

Journal für praktische Chemie

Band 324. 1982. Heft 4, S. 505–696

Chinon-sensibilisierte photochemische Dediazonierung von Arendiazoniumsalzen

H. G. O. BECKER*

Sektion Chemie der Technischen Hochschule „Carl Schorlemmer“ Leuna-Merseburg

J. JIRKOVSKY, A. FOJTÍK

Heyrovsky-Institut der Akademie der Wissenschaften der ČSSR, Prag

J. KLEINSCHMIDT

Sektion Physik der Friedrich-Schiller-Universität Jena

Herrn Prof. Dr. Dr. h. c. mult. Alfred Rieche zum 80. Geburtstag gewidmet

Photochemical Dediazonation of Arene Diazonium Salts Catalyzed by Quinones

Abstract. The rate constants of the hydrogen abstraction of triplet-excited p-benzoquinone (BQ), duroquinone (DQ), p-chlorophenyl-p-benzoquinone (PQ) and 2,5-di(p-chlorophenyl)-p-benzoquinone (P₂Q) from n-heptane and acetonitrile are determined by laser flash photolysis as well as the rate constants for the reactions with oxygen.

The semiquinones formed are in equilibrium with their respective semiquinone anions; at pH 3 and pH 7, respectively, it was possible in acetonitrile/water solution to determine separately the rate constants for their disproportionation affording quinones and hydroquinones and the rate constants for electron transfer to p-chlorobenzene diazonium tetrafluoroborate. It comes out that the electron transfer to the diazonium compound only competes favorably with the disproportionation in the case of the semiquinone anions.

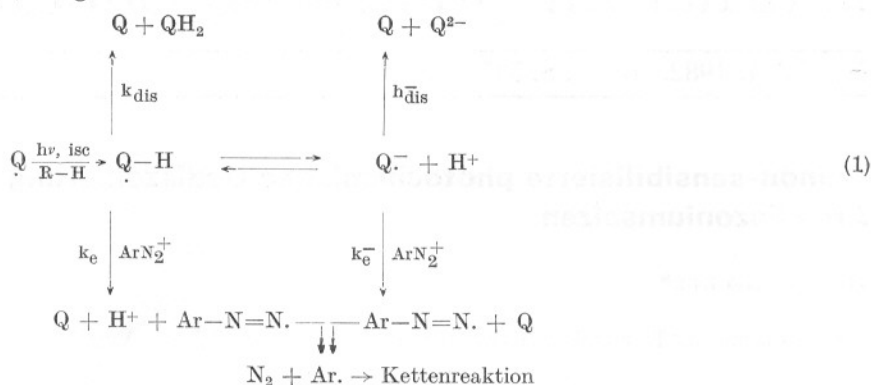
In Patenten wird postuliert, daß Diazotypie-Materialien durch Chinone spektral sensibilisiert werden können [1].

Dieser Sensibilisierung liegt die bekannte Reaktion zugrunde, daß Arendiazoniumsalze in Gegenwart von Benzochinon und einer katalytischen Menge von photochemisch gebildetem Hydrochinon (bzw. Semichinon) Stickstoff abspalten und Arylchinone liefern [2]. Insgesamt handelt es sich um eine schnelle Radikalkettenreaktion.

Der entscheidende Schritt ist eine Elektronenübertragung von den entsprechenden Semichinonen bzw. ihren Anionen auf Arendiazoniumsalze. In [3] wurde die Kinetik dieser Elektronenübertragung für p-Benzochinon und verschieden substituierte Arendiazoniumsalze untersucht; in der vorliegenden Mitteilung werden verschieden substituierte p-Benzochinone behandelt.

* jeweils Korrespondenzautor

Die für die vorliegende Problemstellung wesentlichen Reaktionen sind unter (1) formal zusammengestellt.



Danach reagieren Chinone im angeregten Triplettzustand unter H-Abstraktion vom Lösungsmittel zu Semichinonen QH, die in einem Säure-Base-Gleichgewicht mit ihren Anionen Q⁻ stehen. Beide Spezies sind relativ kurzlebig und reagieren mit Arendiazoniumsalzen unter Elektronenübertragung bzw. mit sich selbst unter Disproportionierung zu Chinonen und den entsprechenden Hydrochinonen bzw. Hydrochinon-Dianionen.

Die photochemische Bildung der Semichinone aus p-Benzochinon (BQ), Durochinon (DQ), p-Chlorphenyl-p-benzochinon (PQ) und 2,5-Di(p-chlorphenyl)-p-benzochinon (P₂Q) wurde in Heptan, Acetonitril und Acetonitril/Wasser 16:9 (V/V) mit Hilfe der Laserspektroskopie untersucht (Anregung bei 347,1 nm). Im Gebiet zwischen 400 und 500 nm lassen sich die Triplett-Absorptionen erfassen, und es ergaben sich in allen Fällen gleichartige Abklingkurven, wie dies in Abb. 1 exemplarisch für p-Benzochinon dargestellt ist.

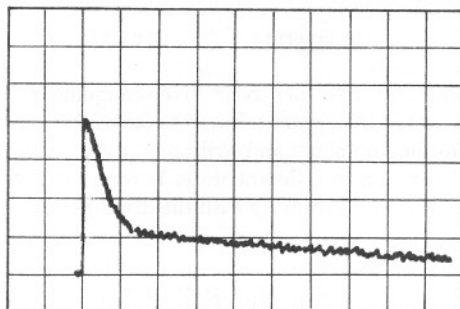


Abb. 1 Abklingkurve des Triplets des p-Benzochinon bzw. Benzosemichinons nach Laseranregung (347,1 nm) von p-Benzochinon (10^{-2} M) in Acetonitril/Wasser 16:9 (V/V) unter Luft. Meßwellenlänge 410 nm, 2% Absorption/Teilstrich, 2 μ s/Teilstrich.

Der Kurvenverlauf zeigt deutlich, daß zwei Vorgänge erfaßt werden, die nach unterschiedlichen Zeitgesetzen ablaufen. Der steile Abfall zu Beginn läßt sich nach einem Geschwindigkeitsgesetz erster Ordnung auswerten und entspricht dem Konzentrationsabfall der triplett-angeregten Chinone.

In Acetonitril und Acetonitril/Wasser entstehen dabei durch H-Abstraktion vom Lösungsmittel in allen Fällen die entsprechenden Semichinone, wie sich aus Absorptionen im Gebiet 410–450 nm ergibt, vgl. auch Tab. 2.

In n-Heptan bilden sich Semichinone jedoch nur aus p-Benzochinon und p-Chlorphenyl-p-benzochinon, nicht jedoch aus Durochinon und 2,5-Di(p-chlorphenyl)-p-benzochinon. Das kann damit erklärt werden, daß BQ und PQ im $^3n\pi^*$ -Zustand vorliegen, der bekanntermaßen sehr leicht H-Abstraktionen eingeht. DQ und P₂Q entstehen dagegen im $^3\pi\pi^*$ -Zustand, dessen H-Abstraktionsfähigkeit sehr gering ist, vgl. auch die analogen Ergebnisse in [4] und [5].

Bei den Laserphotolysen wurde unter Luft gearbeitet, und die beobachtete Geschwindigkeitskonstante setzt sich deshalb aus der strahlungslosen Desaktivierung des Triplettzustandes, seiner Reaktion mit Sauerstoff k_{O_2} und der H-Abstraktion vom Lösungsmittel k_H zusammen.

Aus Blitzlichtphotolysen unter Luft bzw. Argon läßt sich durch Auswertung der Anfangsextinktionen abschätzen, daß der Abfall der Triplettkonzentration etwa zu 3/5 auf der Reaktion mit dem anwesenden Sauerstoff und zu 2/5 auf der H-Abstraktion beruht. Aus den Geschwindigkeitskonstanten pseudo-erster Ordnung der Laserphotolyse ergaben sich mit diesen Reaktionsanteilen und den Werten für die Sauerstoff- bzw. Lösungsmittel-Konzentration die in Tab. 1 angegebenen Geschwindigkeitskonstanten für k_{O_2} und k_H .

Tabelle 1 Geschwindigkeitskonstanten für die H-Abstraktion und die Reaktion mit Sauerstoff von triplett-angeregtem p-Benzochinon (Pq), Durochinon (DQ) (je 10^{-2} M), p-Chlorphenyl-p-benzochinon (PQ) und 2,5-Di(p-chlorphenyl)-p-benzochinon (P₂Q) (je 10^{-3} M) in n-Heptan, Acetonitril und Acetonitril/Wasser 16:9 (V/V) in Gegenwart von Luftsauerstoff nach Laseranregung bei 347,1 nm (Pulsdauer 15 ns, Pulsenergie etwa 100 mJ)

Chinon	Meßwellenlänge (nm)	n-Heptan			CH ₃ CN			CH ₃ CN/H ₂ O	
		10^{-6} k a)	10^{-5} k _H b)	10^{-9} k _{O₂} b,c)	10^{-6} k a)	10^{-5} k _H b)	10^{-9} k _{O₂} b,d)	10^{-6} k a)	10^{-5} k _H b,g)
BQ	400	1,7	1,0	0,3	1,1	0,2	0,3	2,5	0,8
DQ	410, 490 ^e	6,6	^f	2,2	2,5	0,5	0,7	2,1	0,7
PQ	420, 490 ^e	7,1	4,2	1,4	3,4	0,7	0,9	4,8	1,6
P ₂ Q	430, 490 ^e	11,0	^f	3,6	4,2	0,9	1,1	4,5	1,1

a) Konstanten pseudo-erster Ordnung für den Abfall der Triplett-Konzentration; s⁻¹

b) M⁻¹s⁻¹; c) [O₂] ≈ 3 × 10⁻³ M; d) [O₂] = 2,3 × 10⁻³ M

e) Die Geschwindigkeitskonstanten stimmen für beide Meßwellenlängen überein.

f) keine Semichinon-Absorption beobachtet

g) bezogen auf den Anteil an Acetonitril im Lösungsmittelgemisch (12,2 M).

Da in n-Heptan für Durochinon und 2,5-Di(p-chlorphenyl)-p-benzochinon keine Semichinon-Absorptionen beobachtet wurden, entspricht hier der Abfall der Triplett-Konzentration im Laserexperiment ausschließlich der Reaktion mit Sauerstoff; ein k_{O_2} -Wert für das Durochinon-Triplett im Bereich von 10⁹ M⁻¹s⁻¹ wurde auch von anderen Autoren gefunden [10, 11].

Die ermittelten Werte für k_H liegen ebenfalls im typischen Bereich für H-Abstraktionen durch triplett-angeregte Carbonylverbindungen, vgl. [6].

Die k_H -Werte für das Acetonitril-Wasser-Gemisch sind höher, als dem Gehalt an Acetonitril entspricht, der den Werten in Tab. 1 zugrunde liegt, und es muß daher angenommen werden, daß auch das Wasser mit den triplett-angeregten Chinonen reagiert. Es kann nicht entschieden werden, ob eine (wenig wahrscheinliche) H-Abstraktion vorliegt, oder vielmehr eine Photoaddition des Wassers unter Bildung eines Hydroxysemichinons.

Die k_H -Werte für die H-Abstraktion vom Acetonitril sind überraschend hoch; für Durochinon wird z. B. ein ähnlicher Wert erreicht wie für Ethanol ($k_H = 2,8 \times 10^4 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ [4]), was jedoch nach den C—H-Dissoziationsenergien von CH_3CN ($337 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) bzw. für die α -C—H-Bindung in Ethanol ($377 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) nicht unrealistisch erscheint. Acetonitril kann demzufolge nicht als inertes Lösungsmittel für derartige Reaktionen angesehen werden.

Der flache Abfall in den Absorptions-Zeit-Kurven vom Typ der Abb. 1 läßt sich gut nach einem Geschwindigkeitsgesetz zweiter Ordnung auswerten und muß der Disproportionierung der Semichinone bzw. Semichinon-Anionen zu den entsprechenden Chinonen und Hydrochinonen bzw. Hydrochinon-Dianionen zugeordnet werden. In Übereinstimmung damit ließen sich durch Blitzlichtspektroskopie unmittelbar nach dem Blitz die Spektren der Semichinone registrieren. Entsprechend dem Gleichgewicht zwischen Semichinon und Semichinon-Anionen ergeben sich in Acetonitril/Wasser beim pH 2 und pH 7 unterschiedliche Spektren, vgl. Abb. 2 und 3. Die Spektren für p-Benzosemichinon und Durosemichinon bzw. ihren Anionen stimmen mit den von anderen Autoren publizierten Spektren überein.

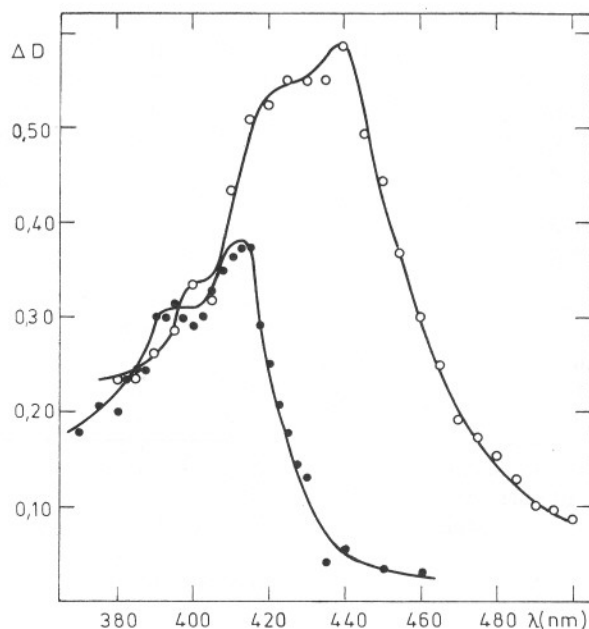


Abb. 2 Absorptionsspektren des p-Chlorphenyl-p-benzosemichinons PQH in Acetonitril bzw. seines Anions PQ^- in Acetonitril/Wasser 16:9 (V/V) beim pH 7.

PQH: —●—●—, PQ^- : —○—○—

Die Geschwindigkeitskonstanten der Disproportionierung wurden dementsprechend bei pH 3 und pH 7 ermittelt, wo überwiegend die Semichinone bzw. Semichinon-Anionen vorliegen. Die Werte sind in Tab. 2 zusammengestellt.

In Acetonitril liegt überwiegend das undissoziierte Semichinon vor, und die in diesem Lösungsmittel bestimmten Geschwindigkeitskonstanten entsprechen denen in Acetonitril/Wasser beim pH 2.

Die Semichinone bzw. ihre Anionen können leicht ein Elektron auf Arendiazoniumsalze übertragen. Das wurde blitzlichtspektroskopisch durch die Abnahme der Semichinon-Banden in Gegenwart von überschüssigem Diazoniumsalz untersucht, wobei für

die weniger reaktiven Semichinone p-Nitrobenzediazoniumsalz und für die reaktiveren Semichinon-Anionen p-Chlorbenzediazoniumsalz verwendet wurde. Es ergeben sich Reaktionen pseudo-erster Ordnung, aus denen durch Auftragen gegen die variierten Konzentrationen an Diazoniumsalzen die Geschwindigkeitskonstanten zweiter Ordnung erhalten werden, vgl. Tab. 3.

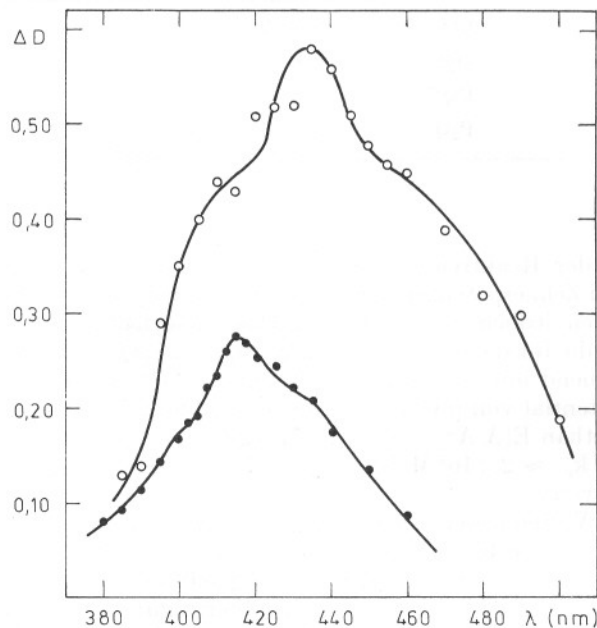


Abb. 3 Absorptionsspektren des 2,5-Di(p-chlorphenyl)-p-pbenzosemichinons P_2QH in Acetonitril bzw. seines Anions P_2Q^- in Acetonitril/Wasser 16:9 (V/V) beim pH 7.

P_2QH : —●—●—, P_2Q^- : —○—○—

Tabelle 2 Geschwindigkeitskonstanten (in $M^{-1}s^{-1}$) für die Disproportionierung der Semichinone k_{dis} bzw. Semichinon-Anionen k_{dis}^- in Acetonitril bzw. Acetonitril/Wasser 16:9 (v/v)

	MeCN/H ₂ O	pH 3	MeCN		MeCN/H ₂ O	pH 7
	λ_{max} nm	$10^{-8} k_{dis}$	λ_{max} nm	$10^{-8} k_{dis}$	λ_{max} nm	$10^{-6} k_{dis}$
	(ϵ)		(ϵ)		(ϵ)	
BQH	412 (5500 ^a)	9,9 ^b)	402	9,2	BQ ⁻	430 (7300 ^a)
DQH	425 (4700 ^d)	16,5 ^e)	412	8,5	DQ ⁻	450 (7600 ^d)
PQH	420 (4700)	2,4	412	2,0	PQ ⁻	440 (7600)
P_2QH	415 (4700)	0,5	415	1,3	P_2Q^-	430 (7600)

^a) [9]; ^b) in 50proz. EtOH: $4,3 \times 10^8 M^{-1}s^{-1}$; E. J. LAND u. G. PORTER, Proc. Chem. Soc. **1960**, 84.

^c) in 50proz. EtOH: $3,4 \times 10^8 M^{-1}s^{-1}$, l. c. b); ^d) [10]

^e) in MeOH: $18,8 \times 10^8 M^{-1}s^{-1}$; H. HERMANN, I. SAFARIK, G. O. SCHENCK u. R. WOLGAST, *Afinidad* **35**, Num. 354, 81 (1978); ^f) in MeOH: $1,1 \times 10^7 M^{-1}s^{-1}$, l. c. e)

Tabelle 3 Geschwindigkeitskonstanten (in $M^{-1}s^{-1}$) für die Elektronenübertragung von Benzosemichinonen QH auf p-Nitrobenzendiazoniumtetrafluorborat in Acetonitril (k_e) bzw. von Benzosemichinonen Q^- auf p-Chlorbenzendiazonium-tetrafluorborat in Acetonitril/Wasser 16:9 (v/v) (k_e^-)

	k_e		k_e^-
BQH	$9,8 \times 10^{1a)}$	BQ $^-$	$3,2 \times 10^7 a)$
DQH	$1,0 \times 10^5$	DQ $^-$	$8,0 \times 10^7$
PQH	$1,8 \times 10^5$	PQ $^-$	$1,2 \times 10^8$
P ₂ QH	$3,4 \times 10^5$	P ₂ Q $^-$	$2,1 \times 10^8$

^{a)} aus [3]

Man erkennt, daß der Reaktivitätsunterschied zwischen den Semichinonen und ihren Anionen etwa zwei Zehnerpotenzen beträgt, zwischen den einzelnen Semichinonen bzw. Semichinon-Anionen jedoch nur gering ist. Das entspricht den sehr ähnlichen Reduktionspotentialen, die für die drei Chinone BQ, PQ und P₂Q in Acetonitril/Wasser 16:9 (v/v) übereinstimmend mit $-0,25$ V (sce) bestimmt wurden. Mit diesen Werten und dem Reduktionspotential von p-Chlorbenzendiazoniumsalz in Wasser, $E(A/A^-) = 0,17$ V, bzw. in Nitromethan $E(A/A^-) = 0,22$ V [7] ergibt sich nach einer von WELLER angegebenen Formel [8] $k_e^- \approx 2 \times 10^8 M^{-1}s^{-1}$ in guter Übereinstimmung mit den experimentell bestimmten Werten.

Aus den ermittelten Werten lassen sich die folgenden allgemeinen Aussagen ableiten:

Wenn man eine Semichinon-Konzentration von etwa 10^{-6} M annimmt, erhält man mit $k_{dis} \approx 10^9 M^{-1}s^{-1}$ Disproportionierungsgeschwindigkeiten im Bereich $r \approx 10^{-3} M \cdot s^{-1}$, während die Geschwindigkeiten der Elektronenübertragung mit $k_e \approx 10^6 M^{-1}s^{-1}$ selbst bei hohen Konzentrationen (10^{-2} M) des besonders reaktiven p-Nitrobenzendiazoniumsalzes nur $r_e \approx 10^{-3} M \cdot s^{-1}$ erreichen; die Elektronenübertragung kann deshalb nur bei dieser hohen Konzentration (10^{-2} M) an Diazoniumsalz einigermaßen gegen die Disproportionierung konkurrieren. Für die Semichinon-Anionen mit den viel niedrigeren Geschwindigkeitskonstanten der Disproportionierung und den viel höheren Geschwindigkeitskonstanten der Elektronenübertragung ergibt sich dagegen $r_{dis}^- \approx 10^{-6} M \cdot s^{-1}$ und $r_e^- \approx 10^{-1} \dots 1$, d. h. die Disproportionierung wird bedeutungslos.

Für praktische Zwecke der Diazotypie, wo die Systeme auf pH-Werte von etwa 3 gebracht werden müssen, um eine vorzeitige Kupplung zu verhindern, sind die hier untersuchten Chinone demzufolge wenig geeignet, da sie pK-Werte von 4–5 besitzen und demzufolge unter den Arbeitsbedingungen ganz überwiegend in die neutralen Semichinone übergehen, deren Verhältnis von Disproportionierung zu Elektronenübertragung ungünstig ist.

Beschreibung der Versuche

p-Benzochinon wurde durch Sublimation gereinigt, Durochinon aus Cyclohexan, p-Chlorphenyl-p-benzochinon [12] und 2,5-Di(p-chlorphenyl)-p-benzochinon [12] aus Ethanol umkristallisiert.

p-Chlorbenzendiazonium-tetrafluorborat wurde nach [13] hergestellt.

Acetonitril wurde nach [14] gereinigt.

Die Reaktion der triplett-angeregten Chinone wurde in einer konventionellen Laserspektroskopie-Anordnung mit frequenzverdoppeltem Rubinlaser und oszillographischer Registrierung verfolgt. Die Konzentrationen betragen dabei für p-Benzochinon und Durochinon je 10^{-2} M, bei p-Chlorphenyl-p-benzochinon und 2,5-Di(p-chlorphenyl)-p-benzochinon je 10^{-3} M.

Bei den Blitzlichtphotolysen waren die Konzentrationen der Chinone jeweils um eine Zehnerpotenz niedriger. Hier wurden die Lösungen über eine kurze Metallkanüle mit Reinststickstoff 20 Min. gespült. Es wurde mit Lichtimpulsen aus einer Xenonlampe mit 200 J (Halbwertsbreite 10 μ s) durch ein Streulichtfilter WG 5 (Saaleglas, Jena) angeregt.

Die experimentellen Kurven wurden durch nichtlineare Regression ausgewertet.

Literaturverzeichnis

- [1] G. v. POSER, U.S.-Pat. 2322982 (1944); Chem. Abstr. **38**, 33 (1944).
- [2] Zusammenfassung: R. PÜTTER, in: HOUBEN-WEYL, Methoden der organischen Chemie, Bd. X/3, S. 167, G. Thieme Verlag, Stuttgart 1965.
- [3] J. JIRKOVSKY, A. FOJTIK u. H. G. O. BECKER, Collect. Czech. Chem. Commun. **46**, 1560 (1981).
- [4] R. SCHEERER u. M. GRÄTZEL, J. Am. Chem. Soc. **99**, 865 (1977).
- [5] D. R. KEMP u. G. PORTER, Proc. Roy. Soc. A **326**, 117 (1971).
- [6] J. C. SCALANO, J. Photochem. **2**, 81 (1973/74).
- [7] J. A. KOCHI, J. Am. Chem. Soc. **77**, 3208 (1955); H. BÖTTCHER, A. V. ELCOV u. N. I. RTISČEV, J. prakt. Chem. **315**, 725 (1973).
- [8] D. REHM u. A. WELLER, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. **73**, 834 (1969).
- [9] G. E. ADAMS u. B. D. MICHAEL, Trans. Faraday Soc. **63**, 1171 (1967).
- [10] K. B. PATEL u. R. L. WILLSON, J. Chem. Soc., Faraday Trans. I **1973**, 814.
- [11] N. K. BRIDGE u. M. REED, Trans. Faraday Soc. **56**, 1796 (1960).
- [12] P. BRASSARD, Can. J. Chem. **36**, 700, 709, 814, 1346 (1958).
- [13] A. ROE, Org. React. **5**, 193 (1952).
- [14] Organikum, Organisch-chemisches Grundpraktikum, 15. Aufl., S. 784, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1977.

Bei der Redaktion eingegangen am 4. August 1981.

Anshr. d. Verf.: Prof. Dr. H. G. O. BECKER, Technische Hochschule „Carl Schorlemmer“, Sektion Chemie, DDR-4200 Merseburg, Geusaer Straße

Dr. J. JIRKOVSKY, Dr. A. FOJTIK, Heyrovsky-Institut für physikalische Chemie und Elektrochemie der Akademie der Wissenschaften der ČSSR, CS-110 00 Praha 1, Opletalova 25

Dr. J. KLEINSCHMIDT, Friedrich-Schiller-Universität, Sektion Physik, DDR-6900 Jena, Max-Wien-Platz 1