNO_3) liegt somit vernünftig. Der Vergleich läßt überdies klar erkennen, daß die Fähigkeit zur Bindung von O_2 in Lösung nichts mit der Chelatstabilität zu tun hat, denn, wie einleitend festgehalten wurde, ist $\text{Co}(\text{ädda})$ kein O_2 -Träger.

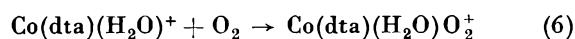
Aufgrund einer früher formulierten Regel, wonach Kobalt(II)-Komplexe O_2 in wäßriger Lösung zu binden vermögen, wenn ihre Koordinationssphäre mindestens drei Aminofunktionen enthält¹, durfte ein O_2 -Addukt auch von $\text{Co}(\text{dta})^+$ erwartet werden. Spektrophotometrische und pH-metrische Messungen ergeben die Zusammensetzung $(\text{dta})\text{Co} \begin{smallmatrix} \text{O}_2 \\ \text{OH} \end{smallmatrix} \text{Co}(\text{dta})^+$. Die Vierzähl-

igkeit des Komplexliganden prädestiniert die Ausbildung einer zusätzlichen OH-Brücke. Das zweibandige Absorptionsspektrum ist demnach typisch für die doppelt-verbrückte Struktur⁹. Für das O_2 -Addukt sind verschiedene Isomere denkbar, z. B. a und a', die sich durch die



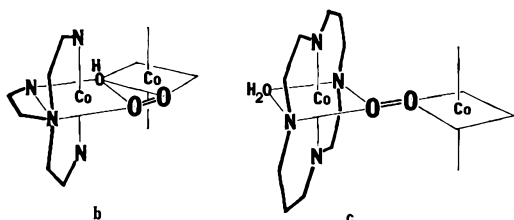
Anordnung der drei Aminofunktionen unterscheiden. In a' steht überdies die labilisierende Carboxylatgruppe in *trans*-Stellung zu O_2 , was für die Reaktivität bedeutungsvoll sein kann. Ein weiteres Isomerenpaar ergibt sich durch Position des tertiären Stickstoffs *trans* zur O_2 -Gruppe. Schließlich können die Liganden in den beiden verbrückten Koordinationsverbänden verschieden angeordnet sein. Wir haben vorerst keine experimentellen Anhaltspunkte für die Annahme, daß eines dieser Isomeren bevorzugt sein könnte.

Die Bildungsreaktion spielt sich im Millisekundenbereich ab. Stopped-Flow-Vorversuche ergaben für den ersten Teilschritt (6)



um pH 9 die kinetische Abhängigkeit $v = k \cdot [\text{Co}(\text{dta})^+] \cdot [\text{O}_2]/[\text{H}^+]$ und für k einen Wert von etwa 10^{-7} s^{-1} , der mit der Geschwindigkeitskonstanten des Systems $\text{Co}(\text{dien})^{2+}$ gut übereinstimmt¹⁰. Bei der Bildung des intermediären mononuklearen O_2 -Addukts (6) muß ein Übergang von Penta- auf Hexakoordination angenommen werden.

Das binukleare O_2 -Addukt dissoziiert praktisch ohne irreversible Nebenreaktionen beim Ansäuern auf pH-Werte von 1 bis 3. Die Dissoziation ist jedoch nicht durch Erhöhung des N_2 -Partialdruckes herbeizuführen. Dies überrascht beim Vergleich mit dem System $\text{Co}(\text{dien})^{2+}$. Dessen O_2 -Addukt zerfällt schon merklich beim Spülen der Lösung mit N_2 ¹¹. Die Kinetik der sauren Dissoziation (5) bestätigt unseren früher vorgeschlagenen Mechanismus einer H^+ -Katalyse, der offenbar immer bei binuklearen O_2 -Addukten vom Typ $\text{Co} \begin{smallmatrix} \text{O}_2 \\ \text{OH} \end{smallmatrix} \text{Co}$ wirksam ist. Auch das O_2 -Addukt von tren **b** dissoziiert in dieser Weise. Die $[\text{H}^+]$ -lineare Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit liegt hier im pH-Gebiet von 1 bis 4. Seine Geschwindigkeitskonstante ist um einen Faktor 100 geringer, was für die stabilisierende Wirkung der vierten Aminofunktion spricht. Die Halbwertszeiten der sauren Dissoziation der O_2 -Addukte von $\text{Co}(\text{dien})^{2+}$, $\text{Co}(\text{dta})^+$ und $\text{Co}(\text{tren})^{2+}$ betragen bei pH 3 und 25° ungefähr: $t_{1/2} < 1, 10$ bzw. 1000 s.



Noch überraschender ist die Stabilität von **a** hinsichtlich des Redoxzerfalls (2). Für das O_2 -Addukt von $\text{Co}(\text{dien})^{2+}$ beträgt die Halbwertszeit etwa 10^3 s. Für **a** messen wir in Boratpuffer vom pH 9 bei Raumtemperatur etwa 10^7 s. Von der zusätzlichen Acetatgruppe wäre

eher eine destabilisierende Wirkung zu erwarten gewesen. Die enorme Stabilität ist vermutlich auf die OH-Verbrückung zurückzuführen, die die CoO_2Co -Gruppe gegen den Redoxzerfall verriegelt. Unerklärlich ist der um etwa einen Faktor 50 raschere Redoxzerfall von **b**, in dem bei analoger OH-verbrückter Struktur gegenüber **a** eine zusätzliche Aminogruppe vorliegt. Aus diesen Vergleichen geht unzweifelhaft hervor, daß die Stabilität der O_2 -Komplexe nicht allein durch Natur und Anzahl der koordinierten Gruppen bestimmt ist. Subtile sterische Effekte sind offenbar mitentscheidend. Immerhin darf die OH-Brücke als Hauptfaktor für die Redoxstabilität angesehen werden. Wenn durch einen vierzähligen Liganden eine planare Anordnung erzwungen wird, ist die OH-Verbrückung unmöglich. Dies ist in 1,4,8,11-Tetraaza-tetradecan-kobalt(II) der Fall (c), dessen Oxygenierungsprodukt kristallisiert erhalten werden konnte¹². Versuche, mit diesem Chelat in verdünnter wäßriger Lösung ein O_2 -Addukt zu erhalten, das beim Ansäuern den Sauerstoff wieder abgibt, waren erfolglos¹³. Der in diesem Fall beobachtete rasche irreversible e^- -Transfer hängt möglicherweise mit der freien bzw. durch H_2O , OH^- oder Pufferanionen besetzten *trans*-Position zusammen (vgl. c).

Dem Schweizerischen Nationalfonds (Projekt Nr. 235770) sowie der CIBA-GEIGY AG danken wir für die finanzielle Unterstützung der Arbeit.

A. CONZETTI und S. FALLAB

Institut für Anorganische Chemie der Universität Basel

- 5 Wahrscheinlich handelt es sich um eine Kondensation zu δ -Lactamen.
- 6 Der Komplex liegt demnach wahrscheinlich pentakoordiniert in Form von $\text{Co}(\text{dta})(\text{H}_2\text{O})^+$ vor.
- 7 J. E. PRUE und G. SCHWARZENBACH, *Helv. Chim. Acta* 33 (1950) 963.
- 8 G. SCHWARZENBACH, G. ANDEREGG, W. SCHNEIDER und H. SENN, *Helv. Chim. Acta* 38 (1955) 1147.
- 9 Vgl. M. ZEHNDER und S. FALLAB, *Helv. Chim. Acta* 55 (1972) 1691.
- 10 Dissertation K. GERBER, Basel 1971.
- 11 Siehe auch R. NAKON und A. E. MARTELL, *J. Inorg. Nucl. Chem.* 34 (1972) 1365.
- 12 B. BOSNICH, C. K. POON und M. L. TOBE, *Inorg. Chem.* 5 (1966) 1514.
- 13 Dissertation A. J. PORTMANN, Basel 1967.

Arylkationen als mögliche Zwischenprodukte bei der Blitzlichtphotolyse von Aryldiazoniumsalzen in wäßriger Lösung *

Summary

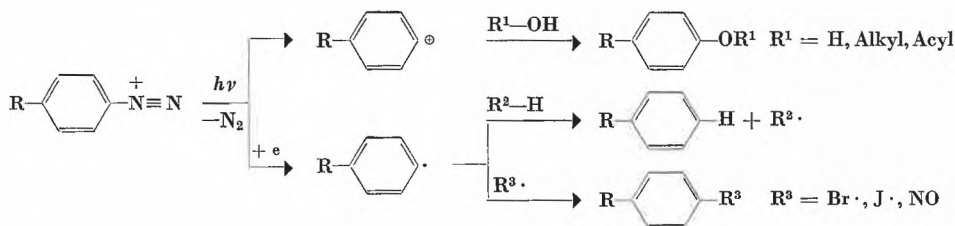
Evidence is presented by means of flash photolysis experiments that aryl cations are real intermediates in the photolysis of *para* substituted aryldiazonium salts (Et_2N , OMe , Cl , NO_2) in aqueous solution. These short-lived species exhibit absorption maxima in the range of 400 to 500 nm. The rate constants of the cation reactions with water correlate excellently with the σ^+ constants; they become smaller on addition of neutral salts. Oxygen and variation of pH-values have very small effects.

* Eingegangen am 9. Juli 1973.

Aryldiazoniumsalze zerfallen photochemisch oder thermisch unter Abspaltung von Stickstoff. Für die Reaktion in hydroxylgruppenhaltigen Lösungsmitteln in Gegenwart von Sauerstoff wird die Bildung von Arylkationen postuliert¹, die in hohen Ausbeuten zu den entsprechenden Substitutionsprodukten weiterreagieren. In Lösungsmitteln mit niedrigem Ionisationspoten-

¹ a) D. SCHULTE-FROBLINDE und H. BLUME, *Z. Physik. Chem. NF* 59 (1968) 282, 299. b) L. FRIEDMAN, *Carbonium Ions*, Vol. 2, S. 655, John Wiley & Sons, New York/London 1970.

tial ist aber auch, vor allem bei Abwesenheit von Sauerstoff, die Bildung von Arylradikalen durch Elektronenübertragung möglich, die im wesentlichen Reduktionsprodukte bzw. Radikalrekombinationsprodukte liefert^{2,3}:



Um die Richtigkeit dieses allgemeinen Reaktionsschemas zu prüfen, haben wir begonnen, den Zerfall der Aryldiazoniumsalze in wäßriger Lösung blitzlichtspektroskopisch zu untersuchen, um Hinweise auf die Natur der Zwischenprodukte zu erhalten.

Als Blitzlichtphotolyseapparatur diente die bei vorherigen Versuchen⁴ zum Nachweis von Alkylkationen verwendete Anlage. Die Energie des Blitzes betrug etwa 225 Joule ($\tau = 12,2 \mu\text{s}$ bei 280 nm). Nach dem Blitz wurde die Lichtabsorption in dem Bereich untersucht, in dem die entsprechende Diazoniumverbindung nicht absorbiert. Da bei den verwendeten Konzentrationen (10^{-3} bis 10^{-4} Mol/l) das Diazoniumsalz fast vollständig zersetzt war, mußte die Untersuchungslösung nach jedem Blitz erneuert werden. Folgende Ergebnisse wurden erhalten:

1. Einwandfreie Absorptionsspektren wurden in wäßriger Lösung von *p*-substituierten Aryldiazoniumtetrafluorboraten erhalten, wenn der *p*-Substituent $\text{R} = \text{NEt}_2$ 1 (Abb. 1), OMe 2, Cl 3, NO_2 4 bzw. O^- 5

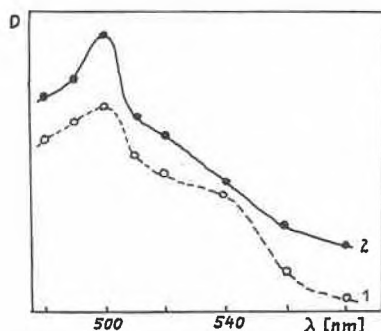


Abb. 1. Absorptionsspektrum des kurzlebigen Zwischenproduktes bei der Blitzlichtphotolyse von *p*-Diäthylamino-benzoldiazoniumtetrafluorborat 1 in Wasser (1) bzw. Äthylenglykol (2)

(*p*-Benzochinondiazid) ist, vgl. Tabelle 1. Beim unsubstituierten Benzoldiazonium-tetrafluorborat und bei *ortho*-substituierten Verbindungen ($\text{R} = \text{O}^-$, NEt_2) traten keine wesentlichen Absorptionen auf. Bei den *ortho*-substituierten Verbindungen verläuft nach der Stickstoffabspaltung die intramolekulare Reaktion^{5,6} so schnell, daß die Zwischenprodukte

mit der verwendeten Apparatur nicht mehr erfassbar sind.

Die beobachteten Absorptionen der *p*-substituierten Diazoniumsalze stehen in Einklang mit Berechnungen der Stabilität von Arylkationen⁷, nach denen

Tabelle 1. Zwischenprodukte beim Zerfall *p*-substituierter Benzoldiazoniumsalze in wäßriger Lösung in Gegenwart von Sauerstoff

Nr.	<i>p</i> -Substituent im Diazoniumsalz	λ_{max} /nm des Zwischenproduktes	k_1/s^{-1}	$\tau/\mu\text{s}$
1	NEt_2	500	$6,55 \cdot 10^3$	153 ^{a)}
2	OMe	420	$1,53 \cdot 10^4$	65
3	Cl	450	$4,25 \cdot 10^4$	23,6
4	NO_2	420	$6,0 \cdot 10^4$	16,7
5	O^-	400	$9,3 \cdot 10^2$	1070 ^{b)}

a) bei pH 2, b) in Äthylenglykol, O_2 : $\tau = 160 \mu\text{s}$

elektronegativeren Atome als C und H mit freien Elektronenpaaren bei größerem Abstand vom positiven Zentrum stabilisierend, bei kleinerem Abstand dagegen destabilisierend wirken.

2. Die Extinktion der beobachteten Zwischenprodukte nimmt nach einem Geschwindigkeitsgesetz 1. Ordnung (wahrscheinlich Pseudo-1. Ordnung) ab. Die daraus berechneten Geschwindigkeitskonstanten und Lebensdauern sind in Tabelle 1 aufgeführt. Bei den kurzlebigen Zwischenprodukten (*p*- NO_2 , *p*-Cl), die man nur bei Verwendung von Streulichtfiltern beobachtet, wurde die tatsächliche Lebensdauer τ aus der gemessenen Lebensdauer τ' durch folgende Beziehung ermittelt:

$$\tau^2 = \tau'^2 - \tau_{\text{Blitz}}^2$$

3. Die erhaltenen Geschwindigkeitskonstanten ergeben im Hammett-Diagramm (Abb. 2) eine gute Korrelation. Am besten eignen sich σ_p^+ -Werte ($r = 0,992$),

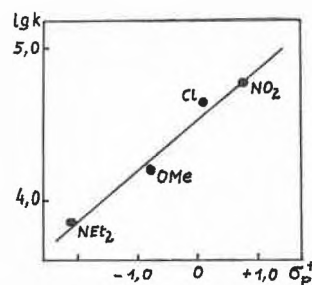


Abb. 2. Hammett-Korrelation der Folgereaktion der Zwischenprodukte *p*-substituierter Benzoldiazoniumsalze

während σ_p ($r = 0,985$) oder σ_p^0 ($r = 0,965$) etwas schlechtere Korrelationskoeffizienten ergeben. Der ρ -Wert von $+0,36$ liegt im Erwartungsbereich von Arylkationen, denn die hohe Reaktivität dieser Zwischenprodukte sollte zu einem geringen Anstieg der Korrelationsgeraden führen.

4. Im Falle der Diäthylamino-Verbindung **1** wird in Äthylenglykol (ÄG) ein analoges Zwischenprodukt erhalten (Abb. 1), das etwas langsamer als in Wasser weiterreagiert ($k_{H_2O, pH 2}/k_{ÄG} = 1,78$). Bei der *p*-Chlor-Verbindung **3** verschwindet in ÄG das in Wasser beobachtete Absorptionsmaximum. Dieses Ergebnis steht in Übereinstimmung damit, daß **1** bei der Photolyse in Alkoholen ausschließlich Substitutionsprodukte liefert, Aryldiazoniumsalze mit elektronenziehenden Substituenten dagegen beträchtliche Mengen Reduktionsprodukte.
5. Der Einfluß von Sauerstoff auf die anschließende Reaktion der Zwischenprodukte ist in Wasser gering und erhöht sich in Äthylenglykol:

1 (R = <i>p</i> -NEt ₂):	$k_{O_2}/k_{Ar} = 1,32$ (in H ₂ O, pH 2)
	7,9 (ÄG)
4 (R = <i>p</i> -NO ₂):	1,27 (H ₂ O)

Offensichtlich reagieren die Arylkationen in geringem Maße mit Sauerstoff, denn in O₂-Atmosphäre liefert die Photolyse von Aryldiazoniumsalzen in 0,1*n* H₂SO₄ signifikant höhere Mengen an Phenolen als in N₂-Atmosphäre (Faktor 1,1 bis 2)⁸.

6. Der pH-Wert hat auf die Folgereaktion der Zwischenprodukte bei der *p*-MeO-Verbindung **2** im Bereich von pH 2 bis 6 keinen Einfluß (Abb. 3). Bei **1**

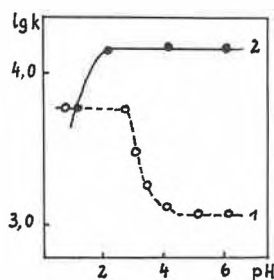


Abb. 3. pH-Abhängigkeit der Folgereaktion der Zwischenprodukte von *p*-Diäthylamino- (**1**) und *p*-Methoxy-benzoldiazoniumtetrafluorborat (**2**)

ist dagegen ein starker Abfall bei pH-Werten über 3 zu beobachten, da bei diesen pH-Werten ein stabiles rotes Photolyseprodukt (λ_{max} 505 nm) in einer Nebenreaktion gebildet wird, das eine Verlangsamung der Reaktion vortäuscht.

7. Es ist zu erwarten, daß Neutralsalze die Reaktionsgeschwindigkeit ionischer Zwischenprodukte herabsetzen. Das wird bei Zusatz von Natriumsulfat (oder Natriumchlorid) tatsächlich beobachtet (Abb. 4), wobei im Falle von **1** sogar eine direkte Proportionalität zwischen Ionenstärke und Reaktionsgeschwindigkeit besteht.

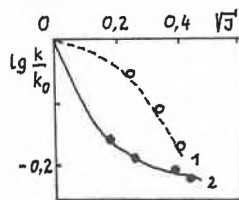
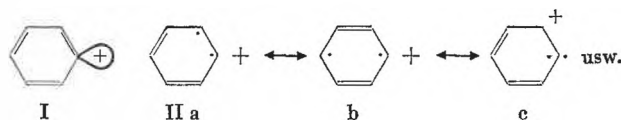


Abb. 4. Einfluß der Ionenstärke auf die Folgereaktion der Zwischenprodukte von *p*-Diäthylamino (**1**) und *p*-Methoxy-benzoldiazoniumtetrafluorborat (**2**)

All diese Befunde sprechen für die Vermutung, daß die bei der Photolyse der Diazoniumsalze **1** bis **4**⁹ gefundenen Zwischenprodukte die entsprechenden Arylkationen sind. Allerdings sind im Gegensatz zu den aliphatischen Carbeniumionen^{10,11} über Arylkationen bisher keine experimentellen Daten bekannt. Darum gibt es gegenwärtig noch keine sicheren Kriterien, um die von uns gefundenen Zwischenprodukte eindeutig zu identifizieren.

Quantenmechanische Berechnungen¹² ergaben, daß das unsubstituierte Phenylkation eine σ -Struktur I, das *p*-Amino-Derivat dagegen eine π -Struktur II a bis c (Triplet-Biradikal) haben sollte:



Reaktivitätsuntersuchungen¹³ sprechen auch bei der *p*-Nitro-Verbindung für eine derartige Tripletstruktur. Das Vorliegen solcher Biradikal-Kationen¹⁴ würde die

² a) D. L. F. DE TAR und T. KOSUGE, *J. Amer. Chem. Soc.* **80** (1958) 6072. b) L. HORNER und L. STÖHR, *Chem. Ber.* **85** (1952) 993. c) W. E. LEE, J. G. CALVERT und E. M. MALMBERG, *J. Amer. Chem. Soc.* **83** (1961) 1928. d) J. E. PACKER, D. B. HOUSE und E. J. RASBURN, *J. Chem. Soc. (B)* **1971**, 1574.

³ Ausnahmen von diesem Schema sind *p*-Dialkylamino-benzoldiazoniumsalze, bei denen es bisher photolytisch noch nicht gelang, Radikalfolgeprodukte zu erhalten, und viele *ortho*-substituierte Diazoniumsalze, die bevorzugt intramolekular reagieren.

⁴ a) V. B. IVANOV, V. L. IVANOV und M. G. KUSMIN, *Ž. Org. Chim.* **8** (1972) 621, 1248. b) V. L. IVANOV, M. NEUMANN, V. B. IVANOV und M. G. KUSMIN, *Chim. Vysok. Energ.* **7** (1973) 87.

⁵ O. SÜS, *Liebigs Ann. Chem.* **556** (1944) 65.

⁶ H. BÖTTCHER, A. V. EL'COV und N. I. RTIŠČEV, *J. prakt. Chem.* **315** (1973) 725.

⁷ R. GLEITER, R. HOFFMANN und W.-D. STORRER, *Chem. Ber.* **105** (1972) 8.

⁸ E. KNUSCHKE, Diplomarbeit TH C Merseburg, 1973.

⁹ Im Falle der *p*-Benzochinondiazids **5** sollte nach N₂-Abspaltung das entsprechende Carben entstehen analog der Blitzlichtphotolyse von Diazoanthron: P. BOURLET, P. DEVOLDER und P. GOUDMAND, *C. R. Acad. Sci., Ser. C* **275** (1972) 1161.

¹⁰ D. BETHELL und V. GOLD, *Carbonium Ions*, Academic Press, London/New York 1967.

¹¹ G. A. OLAH, *Angew. Chem.* **85** (1973) 183.

¹² E. M. EVLETH und P. M. HOROWITZ, *J. Amer. Chem. Soc.* **93** (1971) 5636.

¹³ N. KAMIGATA, M. KOBAYASHI und H. MINATO, *Bull. Chem. Soc. Japan* **45** (1972) 2047.

¹⁴ a) R. W. TAFT, *J. Amer. Chem. Soc.* **83** (1961) 3350. b) s. Zitate in ⁷, S. 15.

langwellige Lichtabsorption (vgl. Tabelle 1) und den geringen Sauerstoff-Einfluß erklären. Die gefundene bessere Eignung von σ_p^+ -Konstanten gegenüber σ_p^0 -Konstanten in der Hammett-Korrelation wäre ebenfalls mit einem π -Kation gut vereinbar.

H. BÖTTCHER und H. G. O. BECKER

Technische Hochschule für Chemie «Carl Schorlemmer»,
Leuna-Merseburg (DDR), Sektion Verfahrenchemie

und **V. L. IVANOV und M. G. KUSMIN**

MGU Moskau (UDSSR), Lehrstuhl für chemische Kinetik