



Doctoral Thesis

Untersuchung des Reaktions-Mechanismus der homolytischen Dediazonierung von p-Chlorobenzoldiazoniumtetrafluoroborat in schwach alkalischer wässriger Lösung

Author(s):

Schwarz, Wolfgang

Publication Date:

1979

Permanent Link:

<https://doi.org/10.3929/ethz-a-000170293> →

Rights / License:

[In Copyright - Non-Commercial Use Permitted](#) →

This page was generated automatically upon download from the [ETH Zurich Research Collection](#). For more information please consult the [Terms of use](#).

Diss ETH 6467

UNTERSUCHUNG DES REAKTIONS - MECHANISMUS DER HOMOLYTISCHEN
DEDIAZONIERUNG VON p-CHLORBENZOLDIAZONIUMTETRAFLUOROBORAT
IN SCHWACH ALKALISCHER WAESSRIGER LOESUNG

A B H A N D L U N G

zur Erlangung des Titels eines
Doktors der technischen Wissenschaften
der
EIDGENOESSISCHEN TECHNISCHEN HOCHSCHULE ZUERICH

vorgelegt von

SCHWARZ Wolfgang
dipl. Chem. ETH
geboren am 3. März 1951
von Bludenz, Oesterreich

Angenommen auf Antrag von

Prof. Dr. H. Zollinger, Referent
Prof. Dr. P. Rys, Korreferent

1979

V. Z U S A M M E N F A S S U N G

In der vorliegenden Arbeit wird der Reaktionsmechanismus der homolytischen Zersetzungsreaktion des p-Chlorbenzoldiazoniumtetrafluoroborats (CBDZ) in schwach alkalischer wässriger Lösung unter möglichst vollständigem Ausschluss von Sauerstoff untersucht.

Es zeigte sich, dass in dem gewählten Reaktionsmedium komplexe homolytische und heterolytische Reaktionen ablaufen. Zum Teil verlaufen letztere parallel zur homolytischen Zersetzungsreaktion. Es besteht jedoch auch die Möglichkeit, dass heterolytische Reaktionen als vorgelagerte Gleichgewichtsreaktionen für die homolytische Zersetzungsreaktion eine Rolle spielen.

Parallel zur homolytischen Zersetzung des CBDZ bildet sich durch nucleophile aromatische Substitution des p-Chlor-Substituenten p-Benzochinondiimin und durch hydrolytische Spaltung der N - N - Bindung Nitrit und p-Chloranilin.

Unter Ausschluss von Sauerstoff, der bereits in sehr geringen Mengen ($\gg 100$ ppb) auf die homolytische Zersetzungsreaktion einen messbaren katalytischen Einfluss ausübt, verläuft sie ca. 10 mal langsamer als die Bildung von p-Chlorbenzol-trans-diazotat (CBTD). Die Kinetik der Bildung von CBTD wurde eingehend untersucht:

Der katalytische Einfluss von Karbonationen auf die Bildung von CBTD lässt sich mit dem Modell der allgemeinen Basenkatalyse beschreiben. Es wurde ein Reaktionsmechanismus formuliert, der in Übereinstimmung mit den experimentellen Resultaten steht.

Zur Bestimmung der Kinetik der homolytischen Zersetzungsreaktion wurde die Geschwindigkeit der Konzentrationsabnahme von CBDZ gemessen.

Die Zersetzungsreaktion verläuft als Reaktion erster Ordnung bezüglich der Konzentration von CBDZ und weist eine nichtlineare Abhängigkeit von der Hydroxylionenkonzentration auf. Sie wird durch Teflon und durch sehr geringe Mengen Sauerstoff katalysiert.

Ca. 80% der Produkte der Zersetzungsreaktion fallen als hochmolekulares "Diazoharz" unbekannter Konstitution an. Die restlichen 20% der gaschromatographisch analysierbaren Produkte wiesen auf die Bildung von Diazenyl-, Aryl- und Aminyl-Radikalen hin.

Auf Grund der experimentellen Resultate konnten zwar einige mögliche Reaktionsmechanismen der Zersetzungsreaktion ausgeschlossen, aber kein eindeutiger Reaktionsmechanismus formuliert werden. Es werden einige Mechanismen - ohne den Anspruch auf Richtigkeit zu erheben - diskutiert.

^{15}N -CIDNP-Experimente führten zu dem Resultat, dass in dem untersuchten Reaktionsmedium die Dediazonierung des CBDZ zumindest teilweise über die Bildung eines Diazenyl-Diazotat-Radikalpaares erfolgt. Die mittels ^{15}N -CIDNP beobachtete Reaktion verläuft analog zu dem Rüchardt-Mechanismus der Gomberg-Bachmann-Reaktion.

A B S T R A C T

The reaction mechanism of the homolytic decomposition of p-chlorobenzenediazonium tetrafluoroborate in weakly alkaline aqueous solution has been investigated.

The following methods were applied: Classical kinetics, kinetic ^1H -NMR and ^{15}N -CIDNP.

The homolytic decomposition was accompanied by complex heterolytic reactions under the condition used.

The homolytic decomposition is first order with respect to the concentration of the diazonium salt and shows a complicated pH - dependence.

It was not possible to obtain a clear reaction mechanism due to the complexity of the system.

The results of the ^{15}N -CIDNP-experiments suggest that at least part of the homolytic reaction follows a mechanism which is very similar to the Rüchardt-mechanism of the Gomberg-Bachmann-reaction.

General base catalysed formation of p-chlorobenzene-trans-diazotate was observed and further investigated.

The ^{15}N -chemical shifts of p-chlorobenzene-trans-diazotate were determined. The coupling constants of the ^{15}N -nuclei with the ortho-protons and the ^{13}C -nuclei of the aromatic ring were measured.