

Oxidation von Benzaldehydphenylhydrazonen – Untersuchungen mit elektrochemischen Methoden

Diplomarbeit

dem Diplomprüfungsausschuß Chemie der Fakultät für Chemie und Pharmazie
der Eberhard-Karls-Universität Tübingen

vorgelegt von

Wolfgang Märkle

2000

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung	1
2. Problemstellung	5
3. Ergebnisse und Diskussion	7
3.1 Cyclovoltammetrie	7
3.1.1 Elektrochemie der Benzaldehydphenylhydrazone	7
3.1.2 Cyclovoltammetrie von Anisaldehydphenylhydrazon in CH ₂ Cl ₂ ohne Zusätze	14
3.1.3 Cyclovoltammetrie von Anisaldehydphenylhydrazon in CH ₂ Cl ₂ in Gegenwart von Benzonitril	30
3.1.4 Cyclovoltammetrie von Anisaldehydphenylhydrazon in CH ₂ Cl ₂ in Gegenwart von Basen	39
3.2 Chronocoulometrie	47
3.2.1 Chronocoulometrie von Anisaldehydphenylhydrazon in CH ₂ Cl ₂ ohne Zusätze	47
3.2.2 Cyclovoltammetrie von Anisaldehydphenylhydrazon in CH ₂ Cl ₂ in Gegenwart von Benzonitril	52
3.3 Elektrolyse	57
3.3.1 Elektrolyse/Coulometrie von Anisaldehydphenylhydrazon in CH ₂ Cl ₂ ohne Zusätze	57
3.3.2 Elektrolyse/Coulometrie von Anisaldehydphenylhydrazon in CH ₂ Cl ₂ in Gegenwart von Benzonitril	58
3.3.3 Elektrolyse/Coulometrie von Anisaldehydphenylhydrazon in CH ₂ Cl ₂ in Gegenwart von Benzonitril und 2,6-Lutidin	59
4. Zusammenfassung	61

5. Experimenteller Teil	63
5.1 Elektroanalytische Experimente	63
5.1.1 Geräte	63
5.1.2 Lösungsmittel	63
5.1.3 Leitsalz	64
5.1.4 Darstellung der untersuchten Verbindungen	64
5.1.5 Vorbereitung der Messungen	66
5.1.6 Durchführung der Messungen	66
5.1.7 Auswertung	67
5.1.8 Simulationen	69
5.2 Massenspektrometrie	70
5.3 ESR-Spektroskopie	70
6. Literatur	71

1. Einleitung

Die kombinatorische Chemie hat sich in der jüngsten Zeit zu einer wertvollen Technologie im Bereich der Molekularbiologie entwickelt. Dabei ermöglichen kombinatorische Synthesen als „high-throughput methods“ die schnelle Produktion einer großen Anzahl an chemischen Komponenten im Vergleich zur konventionellen organischen Synthese^[1]. Ein neuer Aspekt ist die Verknüpfung der kombinatorischen Chemie mit der Elektrosynthese, welche gegenüber den klassischen Synthesemethoden eine Reihe von Vorteilen bietet:

- Erhöhte Selektivität der Reaktionen durch kontrollierbare Variation des Elektrodenpotentials.
- Abwesenheit von Redoxreagenzien in der Lösung.
- Möglichkeit der Reaktionsführung unter milden Bedingungen.
- Reaktionsmechanismen können durch elektroanalytische Methoden in situ untersucht werden.

Reaktionen in der kombinatorischen Chemie können prinzipiell in Lösung oder an fester Phase durchgeführt werden. Der Hauptvorteil der Festphasensynthese ist die einfache Abtrennung von Edukten, Nebenprodukten und Hilfsreagenzien durch Filtration und Auswaschen^[2]. In der Literatur ist bisher keine Nutzung der Elektrochemie in der kombinatorischen Synthese an Festphasen beschrieben. Das Hauptproblem ist die Übertragung der Elektronen von der Elektrodenoberfläche auf das festphasengebundene Substrat. Dies ist mit klassischen elektroanalytischen Methoden nur schwer zu realisieren.

Eine Lösung des Problems könnte die Anwendung des Scanning Electrochemical Microscopy (SECM, elektrochemische Rastermikroskopie) sein^[3]. Dabei wird eine Ultramikroelektrode (typ. Durchmesser der elektroaktiven Fläche <25 µm) in geringem Abstand über der Substratoberfläche positioniert. Die Ortsauflösung der Positionierung liegt dabei im nm-Bereich. Die bisherigen Anwendungen des SECM liegen in der topographischen Abbildung einer Oberfläche, der Gewinnung von Informationen über die Leitfähigkeit und Elektroaktivität des Substrats sowie die gezielte ortsaufgelöste Polymermodifizierung von Elektrodenoberflächen^[3]. Neuere Entwicklungen zeigen die Anwendbarkeit bei der Untersuchung von schnellen Elektronentransfers zwischen zwei nichtmischbaren Flüssigkeiten^[4] und bei der Abbildung der biochemischen Aktivität von modifizierten Oberflächen^[5]. Die Kombination des SECM mit einer elektrochemischen Quarzmikrowaage

(EQCM, electrochemical quartz crystal microbalance) kann über Messungen von Konzentrationsänderungen von redoxaktiven Spezies Informationen über das Fließverhalten von Polymerfilmen geben^[6].

Mit der SECM könnten ortsaufgelöste chemische Reaktionen induziert werden, damit könnten viele Reaktionen auf einer kleinen Fläche nebeneinander ablaufen.

Ein Hauptanwendungsgebiet der kombinatorischen Chemie ist die Darstellung von neuen Medikamenten. Viele davon enthalten Heterocyclen als Bausteine^[7]. Gerade in diesem Bereich ist die Elektrolyse eine geeignete Methode um Ringschlußreaktionen zu induzieren^[8]. Möglich ist die elektrochemische Darstellung von einfachen Heterocyclen wie z.B. Furoxanen^[9] bis zu komplizierteren Systemen wie Cumaronderivaten^[10] oder s-Triazolo[4,3-a]pyridinderivaten^[11]. Wichtig im Hinblick auf die Optimierung einer elektrochemischen Synthese ist die Kenntnis des Reaktionsmechanismus. Die möglichen Wege, wie eine solche elektrochemisch initiierte Reaktion ablaufen kann, wird am folgenden Beispiel der Synthese von 1,3,5-trisubstituierten 1,2,4-Triazolen **1** (Abb.1.1) gezeigt. 1,2,4-Triazole werden zur Herstellung von Pharmazeutika, Pestiziden und Farbstoffen eingesetzt^[12]. Ein Beispiel ist Fluconazol **2**, ein Wirkstoff zur Behandlung von Pilzinfektionen^[12].

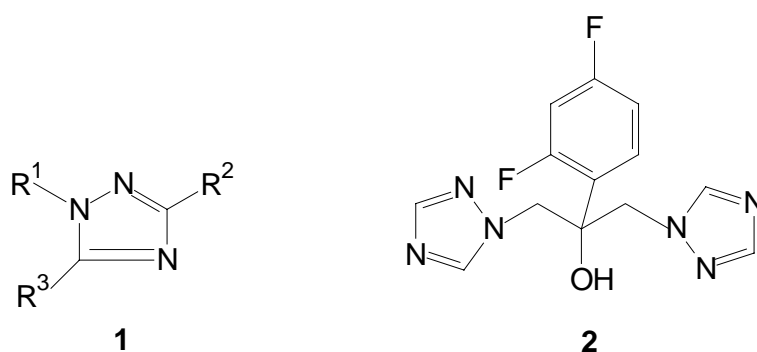
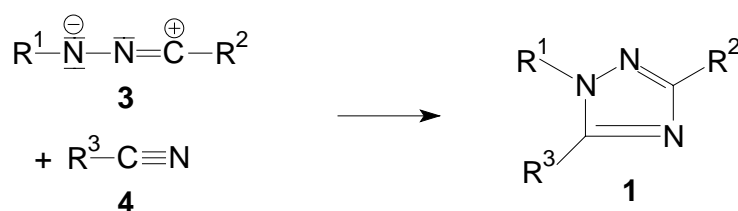


Abb. 1.1: Struktur von einem 1,3,5-substituierten 1,2,4-Triazol **1** und von Fluconazol **2**

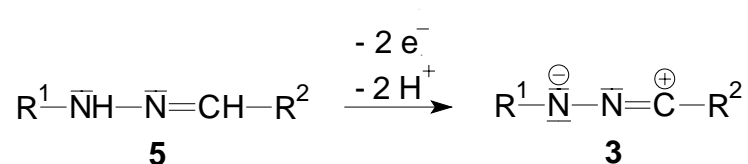
Eine Strategie zur Darstellung von 1,2,4-Triazolen **1** ist die 1,3-dipolare Cycloaddition aus Nitrilimininen **3** und Nitrilen **4** (Schema 1.1)^[13].



Schema 1.1: Darstellung von 1,2,4-Triazolen **1** aus Nitrilimininen **3** und Nitrilen **4**

Auf chemischem Weg dargestellte Nitrilimine (z.B. durch Thermolyse von 2,5-disubstituierten Tetrazolen^[14]) gehen in situ 1,3-dipolare Additionen mit Nitrilen ein, die zu 1,3,5-trisubstituierten 1,2,4-Triazolen führen. Befriedigende Ausbeuten konnten allerdings nur bei erhöhter Temperatur und einem hohen Überschuß an Nitril erzielt werden.

Nitrilimine sollten auch durch elektrochemische Oxidation von Hydrazonen **5** zugänglich sein (Schema 1.2)^[15].

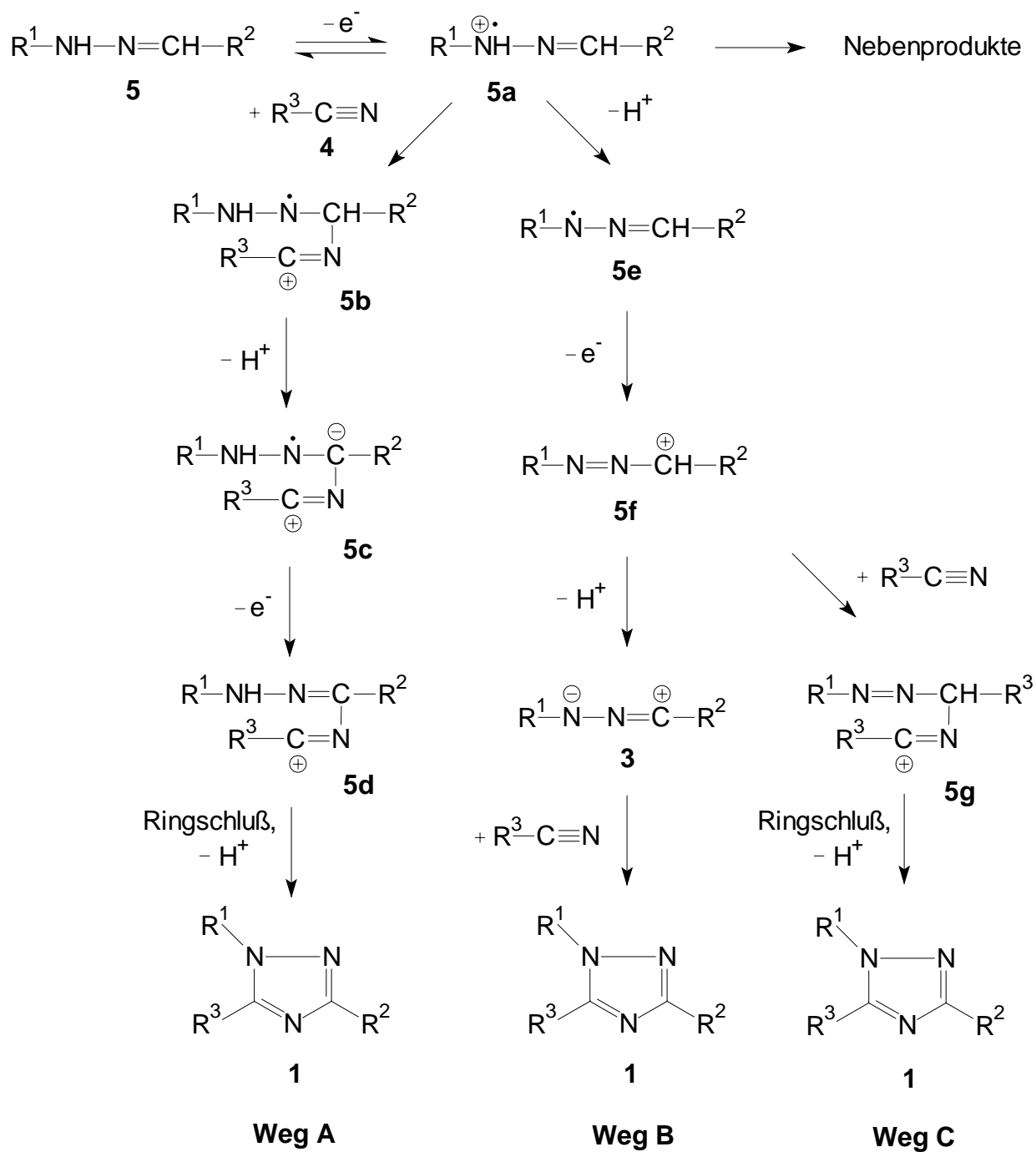


Schema 1.2: Elektrochemische Darstellung eines Nitrilimins **3** aus einem Hydrazon **5**

Ihre Bildung auf diesem Weg wurde allerdings bisher mit spektroskopischen Methoden nicht nachgewiesen. Ihr Auftreten wurde nur durch Abfangreaktionen mit C,C-Dipolarophilen wie Methacrylsäuremethylestern, Inden und Norbornen sowie mit C,N-Dipolarophilen wie z.B. Pyridin, Chinolin oder Imidazol postuliert^{[16],[17]}, wobei das Nitrilimin als 1,3-Dipol im Zuge einer 1,3-dipolarophilen Cycloaddition wirken sollte. Ein analoger Verlauf wurde auch bei einer Reaktion angenommen, in der ein 1,2,4-Triazol als Nebenprodukt bei der Oxidation von Benzyliden-2-pyridylhydrazon in Acetonitril auftrat^[11].

Ausgehend von den bisherigen Erkenntnissen über die anodische Oxidation von Hydrazonen sind drei Reaktionswege der elektrochemischen Umsetzung von Hydrazonen mit Nitrilen denkbar (Schema 1.3).

Beim Primärschritt der anodischen Oxidation sollte ein Radikalkation **5a** entstehen^{[11],[15],[18],[19],[20]}, welches auf verschiedene Weise reagieren könnte. Weg A beschreibt den nucleophilen Angriff eines Nitrilmoleküls **4** mit anschließender Deprotonierung (**5a-c**). Die nach außen hin neutrale Zwischenstufe **5c** könnte weiteroxidiert werden und durch Ringschluß und Deprotonierung das Triazol **1** bilden. Weg B führt über einen 2H,1e-Prozeß (**5a,e,f**) zum Nitrilimin **3** welches mit dem Nitril zu **1** reagieren könnte^[15]. Das im Verlauf dieses Prozesses auftretende Kation **5f** könnte vom Nitril nucleophil angegriffen werden^[8] (Weg C) und das Addukt **5g** analog zu Weg A eine Ringschlußreaktion mit folgender Deprotonierung eingehen.



Schema 1.3: Mögliche Reaktionswege für die elektrochemische Umsetzung von Hydrazone 5 mit Nitrilen 4 zu 1,2,4-Triazolen 1

2. Problemstellung

Bisher trat bei elektrochemischen Experimenten ein 1,2,4-Triazol **1** als unerwünschtes Nebenprodukt aus der Reaktion eines anodisch generierten Nitrilimins **3** mit dem als Solvens verwendetem Acetonitril auf. Ziel der vorliegenden Arbeit soll es sein, zu untersuchen, ob eine solche Reaktion elektrochemisch gezielt ausgelöst werden und das 1,2,4-Triazol **1** zum Hauptprodukt gemacht werden kann. Die Reaktionsbedingungen sollten im Hinblick auf den Aufbau von Verbindungsbibliotheken möglichst einfach gewählt werden (Durchführung bei Raumtemperatur, Verwendung von Dichlormethan als Lösungsmittel zu Vermeidung der Bildung des Acetonitril-Addukts).

Mit herkömmlichen Identifizierungsmethoden (Dünnschichtchromatographie, Massenspektrometrie) soll nachgewiesen werden, ob das gewünschte Produkt entstanden ist und ob Nebenreaktionen auftreten.

Es ist zu erwarten, daß elektronenschiebende Substituenten wie z.B. die Methoxygruppe im Verlauf der Reaktion auftretende Radikalkationen stabilisieren, während elektronenziehende Substituenten wie z.B. die Nitrogruppe destabilisierend wirken. Durch geeignete Wahl der Substituenten an den Edukten sollte eine Optimierung der Reaktion möglich sein. Es soll daher das Redoxverhalten einer Reihe verschiedenartig substituierter Phenylhydrazone mit elektroanalytischen Methoden untersucht und gegebenenfalls durch Simulationen genauer analysiert werden.

Wichtige Grundlage für die Steuerung einer Elektrosynthese ist die Kenntnis des vorliegenden Reaktionsmechanismus. Die möglichen Reaktionswege der elektrochemischen Umsetzung von Hydrazonen mit Nitrilen sind in der Einleitung beschrieben. Durch Wahl verschiedener Reaktionsbedingungen (Variation der Überschußkonzentration des Nitrils, Durchführung in neutralem und basischem Medium) soll untersucht werden, ob zwischen den Alternativen unterschieden und eventuell sogar einer der möglichen Mechanismen bewiesen werden kann.

Da die 1,3-dipolare Cycloaddition von Nitrilimininen mit Nitrilen nur mit aromatischen Nitrilen oder mit Acetonitrilderivaten, welche in α -Stellung mit elektronenanziehenden Etherfunktionen substituiert sind, in guter bis befriedigender Ausbeute verläuft^[13], sollte in dieser Arbeit das einfachste aromatische Nitril, Benzonitril C_6H_5-CN , verwendet werden. Zur Untersuchung der Einflüsse von elektronenschiebenden und elektronenziehenden Resten sollten verschiedene in para-Stellung substituierte Benzaldehydphenylhydrazone eingesetzt werden (Abb. 2.1, Tab. 2.1).

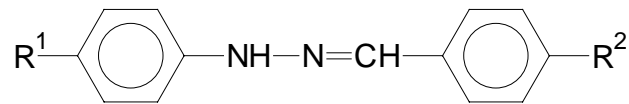


Abb. 2.1: Struktur von in *p*-Stellung substituierten Benzaldehydphenylhydrazonen

Tab. 2.1: Substituenten der untersuchten Benzaldehydphenylhydrazone

Verbindung	R ¹	R ²
6	H	H
7	NO ₂	H
8	CH ₃ O	H
9	H	CH ₃ O
10	CH ₃ O	CH ₃ O

Als elektroanalytische Methoden sollten die Cyclovoltammetrie (CV), die Chronocoulometrie (CC) und die „erschöpfende Elektrolyse“ („exhaustive electrolysis“) eingesetzt werden. Letztere sollte auch zur präparativen Darstellung der Produkte dienen.

3. Ergebnisse und Diskussion

3.1 Cyclovoltammetrie

3.1.1 Elektrochemie der Benzaldehydphenylhydrazone

Um einen ersten Überblick über das Redoxverhalten der ausgewählten Verbindungen zu geben, wurden Übersichtsmessungen aller Hydrazone **6-10** in einem möglichst ausgedehnten Potentialfenster durchgeführt. Abb. 3.1 zeigt ein solches Cyclovoltammogramm von Benzaldehydphenylhydrazon **6** in 0,1M TBAHFP/CH₂Cl₂ im Potentialbereich von -1726 mV bis +1274 mV*.

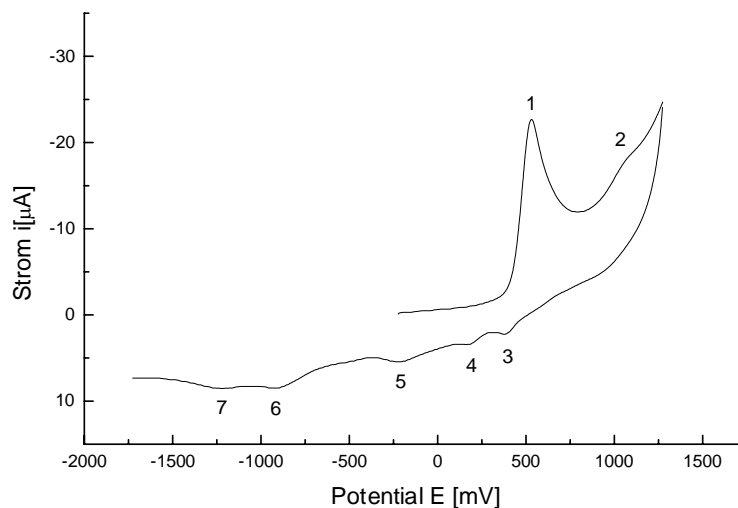


Abb. 3.1: Cyclovoltammogramm von Benzaldehydphenylhydrazon **6** ($v = 300 \text{ mV/s}$)

Zu Beginn des Experiments bei einem Potential von -226 mV fließt zunächst kein Strom, es findet bei diesem Potential kein Redoxvorgang statt. Das gemessene Ruhepotential von -224 mV bestätigt, daß das System bei diesem Wert im thermodynamischen Gleichgewicht vorliegt. Wird der Potentialscan zunächst in anodischer Richtung durchgeführt, tritt ein ausgeprägtes Signal (1) mit einem Peakpotential von ca. +530 mV auf, dabei findet eine Oxidation des Hydrazons statt. Ab etwa +750 mV steigt der Strom erneut stark an, wobei im

*Potentiale gegen Ag/Ag⁺ gemessen und auf das Standardredoxpaar Fc/Fc⁺ bezogen. Details siehe Kap. 5

Verlauf des Anstiegs ein zweites, allerdings sehr schwaches Oxidationssignal (2) zu erkennen ist. In der Literatur wird angenommen, daß in diesem „Peak“ ein protoniertes Hydrazonmolekül 6H^+ oxidiert wird^[8].

Nach Erreichen des Umschaltpotentials bei +1274 mV zeigen sich keine den Oxidationssignalen entsprechende „Rückpeaks“. Das erste kathodische Signal (3) hat ein Peakpotential von ca. +370 mV. Die Differenz zum primären Oxidationspeak (1) beträgt 160 mV und übersteigt damit den theoretischen Wert von 58 mV für ein reversibles System deutlich^[21].

Insgesamt sind in diesem Bereich des Voltammogramms fünf relativ schwach ausgeprägte Signale (3-7) zu beobachten, die auf Folgereaktionen der aus den Oxidationsprozessen entstandenen Produkte hindeuten.

Wird das Potentialfenster im anodischen Bereich erweitert, tritt ein weiterer Peak bei ca. +1300 bis +1400 mV auf (Abb. 3.2). Lameille et al. beobachteten ein entsprechendes Signal und führten es auf Adsorptionsphänomene zurück^[18].

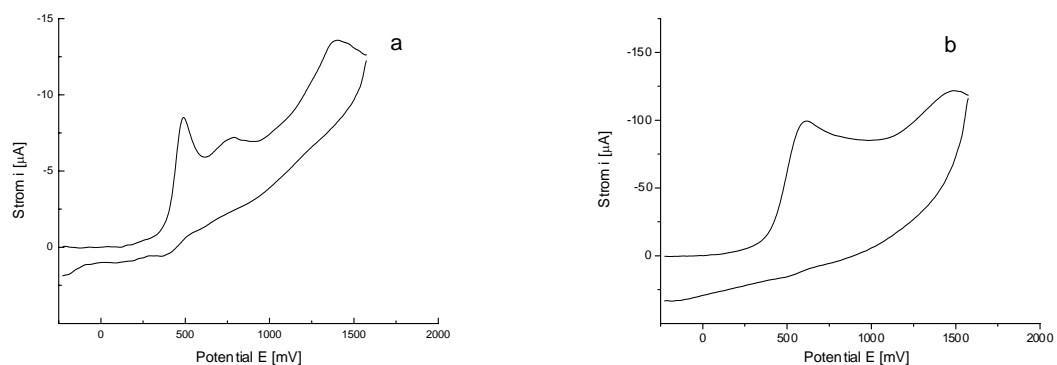


Abb. 3.2: CV von Benzaldehydphenylhydrazon **6**

Vorschubgeschwindigkeit v a) 50 mV/s b) 5000 mV/s

Bei Adsorptionen sollte der Peakstrom i_p proportional der Vorschubgeschwindigkeit v sein^[22]. Bei 100facher Erhöhung der Vorschubgeschwindigkeit kann aber nur ein ungefähr neunfach höherer Strom beobachtet werden. Dieses Signal kann daher nicht von Adsorptionserscheinungen stammen. Möglicherweise kommt es von Verunreinigungen im Lösungsmittel, da bei Grundstrommessungen zeitweise ein relativ starker Strom im anodischen Bereich ab ca. +1000 mV gemessen wurde.

Auffällig ist weiterhin das völlige Verschwinden des zweiten Oxidationssignals bei hohen Vorschubgeschwindigkeiten. Offenbar verläuft die Protonierung zu 6H^+ hier zu langsam, um im CV erfaßt zu werden.

Beim Benzaldehyd-4-nitrophenylhydrazon **7** tritt der primäre Oxidationspeak bei einem Potential von etwa +920 mV auf (Abb.3.3) und fällt damit mit dem starken Stromanstieg am Rand des Potentialfensters zusammen. Die relativ breite Form deutet auf eine Überlagerung mit dem Signal des protonierten Hydrazons hin, zumal kein weiterer dementsprechender Peak zu beobachten ist (Peak 2 ist wahrscheinlich wieder auf verunreinigtes Lösungsmittel zurückzuführen).

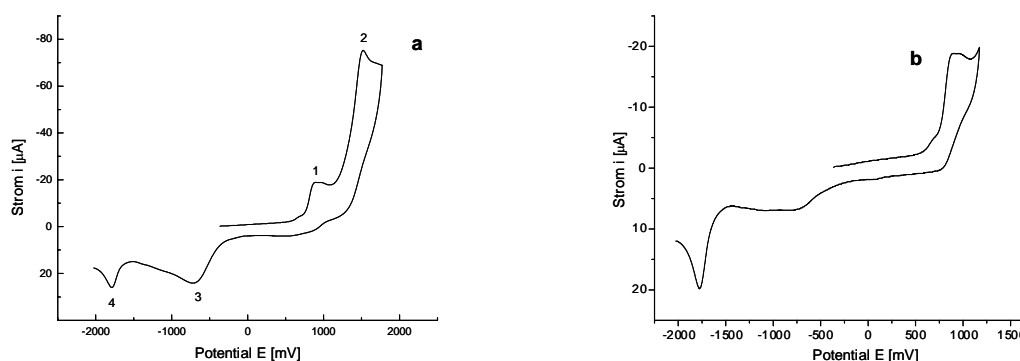


Abb. 3.3: CV von Benzaldehyd-4-nitrophenylhydrazon **7** ($v = 300 \text{ mV/s}$)

Potentialbereich a) $-2026 \text{ mV bis } +1774 \text{ mV}$ b) $-2026 \text{ mV bis } +1174 \text{ mV}$

Bei der Reduktion treten zwei ausgeprägte Signale (3,4) bei -700 und -1780 mV auf, welche möglicherweise von der zweistufigen Reduktion der Nitrogruppe stammen^[23]. Allerdings fließt bei Signal (3) ein deutlich geringerer Strom, wenn das Umschaltpotential kurz hinter dem Peakspitzenpotential der Primäroxidation angelegt wird. Dies deutet eher darauf hin, daß bei stark positiven Potentialen Produkte aus dem Solvens gebildet werden. Möglich ist, daß Peak (4) der ersten Stufe der Reduktion der Nitrogruppe entspricht und die 2. Stufe außerhalb des Potentialfensters liegt. In manchen Fällen ist auch die Dimerisierung der Radikalanionen von Nitroarenen möglich^[24].

Beim Benzaldehyd-4-methoxyphenylhydrazon **8** ist neben dem Oxidationspeak (1) bei etwa $+310 \text{ mV}$ wieder ein schwaches zweites Signal (2) des protonierten Hydrazons bei ungefähr $+830 \text{ mV}$ zu erkennen (Abb. 3.4). Der erste Reduktionspeak erscheint bei ca. $+210 \text{ mV}$. Aus der Übersichtsmessung ist nicht zu entscheiden, ob dies der „Rückpeak“ der Primäroxidation ist (Die Differenz der Peakpotentiale beträgt 100 mV). Die weiteren Signale (4) und (5) sind relativ schwach.

Anisaldehydphenylhydrazon **9** zeigt neben dem primären Oxidationspeak (1) bei ca. +420 mV im Gegensatz zu den bisher betrachteten Verbindungen ein ausgeprägtes Signal (2) bei ungefähr +1000 mV (Abb. 3.5). Die Protonierung läuft hier offenbar deutlich schneller ab. Ein Rückpeak der Primäroxidation ist in Abb. 3.5 nicht zu erkennen, während drei Reduktionssignale (3-5) im anodischen Bereich auftreten.

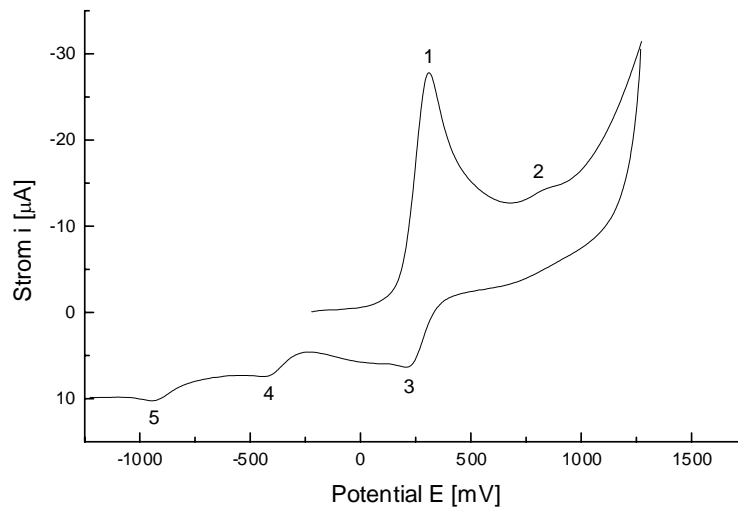


Abb. 3.4: CV von Benzaldehyd-4-methoxyphenylhydrazon **8** ($v = 300 \text{ mV/s}$)

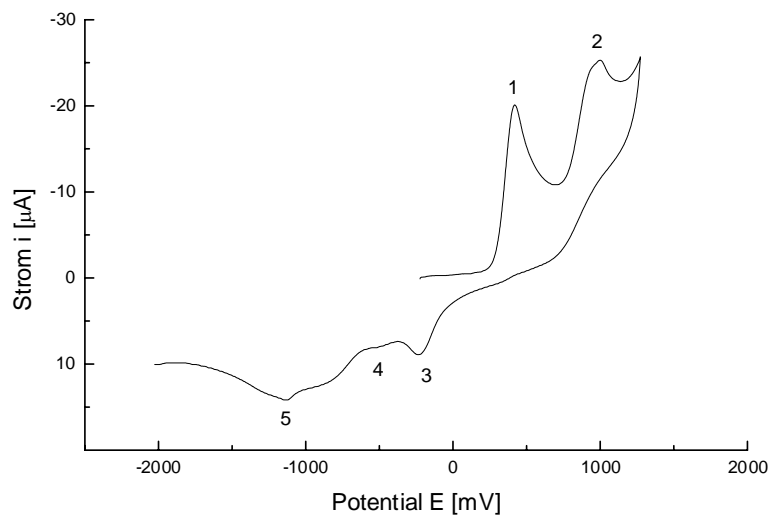


Abb. 3.5: Cyclovoltammogramm von Anisaldehydphenylhydrazon **9** ($v = 300 \text{ mV/s}$)

Bei Verbindung **10**, Anisaldehyd-4-methoxyphenylhydrazon werden die beiden Oxidationspeaks bei etwa +220 mV (Peak 1) und +750 mV (Peak 2) beobachtet (Abb. 3.6). Peak (2) zeigt eine vergleichsweise schwache Intensität gegenüber dem entsprechenden Signal von Anisaldehydphenylhydrazon **9**.

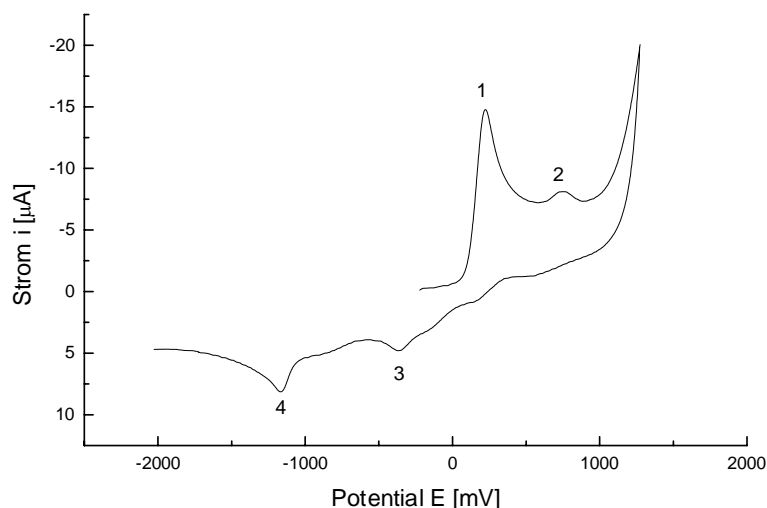


Abb. 3.6: Cyclovoltammogramm von Anisaldehyd-4-methoxyphenylhydrazon **10**

Im anodischen Segment sind zwei mehr oder weniger ausgeprägte Oxidationspeaks (1,2) zu erkennen.

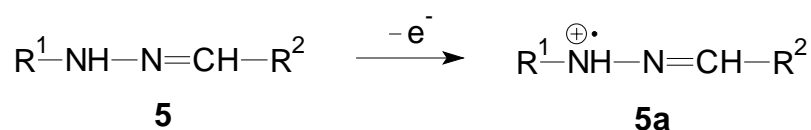
Tabelle 3.1 liefert einen Überblick über die Peakpotentiale des primären Oxidationspeaks.

Tabelle 3.1: Peakpotentiale der gemessenen Verbindungen bei $v = 300 \text{ mV/s}$

Verbindung	E_p^{ox} [mV]
6 $R^1, R^2 = \text{H}$	530
7 $R^1 = \text{NO}_2$ $R^2 = \text{H}$	920
8 $R^1 = \text{CH}_3\text{O}$ $R^2 = \text{H}$	310
9 $R^1 = \text{H}$ $R^2 = \text{CH}_3\text{O}$	420
10 $R^1, R^2 = \text{CH}_3\text{O}$	220

Aus diesen Übersichtsmessungen lassen sich qualitative Schlüsse über den Einfluß der Substituenten ziehen. Elektronenziehende Gruppen erniedrigen die Elektronendichte an der Hydrazongruppe, was eine Oxidation erschwert. Verbindung **7** zeigt entsprechend auch ein um fast 400 mV höheres Peakpotential als das unsubstituierte Benzaldehydphenylhydrazon.

Bei elektronenschiebenden Substituenten zeigt sich wie erwartet ein niedrigeres Peakpotential, jedoch ist der Substituenteneffekt bei der Methoxygruppe deutlich geringer als bei der Nitrogruppe. Dies ist im Einklang mit den Absolutwerten der Hammettschen σ -Substituentenkonstanten^[25]. Interessant ist der Vergleich zwischen den Verbindungen **8** und **9**. Die Substitution der Phenylhydrazingruppe bewirkt eine um über 100 mV stärkere Verschiebung des Peakpotentials zu weniger positiven Werten als die Substitution der Benzaldehydgruppe. Dies deckt sich mit den Ergebnissen von Jugelt und Grubert, die bei Messungen an der rotierenden Pt-Scheibenelektrode in 0,1 M (C₂H₅)₄NClO₄/Acetonitril an verschiedenartig substituierten Benzaldehydphenylhydrazonen die Substituenteneinflüsse auf die anodischen Halbstufenpotentiale der Oxidation ermittelten. Dabei wurde festgestellt, daß die Substituenteneffekte des N-Phenylrestes auf das elektroaktive Zentrum stärker übertragen werden als die des C-Phenylrestes. Jugelt und Grubert folgerten daraus, daß der Elektronentransfer des primären, potentialbestimmenden Oxidationsschritts an der NH-Gruppe unter Bildung eines Radikalkations erfolgt^[15] (Schema 3.1).



Schema 3.1: Potentialbestimmender, primärer Schritt der Oxidation von Hydrazonen

Sie konnten bis zu einer Vorschubgeschwindigkeit von 500 mV/s keinen kathodischen Rückpeak feststellen und nahmen daher an, daß der Prozeß irreversibel ist. Eine ausführlichere Analyse folgt in Kapitel 3.1.2 dieser Arbeit.

Wird das zweite Oxidationssignal, welches auf ein protoniertes Hydrazonmolekül zurückgeführt wird, betrachtet, fällt auf, daß die Intensität bei langsamer Vorschubgeschwindigkeit höher ist, während es bei hohen Vorschubgeschwindigkeiten völlig verschwindet (vgl. Abb. 3.2). Vergleicht man die verschiedenen Hydrazone bei gleichem v , so sind die Signale bei den am C-Phenylrest methoxysubstituierten Verbindungen (**9**, **10**) am deutlichsten ausgeprägt. Elektronenschiebende Reste an der Benzaldehydgruppe begünstigen offensichtlich die Protonierung. Aus den vorliegenden Experimenten ist jedoch nicht zu entscheiden, ob die Basizität des Hydrazons oder die Geschwindigkeit der Deprotonierung des Radikalkations die größere Rolle spielt. Die Bildung des protonierten Hydrazons hängt vermutlich von beiden Prozessen ab.

Bei allen Verbindungen haben die Reduktionspeaks eine vergleichsweise schwache Intensität. Da einerseits ihre Anzahl größer ist und andererseits nahezu keiner von ihnen einem Oxidationssignal zugeordnet werden kann, müssen Produkte aus den oxidierten Hydrazonmolekülen entstanden sein. Lameille et al. gelang es nach der Elektrolyse von Benzaldehydphenylhydrazon in Acetonitril/LiClO₄ zwei Produkte zu isolieren, von denen eines als Diphenyl-2,3-dibenzaltetrazen-1,4 **11** identifiziert werden konnte^[18] (Abb.3.7). Dies entspricht einer Dimerisierungsreaktion und Deprotonierung der entstandenen Radikale. Die Charakterisierung des zweiten Produkts gelang nicht, aber es wurde vermutet, daß es ein Oxidationsprodukt des Tetrazens ist. Bei Durchführung im basischen Medium konnten drei weitere Dimere charakterisiert werden (Abb. 3.7): Benzildi(phenylhydrazon) **12**, Diphenylazo-1,2-diphenyl-1,2-ethan **13** und Phenylhydrazono-1-triphenyl-1,2,4-diazo-2,3-buten-3 **14**.

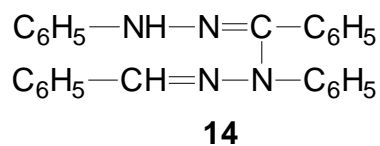
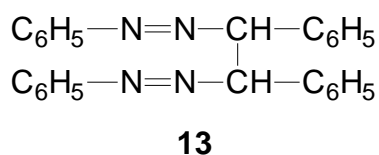
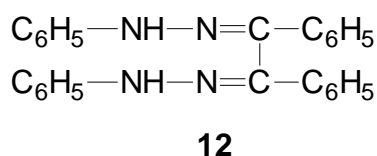
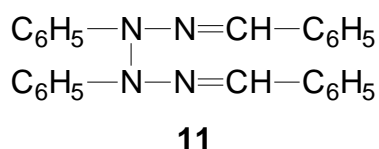


Abb. 3.7: Dimere aus den Elektrolysen von Benzaldehydphenylhydrazon **6** nach Lit.^[18]

Die Dimere **11** und **14** wurden auch bei der Luftoxidation von Benzaldehydphenylhydrazon **6** in Chloroform nachgewiesen^[26].

Aufgrund diesen vielfältigen Dimerisierungsmöglichkeiten ist davon auszugehen, daß solche Produkte für die Reduktionssignale verantwortlich sind. Daß die unsubstituierte Verbindung **6** die meisten Reduktionspeaks zeigt, ist möglicherweise auf sterische Gründe zurückzuführen. Eine weitere Aussage kann im Rahmen der vorliegenden Messungen nicht getroffen werden.

Um weiterführende Aufschlüsse über das Redoxverhalten der Hydrazone sowie insbesondere über die Reaktion mit Benzonitril zu erhalten, wurde bei dieser Arbeit das Anisaldehydphenylhydrazon **9** herausgegriffen und weiteren Experimenten unterzogen.

3.1.2 Cyclovoltammetrie von Anisaldehydphenylhydrazon in CH_2Cl_2 ohne Zusätze

Um nähere Informationen über die Primäroxidation des Hydrazons **9** zu erhalten, wurden Cyclovoltammetriemessungen in einem Potentialfenster von +174 mV bis +574 mV durchgeführt. Um die Reversibilität der Elektronenübertragung zu definieren, wurde die Spannungsvorschubgeschwindigkeit von 50 mV/s bis 50000 mV/s, und damit die Zeitskala über drei Zehnerpotenzen variiert. Abb. 3.8 und Tabelle 3.2 zeigen Ergebnisse ausgewählter Messungen aus einer Meßreihe von zehn Konzentrationen.

Bei niedrigen Vorschubgeschwindigkeiten bis zu 200 mV/s ist nur der Oxidationspeak von **9** zu erkennen. Ab 500 mV/s beginnt sich auch ein Reduktionspeak auszubilden, wobei die Intensität des Reduktionsstromes relativ zum Oxidationsstrom immer stärker zunimmt. Ab etwa 10000 mV/s sind die Intensitäten qualitativ gleich. Die „Zacken“ am Rand des Fensters bei der Messung mit 50000 mV/s sind auf Oszillationen, bedingt durch die iR -Kompensation, zurückzuführen^[27]. Das Problem des „ iR -drop“ macht sich besonders bei hohen Vorschubgeschwindigkeiten durch Erhöhung der Peakpotentialdifferenz ΔE_p und Erniedrigung der Peakströme i_p bemerkbar. Das gesamte Cyclovoltammogramm wird dadurch verzerrt, was eine quantitative Auswertung schwierig gestaltet. Durch elektronische Schaltungen läßt sich dieser Fehler zwar weitgehend kompensieren, aber es müssen dadurch unter Umständen Oszillationen in Kauf genommen werden, die sich auch durch Grundstromsubtraktion und Glättung der Kurve nicht vollständig eliminieren lassen.

Bereits qualitativ geht aus den Kurven hervor, daß der Oxidationsprozeß chemisch nicht völlig irreversibel ist, da bei mittleren bis hohen Vorschubgeschwindigkeiten das primär gebildete Oxidationsprodukt wieder reduziert werden kann. Dies widerlegt die Aussage von Jugelt und Grubert^[15], die annahmen, daß dieser Prozeß chemisch irreversibel sei. Bei niedrigem v wird das Radikalkation dem System durch eine Reaktion entzogen und steht für eine Reduktion nicht mehr zur Verfügung. Möglicherweise handelt es sich um eine Dimerisierung^[17].

Aus dieser qualitativen Betrachtung kann eine EC_{2i} -Reaktion postuliert werden^[28] (Schema 3.2). Das Symbol C_{2i} steht für eine homogene, irreversible chemische Dimerisierung zweier Moleküle. Der Elektronentransfer E wird dabei zunächst bezüglich seiner Kinetik nicht näher spezifiziert.

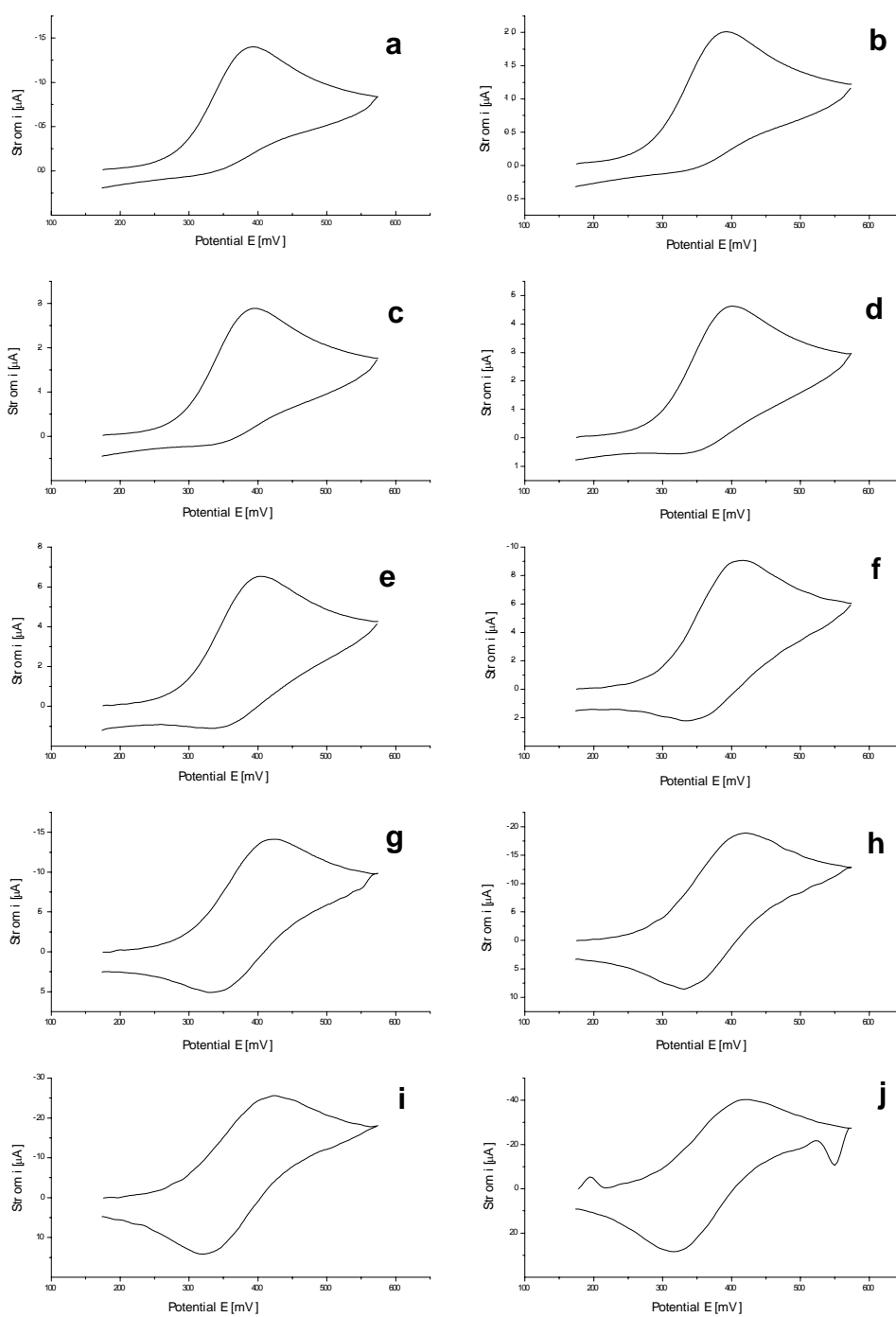
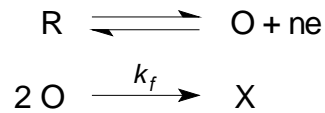


Abb. 3.8: Cyclovoltammogramme von Anisaldehydphenylhydrazon **9** ($c = 1,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l}$)
Vorschubgeschwindigkeiten v (mV/s): a) 50 b) 100 c) 200 d) 500 e) 1000
f) 2000 g) 5000 h) 10000 i) 20000 j) 50000

Tab. 3.2: Quantitative Auswertung der Cyclovoltammogramme von Anisaldehydphenylhydrazon **9** bei zwei beispielhaft ausgewählten Konzentrationen.

$c(\mathbf{9})$ [mol/l]	ν [mV/s]	E_p^{ox} [mV]	E_p^{red} [mV]	ΔE_p [mV]	E^0 [mV]	$i_p^{\text{red}}/i_p^{\text{ox}}$	$i_p^{\text{ox}}/((\nu^{1/2}) \cdot c)$ [$10^{-2} \text{ A} \cdot \text{s}^{1/2} \cdot \text{l} / (\text{mV}^{1/2} \cdot \text{mol})$]
$1,0 \cdot 10^{-4}$	50	393	-	-	-	-	1,96
	100	392	-	-	-	-	1,99
	200	395	-	-	-	-	2,02
	500	401	321	80	361	0,518	2,05
	1000	404	333	71	368,5	0,573	2,05
	2000	417	334	83	375,5	0,656	2,00
	5000	424	331	93	377,5	0,785	1,98
	10000	420	331	89	375,5	0,867	1,87
	20000	424	320	104	372	0,983	1,79
	50000	422	318	104	370	1,121	1,79
	Mittelwert				371 ± 6		$1,95 \pm 0,10$
$4,9 \cdot 10^{-4}$	50	386	-	-	-	-	1,98
	100	389	-	-	-	-	1,97
	200	396	-	-	-	-	1,95
	500	408	-	-	-	-	1,95
	1000	417	331	86	374	0,453	1,94
	2000	425	332	93	378,5	0,523	1,91
	5000	440	335	105	387,5	0,663	1,89
	10000	441	339	102	390	0,769	1,82
	20000	444	336	108	390	0,885	1,74
	50000	450	338	112	394	1,027	1,61
	Mittelwert				386 ± 8		$1,87 \pm 0,12$



Schema 3.2: EC_{2i} -Mechanismus

R bezeichnet dabei die reduzierte Form, im vorliegenden Fall **9**, O die oxidierte Form, n die Zahl der übergehenden Elektronen, k_f die Geschwindigkeitskonstante der Folgereaktion und X das Produkt der Folgereaktion.

Um genauere Erkenntnisse über den vorliegenden Prozeß zu erhalten, wurden die Cyclovoltammogramme aller gemessenen Konzentrationen quantitativ ausgewertet.

Zunächst wurde das Formalpotential E^0 aus den Oxidationspeaks E_p^{ox} und den Reduktionspeaks E_p^{red} berechnet. Hierbei konnten allerdings nur jene Vorschubgeschwindigkeiten berücksichtigt werden, bei denen ein Rückpeak zu beobachten war. Der berechnete Gesamtmittelwert von E^0 beträgt 374 ± 7 mV (Tab. 3.3).

Tab. 3.3: Mittelwerte von E^0 aus den Messungen von **9** bei zehn Konzentrationen

c [10^{-4} mol/l]	0,6	1,0	1,5	1,9	3,1	4,5	4,9	5,0	5,8	7,0	Mittelwert
$\overline{E^0}$ [mV]	364	371	369	367	376	376	382	374	377	387	374 ± 7

Die Auftragung von E_p^{ox} gegen $\log v$ zeigt, daß die Kurven bis etwa 5 V/s annähernd linear verlaufen und dann zu kleineren Steigungen „abbiegen“ (Abb. 3.9). Dies läßt vermuten, daß bei schneller Zeitskala keine Verschiebung mehr von E_p^{ox} mit v auftritt und die Folgereaktion verschwindet. Die Ermittlung der Steigung von E_p^{ox} gegen $\log v$ über eine Regressionsgerade durch die Meßpunkte von $v = 50$ mV/s bis 5000 mV/s bei allen gemessenen Konzentrationen von **9** (außer $c = 0,6 \cdot 10^{-4}$ mol/l, da dort eine zu große Streuung der Meßpunkte auftritt) sollte weitere Aufschlüsse über die chemische Reversibilität des Prozesses liefern (Tab. 3.4 und 3.5).

Für ein chemisch total irreversibles System mit Folgereaktion 1. Ordnung wird eine Verschiebung von E_p^{ox} um 30 mV pro Verzehnfachung der Vorschubgeschwindigkeit gefordert, während der Wert bei einer Dimerisierung nur 20 mV beträgt^[29]. Die Steigungen der Regressionsgeraden zeigen, daß bei kleineren Konzentrationen der Wert von 20 mV

nahezu erreicht wird, was das Vorliegen des EC₂₁-Mechanismus bestätigt. Bei höheren Konzentrationen werden die Steigungen größer, dies kann durch den Einfluß des *iR*-drop bzw. der Quasireversibilität (vgl. S. 20) erklärt werden.

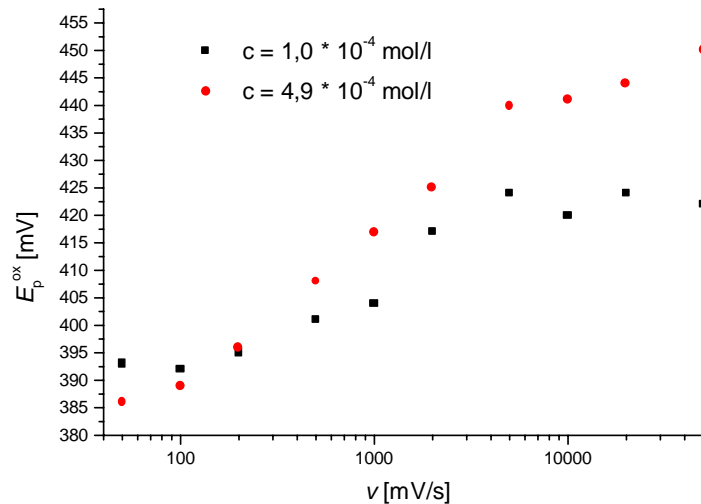


Abb. 3.9: Auftragung von E_p^{ox} für die Oxidation von **9** gegen v bei zwei ausgewählten Konzentrationen

Tab. 3.4: Peakpotentiale E_p^{ox} für die Oxidation von **9** bei verschiedenem v und c

v [mV/s] →										
$c(\mathbf{9})$ [10^{-4} mol/l] ↓	50	100	200	500	1000	2000	5000	10000	20000	50000
0,6	392	390	391	396	392	395	407	405	406	414
1,0	393	392	395	401	404	417	424	420	424	422
1,5	391	391	395	402	403	409	415	413	410	410
1,9	383	382	386	393	396	407	418	422	428	446
3,1	388	391	394	402	409	415	425	424	424	430
4,5	386	388	393	405	410	418	432	435	438	442
4,9	386	389	396	408	417	425	440	441	444	450
5,0	377	379	385	397	401	418	439	430	440	482
5,8	383	385	393	405	412	421	439	443	448	454
7,0	380	391	395	409	417	429	449	455	460	462

Tab. 3.5: Steigungen der Regressionsgeraden von E_p^{ox} für die Oxidation von **9** gegen $\log v$ ($v = 50 \text{ mV/s}$ bis 5000 mV/s) bei verschiedenen Konzentrationen

$c(\mathbf{9}) [10^{-4} \text{ mol/l}]$	1,0	1,5	1,9	3,1	4,5	4,9	5,0	5,8	7,0
$\Delta E_p^{ox}/\Delta \log v [\text{mV}]$	16,4	12,5	17,8	18,7	23,2	27,5	30,3	28,0	32,9

Die Betrachtung der Peakstromverhältnisse i_p^{red}/i_p^{ox} zeigt, daß bei erst sehr hohen Vorschubgeschwindigkeiten der Wert für alle c gegen 1 geht. Dieser Grenzwert entspricht vollständiger chemischer Reversibilität^[30] (Tab. 3.6). Bei Vorschubgeschwindigkeiten bis zu 10 V/s zeigt sich dagegen eine Konzentrationsabhängigkeit. Der niedrigere Wert von i_p^{red}/i_p^{ox} bei höheren Konzentrationen deutet auf den schnelleren Ablauf der Folgereaktion hin. Dies bestätigt das Vorliegen einer Reaktion 2. Ordnung.

Es ist schwierig, den kathodischen Scan auszuwerten, wenn das Verhältnis i_p^{red}/i_p^{ox} unter ca. 0,415 sinkt^[31]. Daher wurden die Rückpeaks nur bei Werten oberhalb dieser „Grenze“ berücksichtigt.

Tab. 3.6: Peakstromverhältnisse i_p^{red}/i_p^{ox} der Cyclovoltammogramme von **9** bei verschiedenem v und c

$v [\text{mV/s}] \rightarrow$										
$c(\mathbf{9}) [10^{-4} \text{ mol/l}] \downarrow$	50	100	200	500	1000	2000	5000	10000	20000	50000
0,6	-	-	-	0,609	0,647	0,715	0,759	0,844	0,851	0,818
1,0	-	-	-	0,518	0,573	0,656	0,785	0,867	0,983	1,121
1,5	-	-	-	0,456	0,504	0,574	0,696	0,764	0,897	1,052
1,9	-	-	-	0,425	0,469	0,538	0,673	0,774	0,897	1,052
3,1	-	-	-	-	0,465	0,528	0,642	0,736	0,838	1,002
4,5	-	-	-	-	0,437	0,492	0,593	0,686	0,790	0,948
4,9	-	-	-	-	0,453	0,523	0,663	0,769	0,885	1,027
5,0	-	-	-	-	-	0,447	0,552	0,645	0,760	0,934
5,8	-	-	-	-	0,425	0,474	0,576	0,663	0,772	0,931
7,0	-	-	-	-	0,422	0,475	0,586	0,678	0,800	0,955

Alle diese Ergebnisse legen das Vorliegen einer Dimerisierung des Oxidationsprodukts nahe. Auch wenn die Werte bei höheren Konzentrationen eher auf eine Folgereaktion 1. Ordnung schließen lassen, zeigen die Messungen bei niedrigeren Konzentrationen, daß ein EC_{2i}-Mechanismus vorliegen muß.

Um genauere Aufschlüsse über den eigentlichen Oxidationsprozeß zu erhalten, müssen die Peakpotentialdifferenzen ΔE_p und die Peakstromfunktionen $i_p^{ox}/(v^{1/2} \cdot c)$ betrachtet werden.

Bei einem elektrochemisch reversiblen Vorgang (diffusionskontrollierter Elektronentransfer) beträgt die Peakpotentialdifferenz ΔE_p 58 mV. Die Werte für ΔE_p sind im hier betrachteten System bei hohen Vorschubgeschwindigkeiten jedoch viel größer. Dies kann einerseits auf das Vorliegen eines quasireversiblen Systems hindeuten, bei dem der Elektronendurchtritt über die Phasengrenze Elektrode/Lösung kinetisch gehemmt ist^[32]. Andererseits kann der „iR-drop“ denselben Effekt hervorrufen. Eine Unterscheidung ist dadurch möglich, daß bei der Quasireversibilität die Peakpotentialdifferenz unabhängig von der Konzentration sein muß^[33]. Tab. 3.7 zeigt die Peakpotentialdifferenzen bei insgesamt 10 Konzentrationen. Es wird nur die Vorschubgeschwindigkeit von 50000 mV/s betrachtet, da hier die Peakstromverhältnisse nahezu 1 betragen und daher chemische Reversibilität angenommen werden kann. Zudem sollten hier die Effekte am größten sein.

Tabelle 3.7: Peakpotentialdifferenzen ΔE_p bei zehn Konzentrationen ($v = 50000$ mV/s)

c [10^{-4} mol/l]	0,6	1,0	1,5	1,9	3,1	4,5	4,9	5,0	5,8	7,0	Mittelwert
ΔE_p [mV]	116	104	88	154	100	100	112	180	112	116	118 ± 28

Abgesehen von wenigen „Ausreißern“, die vermutlich auf fehlerhafter iR-Kompensation basieren, sind die Peakpotentialdifferenzen im wesentlichen konstant. Damit kann davon ausgegangen werden, daß der Elektronentransfer bei schneller Zeitskala quasireversibel ist. Das Abfallen der Peakstromfunktion $i_p^{ox}/(v^{1/2} \cdot c)$ mit steigendem v zeigt ebenfalls die kinetische Hemmung des Elektronendurchtritts (Tab. 3.2). Eine Konzentrationsabhängigkeit ist dabei ebenfalls nicht zu erkennen (Tab. 3.8).

Tab. 3.8 Mittelwerte der Peakstromfunktion $i_p^{ox}/(\nu^{1/2} \cdot c)$ über die gemessenen Vorschubgeschwindigkeiten aus den Messungen von **9** bei zehn Konzentrationen

c [10^{-4} mol/l]	0,6	1,0	1,5	1,9	3,0	4,5	4,9	5,0	5,8	7,0	Mittelwert
$\overline{i_p^{ox}/(\sqrt{\nu} \cdot c)}$ [10^{-2} A·s $^{1/2}$ ·l/ (mV $^{1/2}$ ·mol)]	2,01	1,95	2,06	2,05	1,98	2,00	1,88	2,13	2,02	1,98	2,01 ± 0,07

Noch nicht geklärt ist die Zahl der Elektronen, die bei der Oxidation von **9** übergehen. Allenfalls kann aus der Abnahme von ΔE_p mit sinkendem ν in den Bereich des für einen elektrochemisch reversiblen Einelektronentransfer geforderten Wertes von 58 mV auf den Übergang eines Elektrons geschlossen werden. Wie sich aus Elektrolyseexperimenten mit Coulometrie herausstellen wird (s. Kap. 3.3), liegt bei der Primäroxidation tatsächlich ein Einelektronenübergang vor.

Für den Diffusionskoeffizienten D wurde ein Gesamtmittelwert von $1,33 \pm 0,09 \cdot 10^{-5}$ cm 2 /s ermittelt.

Aus den durchgeführten Experimenten geht hervor, daß die Oxidation von Anisaldehyd-phenylhydrazon nicht vollständig reversibel ist, sondern eine Folgereaktion stattfinden muß. Dabei wird ein EC $_{2i}$ -Mechanismus vermutet. Durch Simulation der Cyclovoltammogramme soll diese Hypothese bestätigt werden^[34].

Es wurden ein elektrochemisch quasireversibler Ladungstransfer mit anschließender Folgereaktion 1. oder 2. Ordnung der entstandenen Zwischenstufe bei drei verschiedenen Konzentrationen simuliert (Abb. 3.10 bis 3.15).

Bei allen Konzentrationen konnte eine bessere Anpassung der Simulationen an die Meßkurven bei Verwendung des EC $_{2i}$ -Mechanismus erzielt werden. Insbesondere bei niedrigen Vorschubgeschwindigkeiten zeigt sich bei der qualitativen Betrachtung der Peakpotentiale E_p^{ox} und der Form des Rückpeaks eine schlechtere Übereinstimmung bei der Annahme einer Folgereaktion 1. Ordnung. Dies gilt insbesondere bei kleinem c im mittleren Geschwindigkeitsbereich ($500 \leq \nu \leq 2000$ mV/s). Bei sehr hohen Vorschubgeschwindigkeiten ist der Unterschied zwischen den Simulationen und den Meßkurven relativ groß, dies ist möglicherweise auf Verzerrungen durch den iR -drop zurückzuführen.

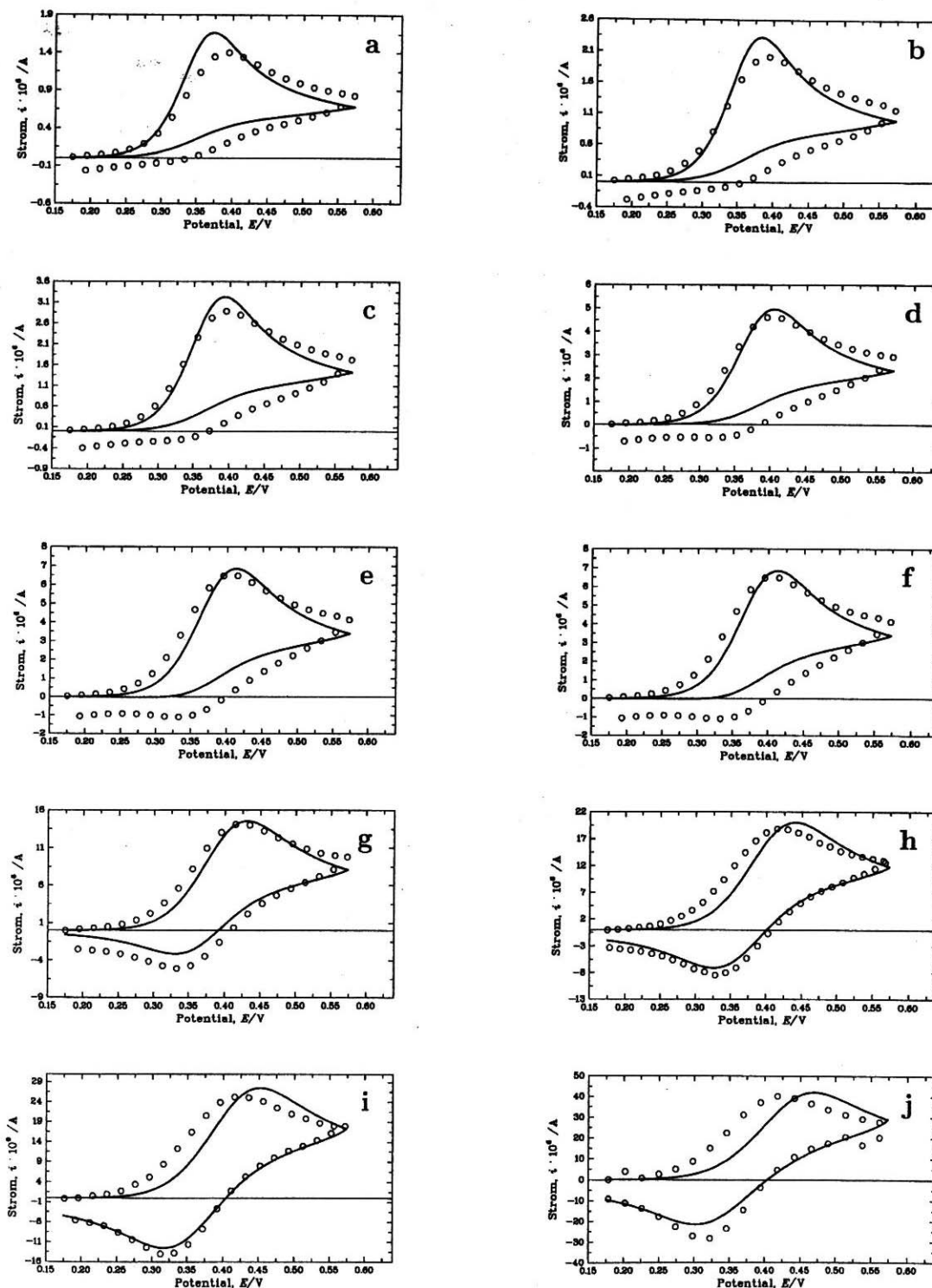


Abb. 3.10: Experimentelle und simulierte Cyclovoltammogramme von Anisaldehydphenylhydrazon **9** ($c = 1.0 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l}$)

Linien: Simulation einer Folgereaktion 1. Ordnung; Symbole: Experiment

Vorschubgeschwindigkeiten v (mV/s): a) 50; b) 100; c) 200; d) 500; e) 1000; f) 2000; g) 5000; h) 10000; i) 20000; j) 50000

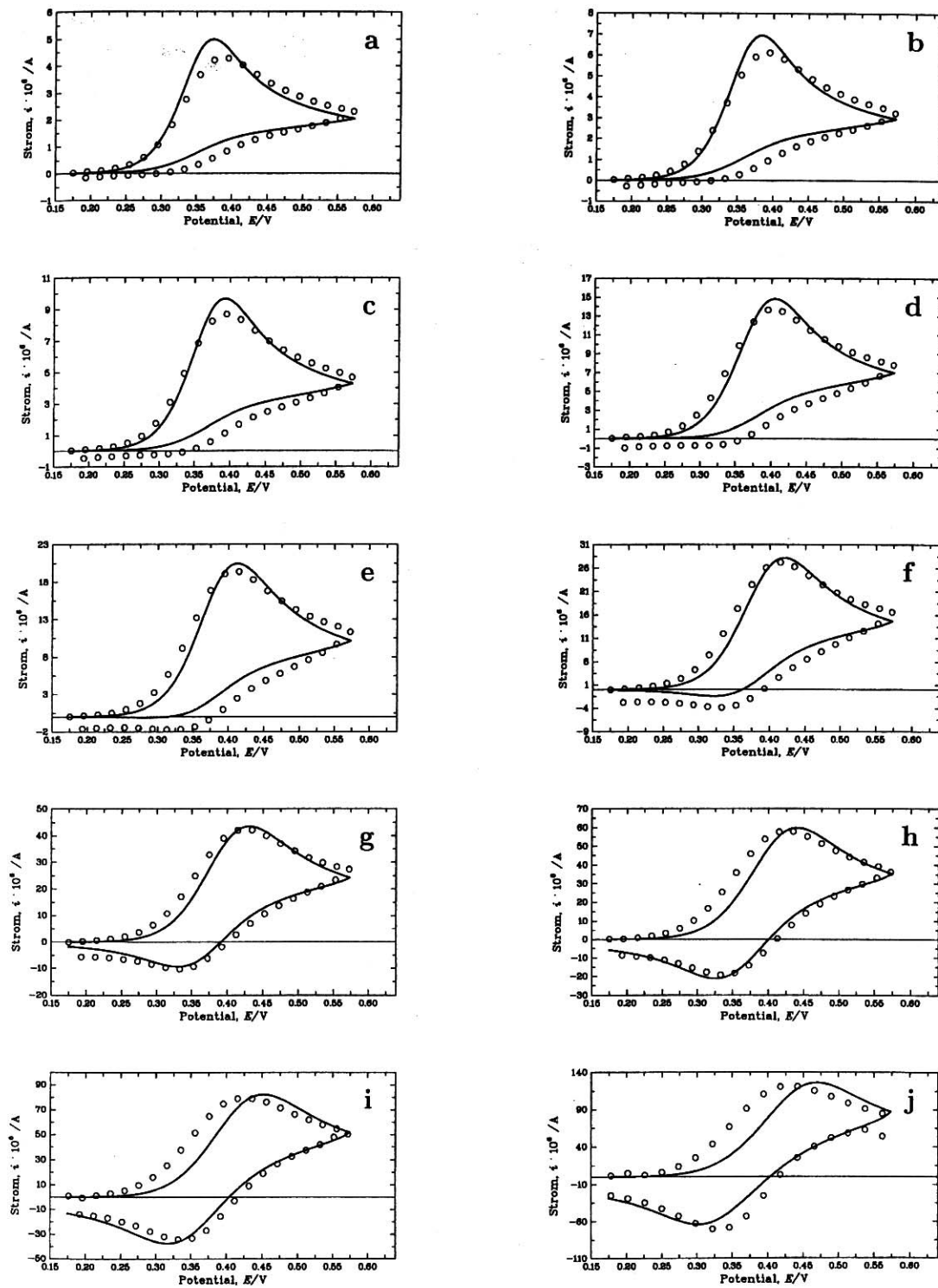


Abb. 3.11: Experimentelle und simulierte Cyclovoltammogramme von Anisaldehydphenylhydrazon **6** ($c = 3.1 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l}$)

Linien: Simulation einer Folgereaktion 1. Ordnung; Symbole: Experiment

Vorschubgeschwindigkeiten v (mV/s): a) 50; b) 100; c) 200; d) 500; e) 1000; f) 2000; g) 5000; h) 10000; i) 20000; j) 50000

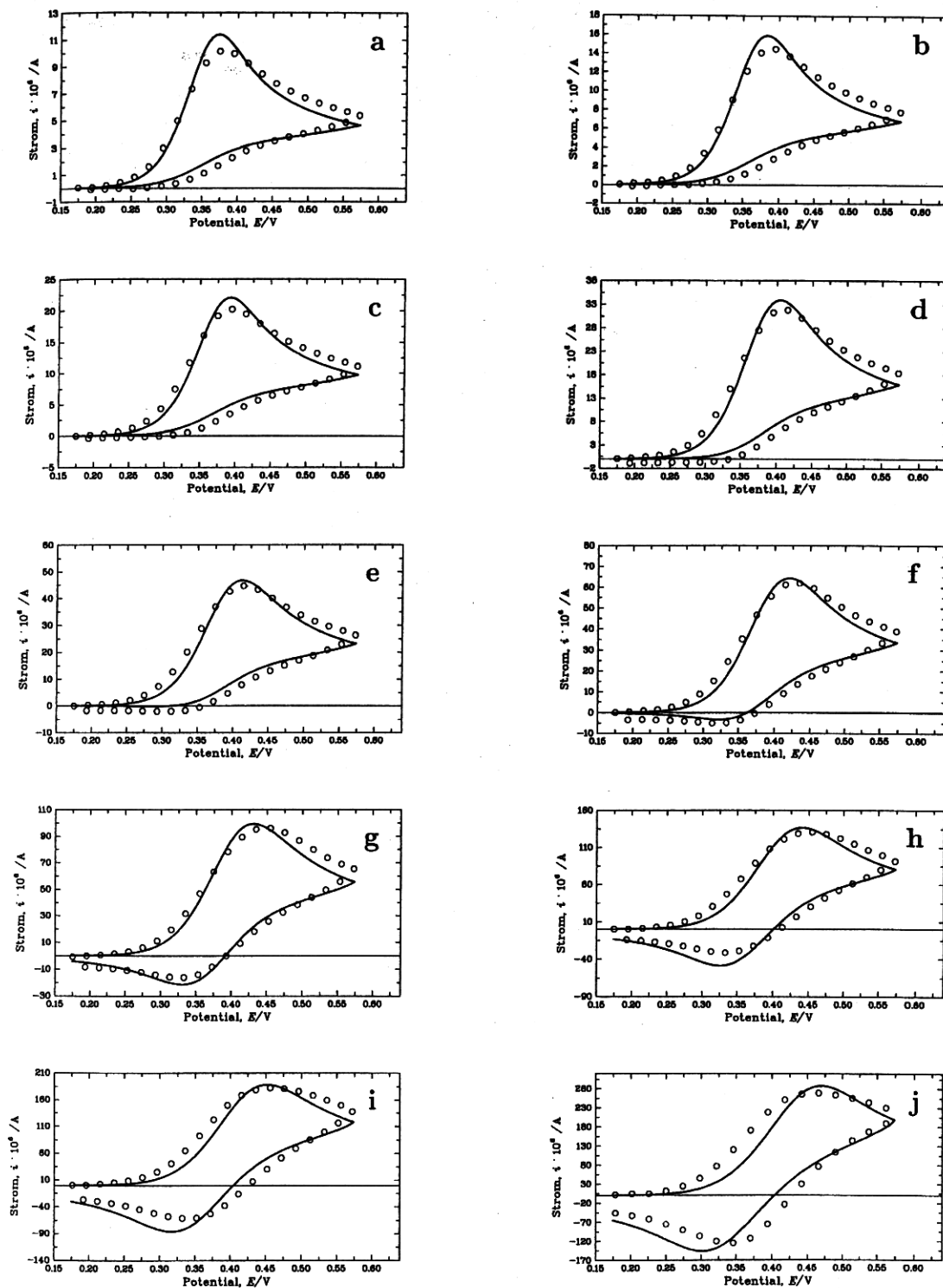


Abb. 3.12: Experimentelle und simulierte Cyclovoltammogramme von Anisaldehydphenylhydrazon **9** ($c = 7.0 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l}$)

Linien: Simulation einer Folgereaktion 1. Ordnung; Symbole: Experiment

Vorschubgeschwindigkeiten v (mV/s): a) 50; b) 100; c) 200; d) 500; e) 1000; f) 2000; g) 5000; h) 10000; i) 20000; j) 50000

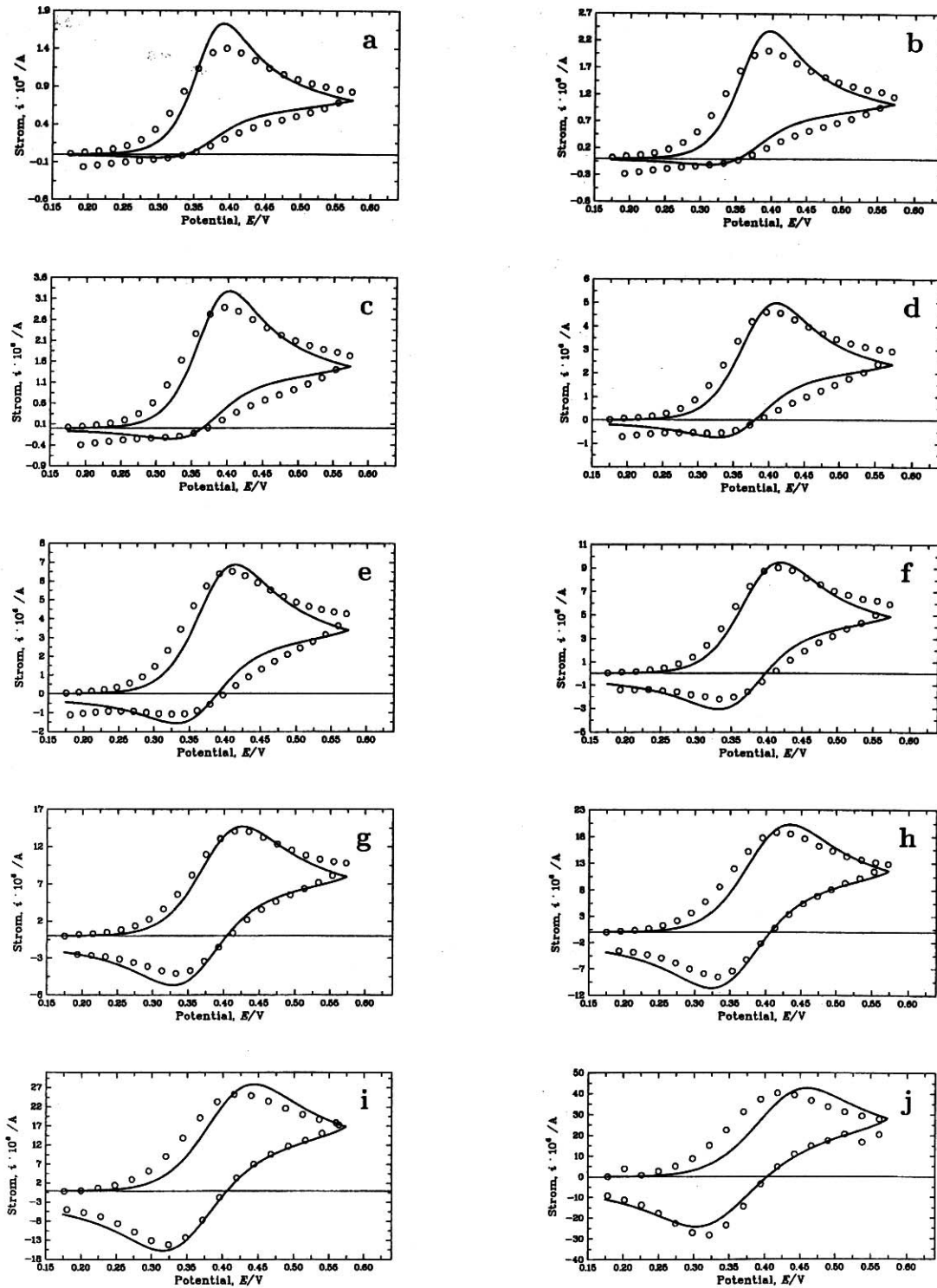


Abb. 3.13: Experimentelle und simulierte Cyclovoltammogramme von Anisaldehydphenylhydrazon **9** ($c = 1.0 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l}$)

Linien: Simulation einer Folgereaktion 2. Ordnung; Symbole: Experiment

Vorschubgeschwindigkeiten v (mV/s): a) 50; b) 100; c) 200; d) 500; e) 1000; f) 2000; g) 5000; h) 10000; i) 20000; j) 50000

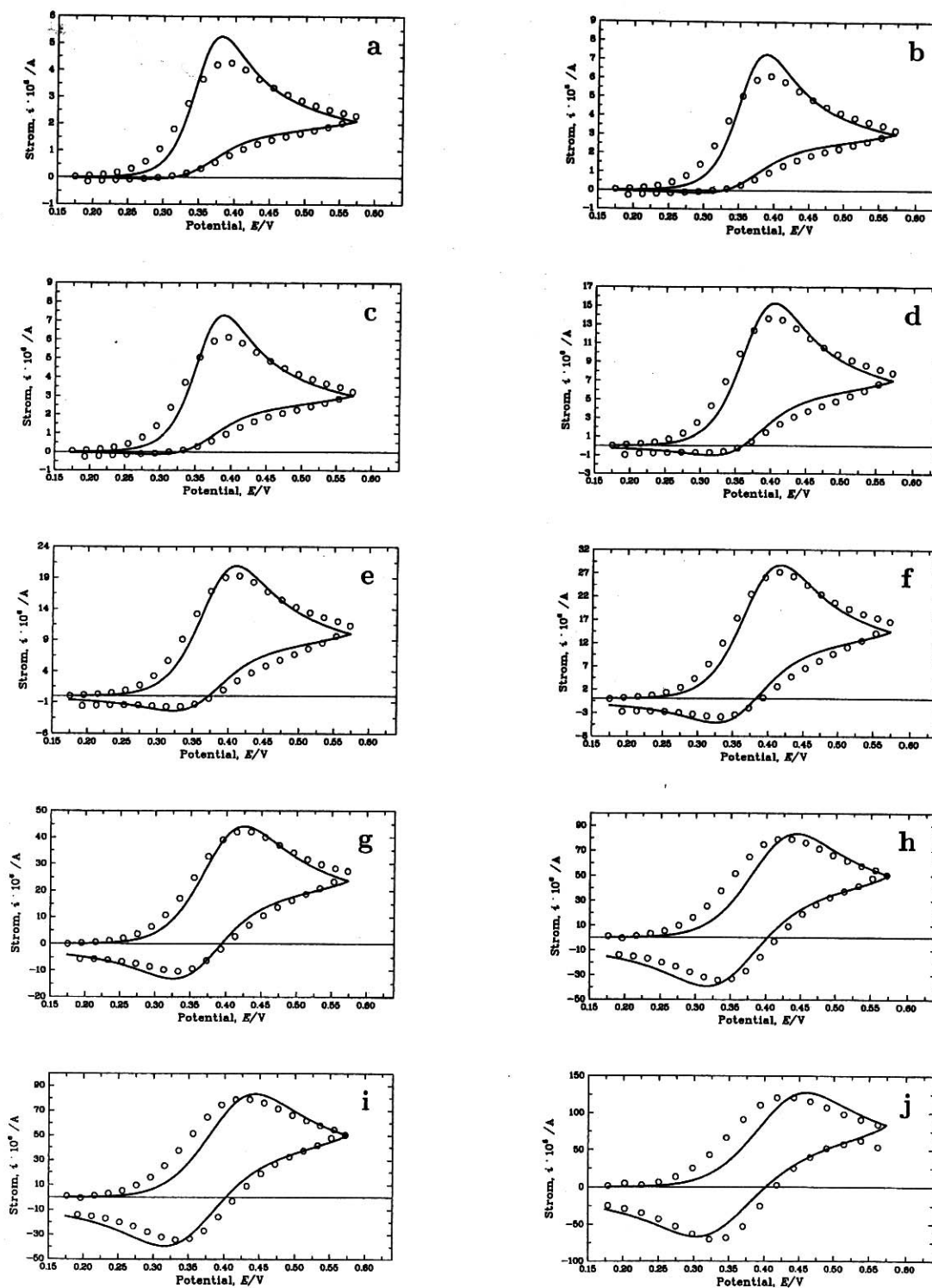


Abb. 3.14: Experimentelle und simulierte Cyclovoltammogramme von Anisaldehydphenylhydrazon **9** ($c = 3.1 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l}$)

Linien: Simulation einer Folgereaktion 2. Ordnung; Symbole: Experiment

Vorschubgeschwindigkeiten v (mV/s): a) 50; b) 100; c) 200; d) 500; e) 1000; f) 2000; g) 5000; h) 10000; i) 20000; j) 50000

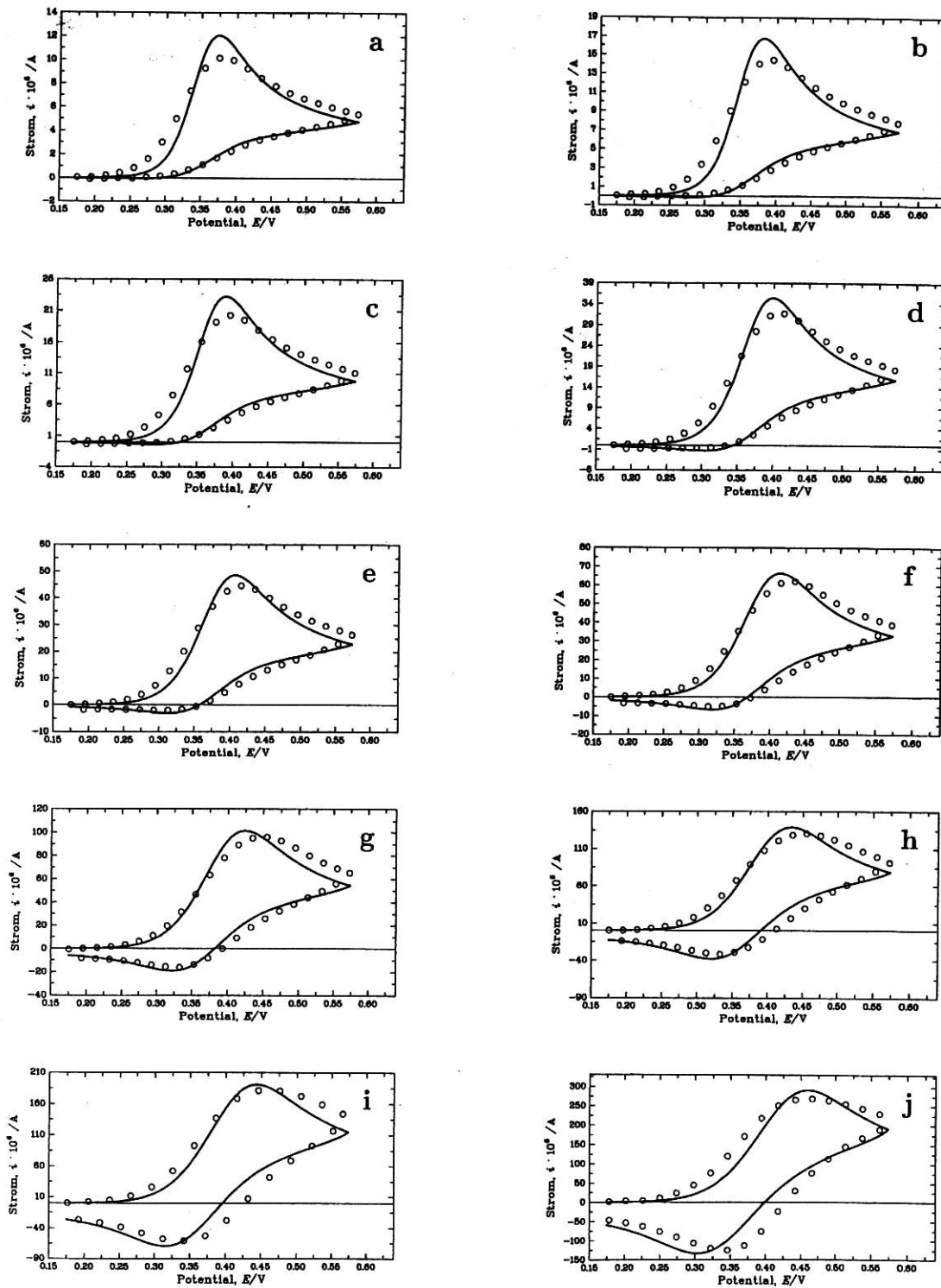


Abb. 3.15: Experimentelle und simulierte Cyclovoltammogramme von Anisaldehydphenylhydrazon **9** ($c = 7.0 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l}$)

Linien: Simulation einer Folgereaktion 2. Ordnung; Symbole: Experiment

Vorschubgeschwindigkeiten v (mV/s): a) 50; b) 100; c) 200; d) 500; e) 1000; f) 2000; g) 5000; h) 10000; i) 20000; j) 50000

Die beste Anpassung an die Meßkurven gelang durch folgenden Parametersatz:

- Reaktionsmechanismus $A = B + e$
 $2B = C$
- Formalpotential $E^0 = +377 \text{ mV}$
- Diffusionskoeffizient $D(A) = D(B) = 1,57 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$
- Geschwindigkeitkonst. des Elektronentransfers $k_s = 0,06121 \text{ cm/s}$
- Geschwindigkeitskonst. der Folgereaktion $k_f = 66640 \text{ l}/(\text{mol}\cdot\text{s})$

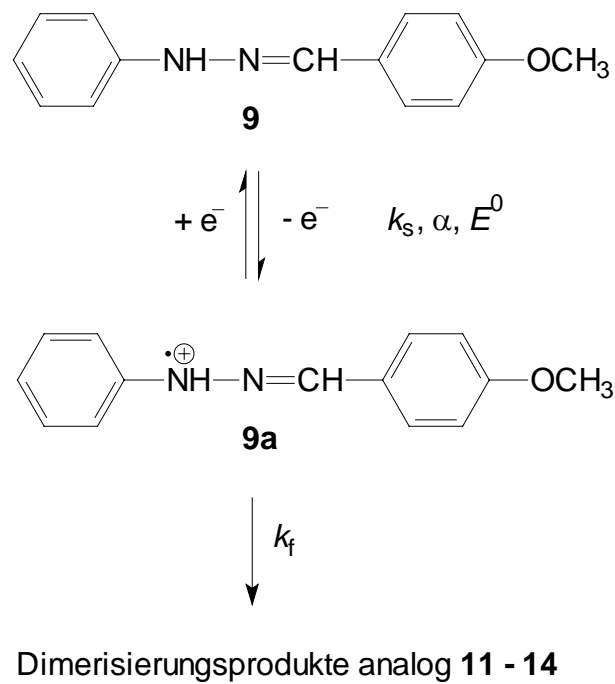
Der Durchtrittsfaktor α wurde mit dem Wert 0,5 vorgegeben. Für die Gleichgewichtskonstante K_{eq} der Folgereaktion wurde der Wert 10^{10} l/mol angenommen, um eine irreversible Folgereaktion zu „simulieren“.

Der durch Simulation angepaßte Wert für E^0 liegt innerhalb der Standardabweichung des gemessenen Mittelwerts von E^0 (Tab. 3.3). Die Diffusionskoeffizienten D liegen ebenfalls in derselben Größenordnung (s. S. 21).

Von einem quasireversiblen Elektronentransfer wird ausgegangen, wenn die Geschwindigkeitskonstante k_s kleiner als ca. 10^{-1} cm/s ist^[35]. Der gefundene Wert liegt praktisch an dieser Grenze, so daß dieses System am Übergang vom reversiblen zum quasireversiblen Verhalten liegt. Die Geschwindigkeitskonstante k_f der Folgereaktion liegt mit einer Dimension von 10^5 bis $10^6 \text{ l}/(\text{mol}\cdot\text{s})$ deutlich unter dem Grenzwert einer diffusionskontrollierten Dimerisierung.

Auch die Simulationen bestätigen somit das Vorliegen des EC_{2i} -Mechanismus. Im gemessenen Zeitfenster kann der Übergang von der völligen Abreaktion (Dimerisierung) des Oxidationsprodukts bis zur chemischen Reversibilität des Prozesses (Unterdrückung der Dimerisierung durch schnelle Reduktion des Oxidationsprodukts) beobachtet werden.

Schema 3.3 zeigt noch einmal den Prozeß der Oxidation von **9**.



*Schema 3.3: Oxidationsprozeß von Anisaldehydphenylhydrazon **9** mit anschließender Folgereaktion*

3.1.3 Cyclovoltammetrie von Anisaldehydphenylhydrazon in Gegenwart von Benzonitril

Die Experimente mit Hydrazon **9** in Anwesenheit von Benzonitril sollen nun Aufschluß darüber geben, ob eine Reaktion des Radikalkations **9a** mit dem Nitril stattfindet, oder ob die Dimerisierungsreaktionen die primär gebildeten Radikalkationen sofort abfangen. Abb. 3.17 zeigt Übersichtscyclovoltammogramme von Anisaldehydphenylhydrazon mit und ohne Benzonitril.

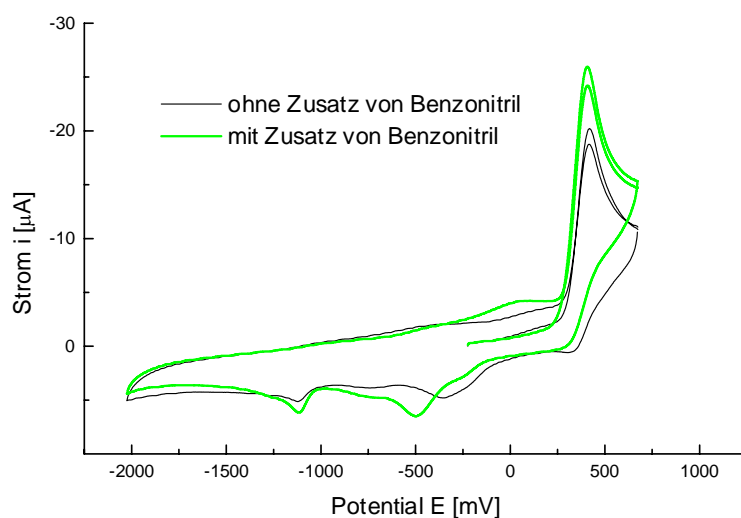


Abb. 3.16: Messungen von Anisaldehydphenylhydrazon **9** mit und ohne Benzonitril ($v = 300 \text{ mV/s}$; 100facher Überschuss an Benzonitril)

Das Benzonitril wurde für diese Messung im 100fachen Überschuss eingesetzt, da unter stöchiometrischen Bedingungen kein ausreichender Umsatz erwartet werden kann^[13].

Der erste Oxidationspeak zeigt in Gegenwart von Benzonitril ein um etwa 10 mV niedrigeres Peakpotential und einen höheren Strom, was einen ersten Hinweis auf ein entstandenes, leicht oxidierbares Addukt liefert. Es ist kein „Rückpeak“ zu erkennen, daher ist die Reaktion chemisch irreversibel. Der Reduktionspeak der Messung ohne Benzonitril bei ca. -350 mV verschwindet fast vollständig, dafür erscheint ein neuer, ausgeprägter Peak bei ungefähr -500 mV. Weiterhin wird der Strom des Signals bei etwa -650 mV stärker. Im 3. Segment der Messung ist ein schwacher Peak bei +40 mV zu erkennen.

Durch cyclovoltammetrische Messungen von Benzotrilit ohne Zusätze in CH_2Cl_2 konnte nachgewiesen werden, daß Benzotrilit in dem hier „verwendeten“ Potentialfenster nicht elektroaktiv ist. Daher kann aus diesen Voltammogrammen geschlossen werden, daß Benzotrilit tatsächlich auf das Redoxsystem des Hydrazons einwirkt. Um genauere Aufschlüsse zu erhalten, wurden verschiedene Konzentrationsverhältnisse Anisaldehydphenylhydrazon **9**/Benzotrilit eingesetzt und das „Peakpaar“ der primären Oxidation untersucht.

Die Cyclovoltammogramme bei der zehnfachen und 100fachen Überschußkonzentration an Benzotrilit zeigen bei mittleren bis hohen Vorschubgeschwindigkeiten einen Reduktionspeak (Abb. 3.17 und 3.18). Erst bei der 1000fachen Menge des Nitrils wird das Primärprodukt praktisch vollständig abgefangen. Nun kann auch bei $v = 50 \text{ mV/s}$ kein Rückpeak mehr beobachtet werden (Abb. 3.19). Die störenden Oszillationen der iR-Kompensationschaltung machen sich auch hier wieder bei sehr hohen Vorschubgeschwindigkeiten bemerkbar. Eine quantitative Auswertung dieser Messungen wurde dennoch vorgenommen.

Mehrere Messungen unmittelbar hintereinander waren nicht reproduzierbar. Ein Anstieg des Widerstandes zwischen Arbeits- und Referenzelektrode sowie ein Absinken des Oxidationsstroms nach jeder Messung deuten auf die Passivierung der Arbeitselektrode durch absorbierte Spezies hin. Aus diesem Grund wurde die Arbeitselektrode vor jeder Messung poliert. Durch häufiges Herausnehmen der Arbeitselektrode wird dabei allerdings das Volumen der Meßlösung stark verringert, was zu Fehlern bei der Auswertung führt. Im vorliegenden Fall konnten nach Beendigung der Experimente nur noch 15 ml von ursprünglich 20 ml aus der Meßzelle entnommen werden.

Die Tabellen 3.9 bis 3.13 liefern die quantitative Auswertung der Messungen von Anisaldehydphenylhydrazon ohne Zusätze, sowie mit der 10fachen, 100fachen und 1000fachen Überschußmenge an Benzotrilit.

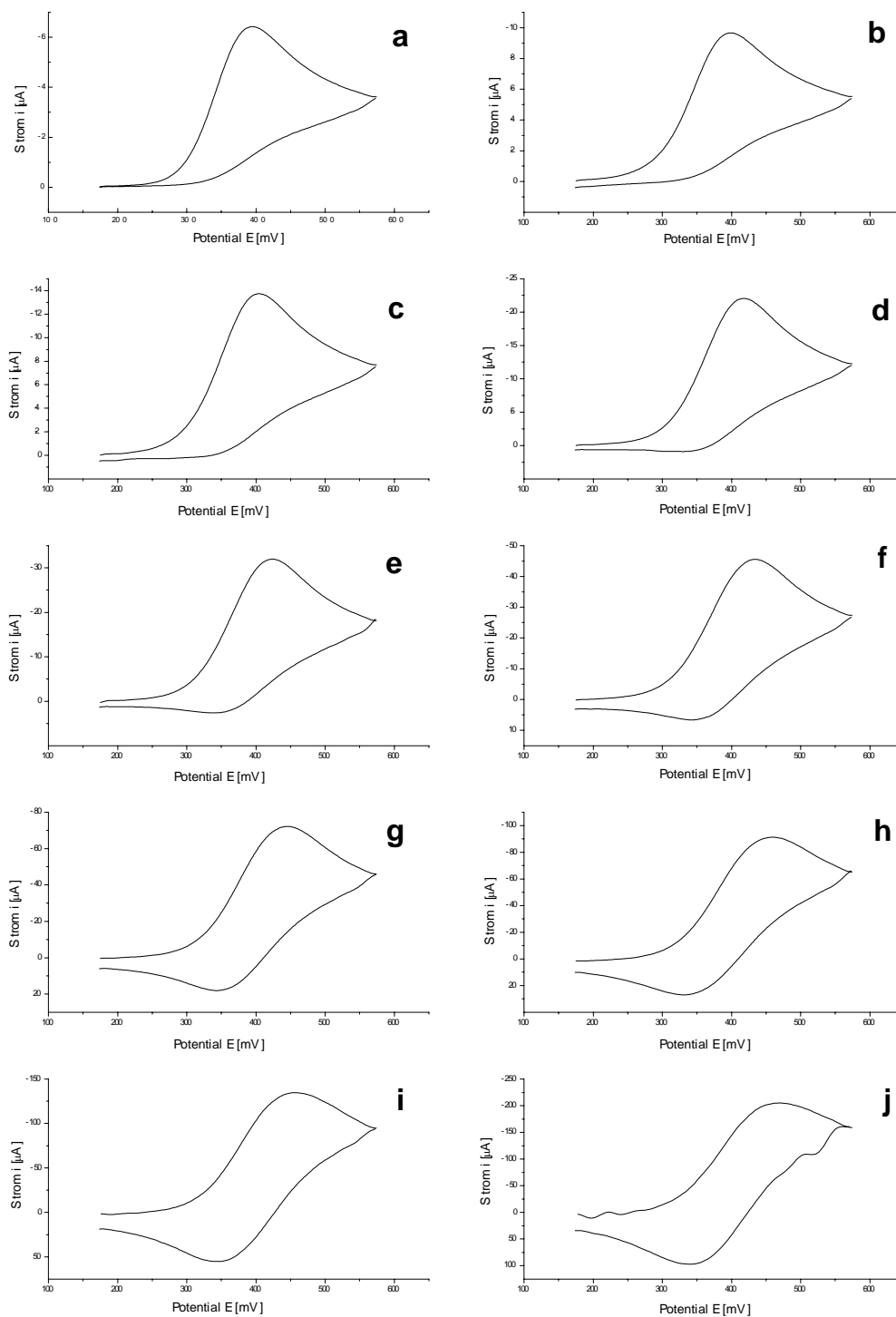


Abb. 3.17: Cyclovoltammogramme von Anisaldehydphenylhydrazon **9** ($c = 4,9 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l}$) in Gegenwart von Benzonitril ($c = 4,9 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$; entspricht dem 10fachen Überschuß) Vorschubgeschwindigkeiten v [mV/s]: a) 50 b) 100 c) 200 d) 500 e) 1000 f) 2000 g) 5000 h) 10000 i) 20000 j) 50000

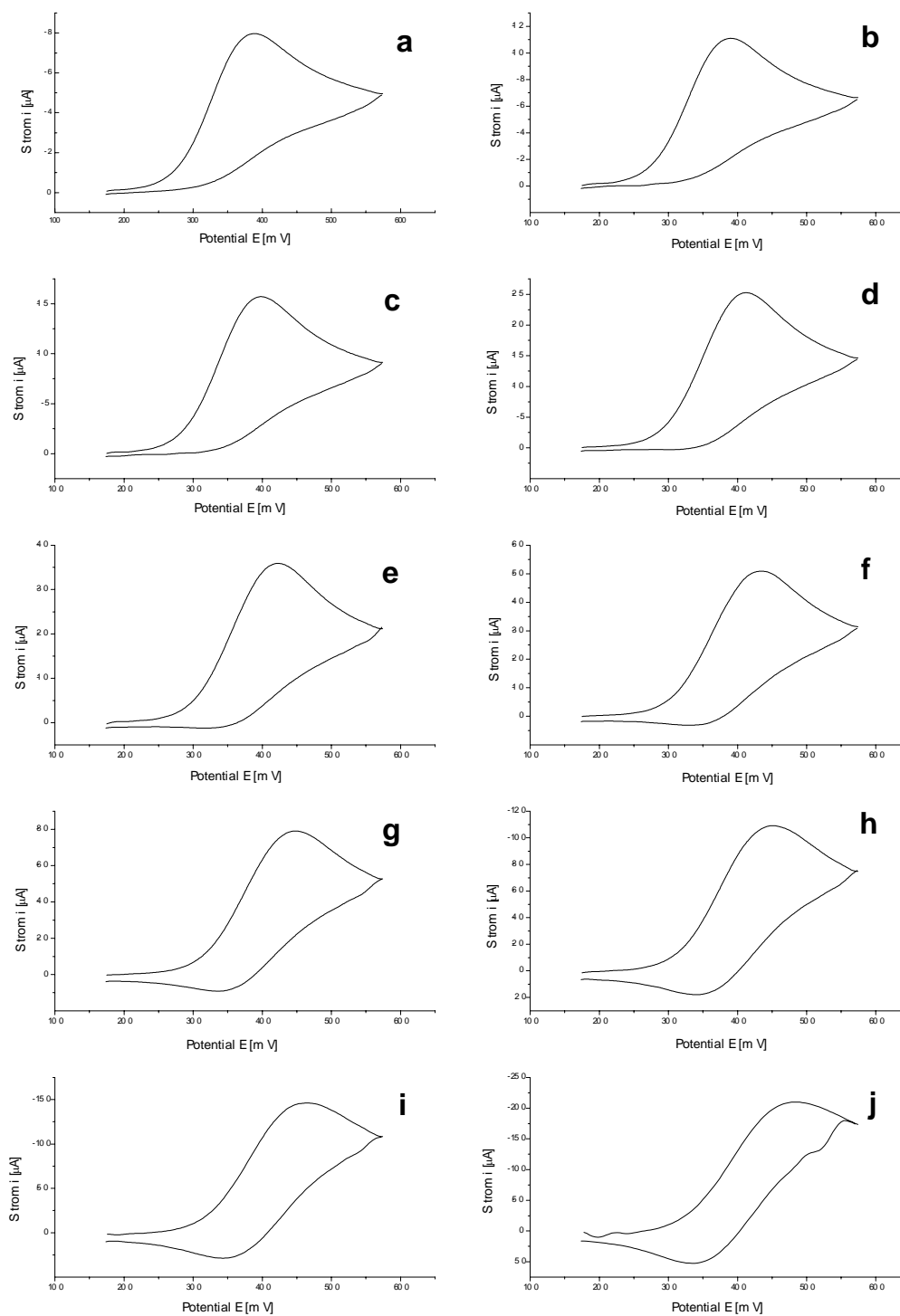


Abb. 3.18: Cyclovoltammogramme von Anisaldehydphenylhydrazon **9** ($c = 4,9 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l}$) in Gegenwart von Benzonitril ($c = 4,9 \cdot 10^{-2} \text{ mol/l}$; entspricht dem 100fachen Überschuß) Vorschubgeschwindigkeiten v [mV/s]: a) 50 b) 100 c) 200 d) 500 e) 1000 f) 2000 g) 5000 h) 10000 i) 20000 j) 50000

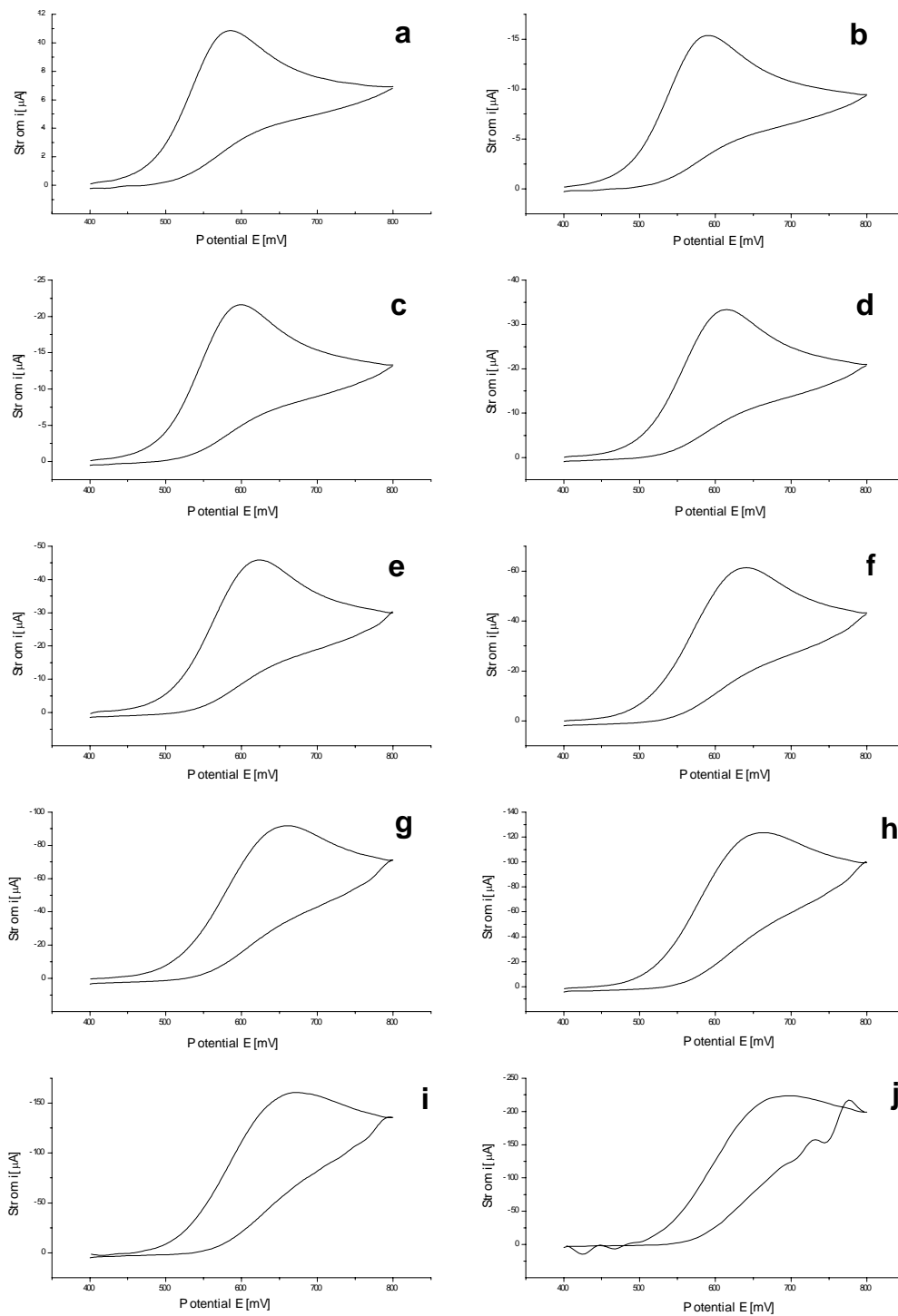


Abb. 3.19: Cyclovoltammogramme von Anisaldehydphenylhydrazon **9** ($c = 4,9 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l}$) in Gegenwart von Benzotrinitril ($c = 4,9 \cdot 10^{-1} \text{ mol/l}$; entspricht dem 1000fachen Überschuß) Vorschubgeschwindigkeiten v [mV/s]: a) 50 b) 100 c) 200 d) 500 e) 1000 f) 2000 g) 5000 h) 10000 i) 20000 j) 50000

Tab. 3.12: Peakstromverhältnisse i_p^{red}/i_p^{ox} von Anisaldehydphenylhydrazon **9** ($c = 4,9 \cdot 10^{-4}$ mol/l) bei verschiedenen Überschufmengen an Benzonitril

v [mV/s]→										
$c(\text{PhCN})$										
[mol/l]↓	50	100	200	500	1000	2000	5000	10000	20000	50000
0	-	-	-	-	0,453	0,523	0,663	0,769	0,885	1,027
$4,9 \cdot 10^{-3}$	-	-	-	-	0,443	0,522	0,645	0,728	0,838	0,935
$4,9 \cdot 10^{-2}$	-	-	-	-	-	0,447	0,525	0,582	0,641	0,741
$4,9 \cdot 10^{-1}$	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

Tab. 3.13: Peakstromfunktion $i_p^{ox}/(v^{1/2} \cdot c)$ von Anisaldehydphenylhydrazon **9** ($c = 4,9 \cdot 10^{-4}$ mol/l) bei verschiedenen Überschufmengen an Benzonitril

v [mV/s]→										
$c(\text{PhCN})$										
[mol/l]↓	50	100	200	500	1000	2000	5000	10000	20000	50000
0	1,98	1,97	1,95	1,95	1,94	1,91	1,89	1,82	1,74	1,68
$4,9 \cdot 10^{-3}$	1,85	1,97	1,98	2,01	2,06	2,07	2,08	1,86	1,94	1,87
$4,9 \cdot 10^{-2}$	2,30	2,26	2,26	2,33	2,31	2,32	2,28	2,22	2,11	1,92
$4,9 \cdot 10^{-1}$	3,13	3,13	3,04	2,96	2,80	2,65	2,52	2,31	2,04	2,77

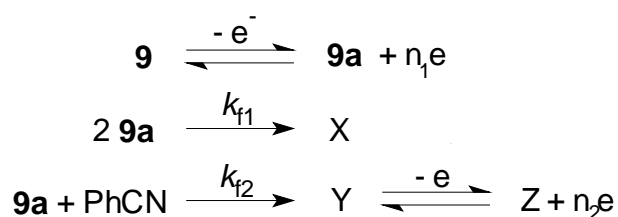
Tab. 3.14: Quotienten der Peakstromfunktionen $i_p^{ox}/(v^{1/2} \cdot c)_{(mit \text{PhCN})} / i_p^{ox}/(v^{1/2} \cdot c)_{(ohne \text{PhCN})}$

v [mV/s]→										
$c(\text{PhCN})$										
[mol/l]↓	50	100	200	500	1000	2000	5000	10000	20000	50000
$4,9 \cdot 10^{-3}$	0,94	1,00	1,02	1,03	1,06	1,09	1,10	1,02	1,11	1,11
$4,9 \cdot 10^{-2}$	1,16	1,15	1,16	1,20	1,19	1,22	1,21	1,22	1,21	1,14
$4,9 \cdot 10^{-1}$	1,58	1,59	1,56	1,52	1,44	1,39	1,33	1,27	1,17	1,65

Die Peakpotentiale des Oxidationspeaks zeigen nur bei 1000facher Überschußmenge an Benzonitril und niedrigen Vorschubgeschwindigkeiten einen signifikanten Unterschied gegenüber der Messung ohne Benzonitril (Tab. 3.9). Die niedrigeren Werte weisen auf den schnelleren Ablauf der Folgereaktion(en) im Vergleich zu den Experimenten ohne Benzonitril hin^[36]. Bei den Reduktionspeakpotentialen bleibt die Auswertung auf die Messungen mit 10- und 100-fachem Überschuß beschränkt, da nur hier in einem gewissen Bereich ein Reduktionspeak feststellbar ist. Die Werte sind bei allen Messungen im wesentlichen konstant, allenfalls ist bei der 100fachen Überschußmenge eine Tendenz zu niedrigeren Potentialen bei Vorschubgeschwindigkeiten bis zu ca. 1 V/s zu beobachten (Tab. 3.10), was zur Auswirkung hat, daß die Peakpotentialdifferenzen bei diesem Experiment ebenfalls weitgehend konstant sind (Tab. 3.11). Das Peakpaar verschiebt sich zu kleineren Potentialen. Weil der Mechanismus durch die Einwirkung des Benzons nitrils noch komplexer wird, sind Interpretationen, die auf Potentiale basieren, mit Vorsicht zu betrachten. Durch Störungen wie die veränderte Zusammensetzung des Lösungsmittels bei Zugabe von Benzonitril, werden weitere Fehlerquellen einbezogen und können dadurch die Daten beeinflussen.

Bessere Aussagen im Bezug auf das vorliegende Problem lassen sich aufgrund der Peakstromintensitäten treffen. Beim Peakstromverhältnis $i_p^{\text{red}}/i_p^{\text{ox}}$ ist eine Tendenz zu kleineren Werten bei höheren Überschußkonzentrationen an Benzonitril vorhanden (Tab. 3.12). Dies läßt sich bei allen Vorschubgeschwindigkeiten ab 500 mV/s beobachten. Da weiterhin bei 1000fachem Überschuß an Benzonitril selbst bei hohen Vorschubgeschwindigkeiten kein Rückpeak nachweisbar ist, kann davon ausgegangen werden, daß das Radikalkation durch das Benzonitril abgefangen und somit die Rückreduktion unterdrückt wird.

Die Peakstromfunktion $i_p^{\text{red}}/(v^{1/2} \cdot c)$ zeigt immer höhere Werte bei steigenden Benzonitrilvolumina (Tab. 3.12 bis 3.14) Daher muß durch die Reaktion des Radikalkations mit dem Nitril ein Produkt entstehen, welches weiteroxidiert werden kann, was sich in der höheren Intensität des Oxidationsstroms bemerkbar macht. Würde einer der drei Reaktionswege aus Schema 1.3 ablaufen, wäre die Peakstromfunktion in Anwesenheit von Benzonitril doppelt so groß, da zwei Elektronen pro Formelumsatz an der Elektrode übergehen. Allerdings wird die Dimerisierung sicherlich auch in Anwesenheit von Benzonitril nicht vollständig zu unterdrücken sein, durch einen hohen Überschuß kann diese unerwünschte Nebenreaktion jedoch zurückgedrängt werden. Schema 3.3 zeigt den aus diesen Erkenntnissen vermuteten Mechanismus der Oxidation von **9** in Gegenwart von Benzonitril.



Schema 3.3: Hypothetischer Mechanismus der Oxidation von Anisaldehydphenylhydrazon **9** mit Benzonitril (PhCN)

Nach der Oxidation des Hydrazons zum Radikalkation kann dieses auf zwei verschiedenen Wegen abreagieren. Neben der Dimerisierung zu den verschiedenen Dimeren X, ist die Reaktion mit einem bereits in der Lösung vorhandenen Edukt A, dem Benzonitril, zu Zwischenstufe Y möglich, welche seinerseits wieder zu Z oxidiert werden kann.

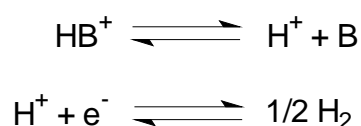
Für die Reaktion des Radikalkations mit dem Benzonitril kann einerseits ein bimolekularer Verlauf 2. Ordnung, wobei die Reaktionsgeschwindigkeit von den Konzentrationen beider Edukte abhängt, postuliert werden, andererseits kann man auch durch die hohe Überschußkonzentration des Benzonitrils eine pseudo-1. Ordnung in Betracht ziehen. In diesem Fall wird die Konzentration eines Edukts als konstant angenommen. Die Simulation dieser Fälle gelang jedoch nicht. Ein Grund dafür ist möglicherweise der starke Unterschied in den Meßkurven beim Übergang vom 100fachen zum 1000fachen Überschuß an Benzonitril. Dennoch geht aus den Messungen hervor, daß das Nitril in jedem Fall das Redoxverhalten des Hydrazons **9** beeinflußt. Der Anstieg des Oxidationspeaks weist auf eine Oxidation einer schnell gebildeten Zwischenstufe hin. Wie aus Schema 1.3 ersichtlich ist, könnte ein solches Intermediat einerseits durch einen nucleophilen Angriff von Benzonitril an **9a** mit anschließender Deprotonierung entstehen (Weg A). Andererseits könnte der Nitrilstickstoff als Base wirken und durch Deprotonierung von **9a** ein leicht oxidierbares Neutralradikal analog **4e** gebildet werden (Weg B, C). Durch die bisher vorliegenden Ergebnisse kann noch keine Unterscheidung dieser Alternativen getroffen werden. Daher sollen im folgenden Kapitel die Redox Eigenschaften des Hydrazons **9** in basischem Medium aufgeklärt werden.

3.1.4 Cyclovoltammetrie von Anisaldehydphenylhydrazon in Gegenwart von Basen

Als Basen wurden bei diesen Experimenten Pyridin und 2,6-Lutidin (=2,6-Dimethylpyridin) verwendet, wobei 2,6-Lutidin im Gegensatz zu Pyridin aufgrund der sterischen Hinderung durch die beiden Methylgruppen geringere nucleophilen Eigenschaften besitzen sollte. Abb. 3.20 zeigt die Übersichtsmessungen von Anisaldehydphenylhydrazon **9** in den basischen Medien sowie die Vergleichsmessung im neutralen Medium.

Die Messung in Gegenwart von Pyridin zeigt neben dem primären Oxidationssignal zwei Reduktionspeaks bei etwa -700 mV und -1260 mV, sowie einen weiteren Oxidationspeak bei ungefähr -520 mV. Wird als Base 2,6-Lutidin verwendet, treten diese Signale bei ca. -1000 mV, -1580 mV und -420 mV auf. Die Messung ohne Zusatz einer Base zeigt im kathodischen Potentialbereich drei Reduktionspeaks bei etwa -350 mV, -690 mV und -1050 mV, jedoch kein Oxidationssignal.

Durch Variation des Umschaltpotentials im kathodischen Bereich kann gezeigt werden, daß Peak 3 der Rückpeak von Peak 1 ist. Der Prozeß $\text{H}^+ + \text{e}^- = \frac{1}{2} \text{H}_2$, wobei das Proton von der konjugierten Säure HB^+ stammt, ist möglicherweise für dieses Peakpaar verantwortlich. Treimer und Evans^[37] konnten zeigen, daß bei der elektrochemischen Reduktion von Säuren in Dimethylsulfoxid je nach Säurestärke verschiedene Mechanismen vorliegen. Bei $\text{p}K_{\text{a}}$ -Werten bis $\sim <5$ wird ein CE-Mechanismus postuliert (Schema 3.4). Charakteristisch für diesen Fall ist ein Formalpotential E^0 von etwa -789 mV und eine Peakpotentialdifferenz ΔE_{p} von etwa 100 mV bei einer Vorschubgeschwindigkeit von 100 mV/s. Der kathodische Peak zeigt dabei eine symmetrische Form, was auf Adsorptionseffekte von Wasserstoffatomen zurückgeführt wird.



Schema 3.4: CE-Mechanismus der elektrochemischen Reduktion von Protonen mit vorgelagertem Dissoziationsgleichgewicht

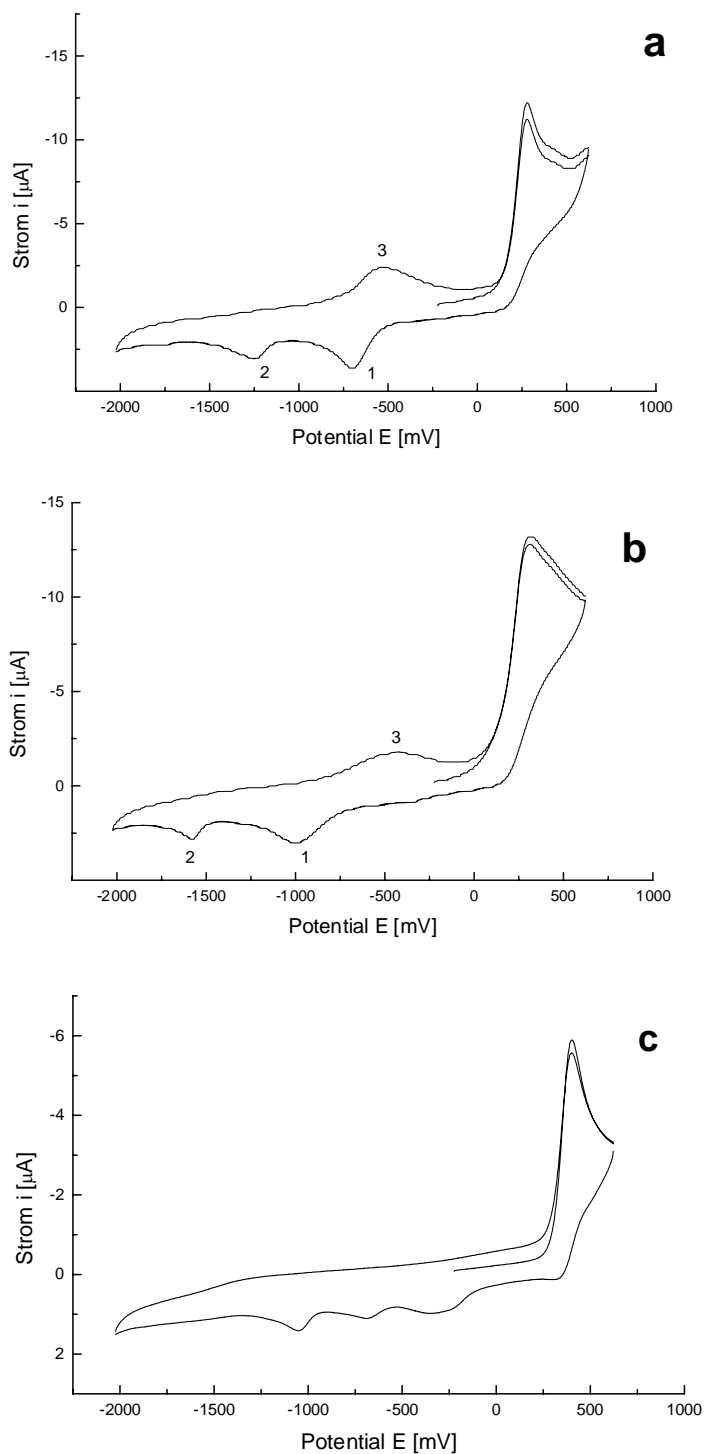
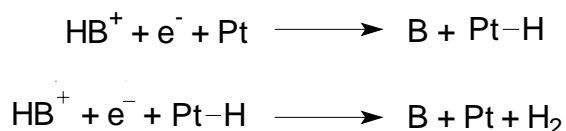


Abb. 3.20: Cyclovoltammogramme ($v = 100 \text{ mV/s}$) von Anisaldehydphenylhydrazon **9** ($c = 3,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l}$)

a) in Gegenwart von Pyridin b) in Gegenwart von 2,6-Lutidin c) in neutralem Medium

Der zweite Fall tritt bei pK_a -Werten ab $\sim >6$ auf. Für diesen Fall wird eine direkte Entladung des Protons im HB^+ mit anschließender Adsorption an der Pt-Elektrode angenommen. Im weiteren Verlauf kann ein direkt an der konjugierten Säure entladenes Proton mit einem adsorbierten Proton zu H_2 dimerisieren (Schema 3.5).



Schema 3.5: Direkte Reduktion der Protonen einer konjugierten Säure an einer Pt-Oberfläche

Für diesen Fall ist die Verschiebung des Formalpotentials E^0 mit sinkender Säurestärke zu negativeren Werten charakteristisch. Die Peakpotentialdifferenz ΔE_p und die Peakbreite nehmen mit steigendem pK_a -Wert zu. Da keine pK_a -Werte der Basen in CH_2Cl_2 vorliegen, müssen zum Vergleich die pK_a -Werte der wässrigen Lösung verwendet werden. Pyridin hat einen pK_a -Wert von 5,23^[38] und liegt damit am Übergang zwischen diesen beiden Fällen. Die gemessene Peakpotentialdifferenz ΔE_p bei $\nu = 300$ mV/s beträgt etwa 180 mV und liegt damit zwischen den Werten der beiden Fälle. Das Formalpotential E^0 von ca. -610 mV liegt allerdings deutlich unter den theoretischen Werten für diese Prozesse. Der pK_a -Wert von 2,6-Lutidin beträgt 6,62^[39], daher sollte hier der zweite Fall gültig sein. Dies kann durch die breite Peakform und die Peakpotentialdifferenz ΔE_p von ca. 580 mV bestätigt werden. Jedoch liegt auch hier das Formalpotential E^0 mit etwa -710 mV zu niedrig. Dennoch kann davon ausgegangen werden, daß das Peakpaar (1,3) dem Redoxpaar H^+ / H_2 entspricht. Das zweite Reduktionssignal (2) stammt möglicherweise von einem im basischen Medium gebildeten Dimer analog **11 - 13**.

Um festzustellen ob bei schnellerer Zeitskala ein Rückpeak der Primäroxidation in basischem Medium auftritt, wurden Messungen bei verschiedenen Vorschubgeschwindigkeiten durchgeführt (Abb. 3.21 und 3.22). Auch bei $\nu = 50$ V/s ist in kein Reduktionssignal in diesem Potentialbereich zu erkennen. Das Radikalkation **9a** reagiert sehr schnell unter Deprotonierung. Diese Hypothese wird durch die Verschiebung der Peakpotentiale E_p^{ox} des Oxidationspeaks zu positiveren Werten im Vergleich zu den Messungen in neutralem Medium bestätigt (Tab. 3.14 und 3.15).

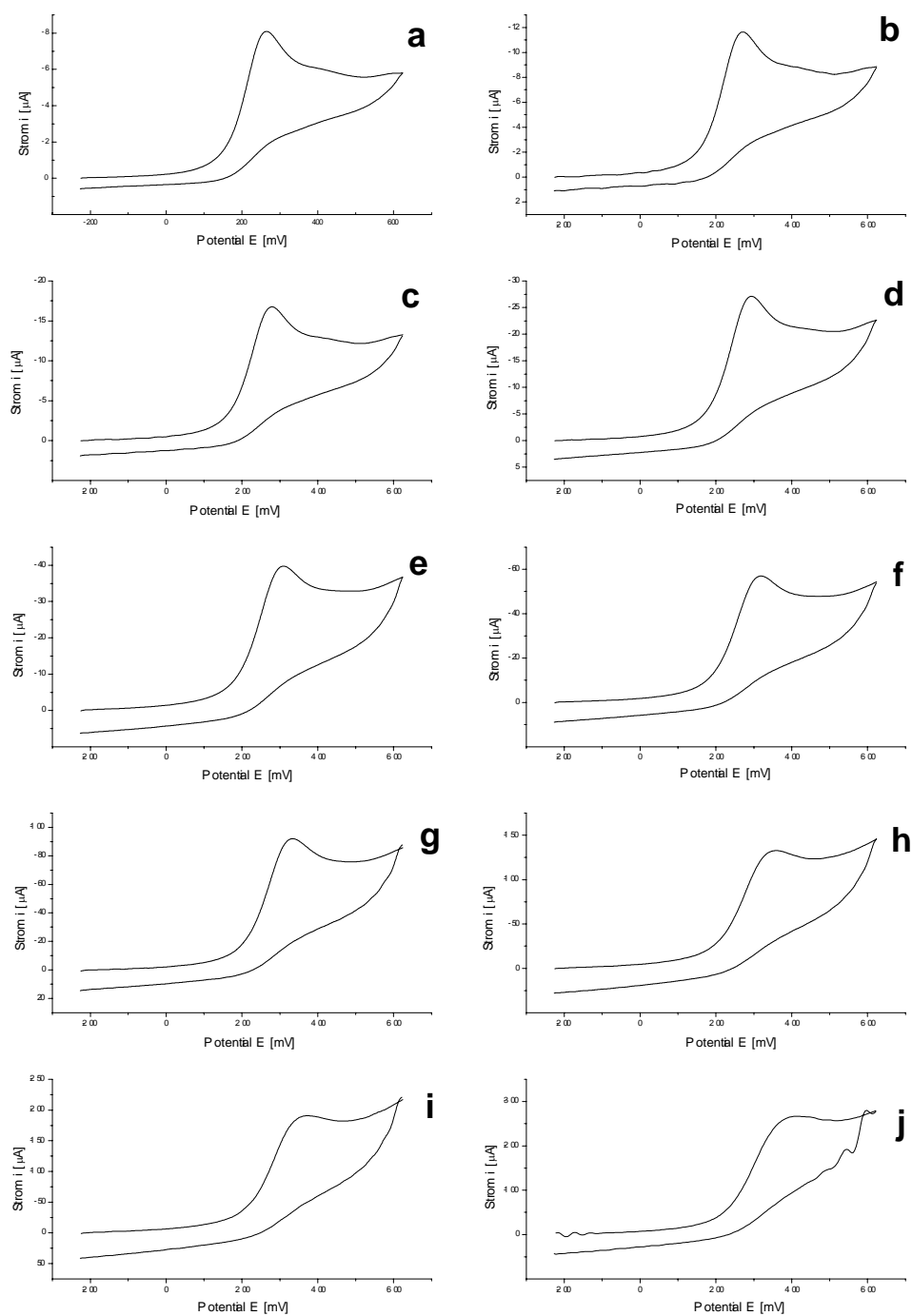


Abb. 3.21: Cyclovoltammogramme von Anisaldehydphenylhydrazon **9** ($c = 3,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l}$) in Gegenwart von Pyridin ($c = 3,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$)

Vorschubgeschwindigkeiten (mV/s): a) 50 b) 100 c) 200 d) 500 e) 1000
f) 2000 g) 5000 h) 10000 i) 20000 j) 50000

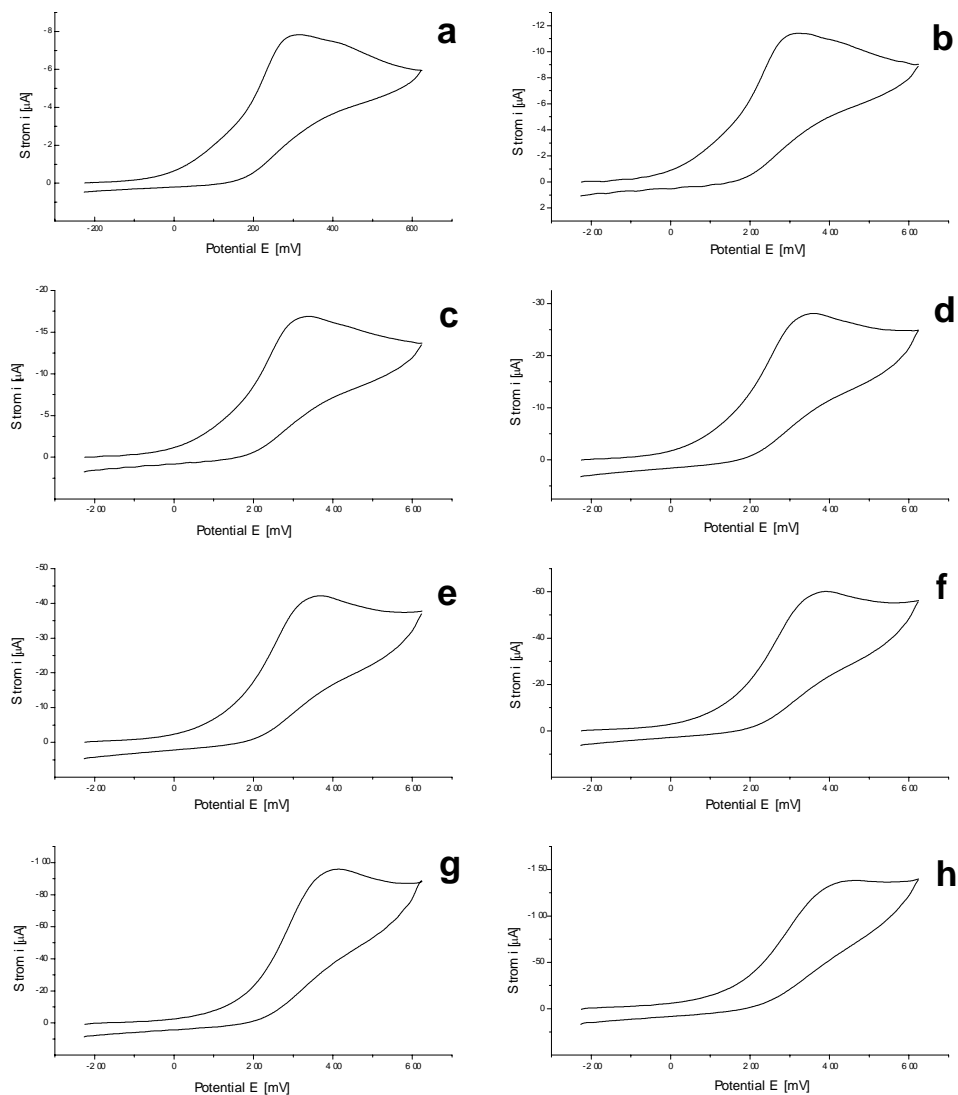


Abb. 3.22: Cyclovoltammogramme von Anisaldehydphenylhydrazon **9** ($c = 3,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l}$) in Gegenwart von 2,6-Lutidin ($c = 3,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$)
Vorschubgeschwindigkeiten (mV/s): a) 50 b) 100 c) 200 d) 500 e) 1000
f) 2000 g) 5000 h) 10000

Tab. 3.14: Peakpotentiale E_p^{ox} [mV] von Anisaldehydphenylhydrazon **9** ($c = 3,0 \cdot 10^{-4}$ mol/l) in Gegenwart von Pyridin ($c = 3,0 \cdot 10^{-3}$ mol/l)

v [mV/s]→										
$c(\text{Pyridin})$										
[mol/l] ↓	50	100	200	500	1000	2000	5000	10000	20000	50000
0	399	400	406	414	419	426	436	439	442	454
$3,0 \cdot 10^{-3}$	265	271	279	294	309	319	333	359	372	414

Tab. 3.15: Peakpotentiale E_p^{ox} [mV] von Anisaldehydphenylhydrazon **9** ($c = 3,0 \cdot 10^{-4}$ mol/l) in Gegenwart von 2,6-Lutidin ($c = 3,0 \cdot 10^{-3}$ mol/l)

v [mV/s]→									
$c(\text{Lutidin})$									
[mol/l] ↓	50	100	200	500	1000	2000	5000	10000	
0	401	402	408	419	424	433	444	449	
$3,0 \cdot 10^{-3}$	315	320	339	360	369	391	414	468	

Tab. 3.16: Peakstromfunktionen $i_p^{ox}/(v^{1/2} \cdot c)$ von Anisaldehydphenylhydrazon **9** ($c = 3,0 \cdot 10^{-4}$ mol/l) in Gegenwart von Pyridin ($c = 3,0 \cdot 10^{-3}$ mol/l)

v [mV/s]→										
$c(\text{Pyridin})$										
[mol/l] ↓	50	100	200	500	1000	2000	5000	10000	20000	50000
0	1,80	1,80	1,84	1,92	1,98	2,02	2,06	2,01	1,94	1,82
$3,0 \cdot 10^{-3}$	3,83	3,89	3,96	4,06	4,21	4,26	4,35	4,44	4,51	3,99

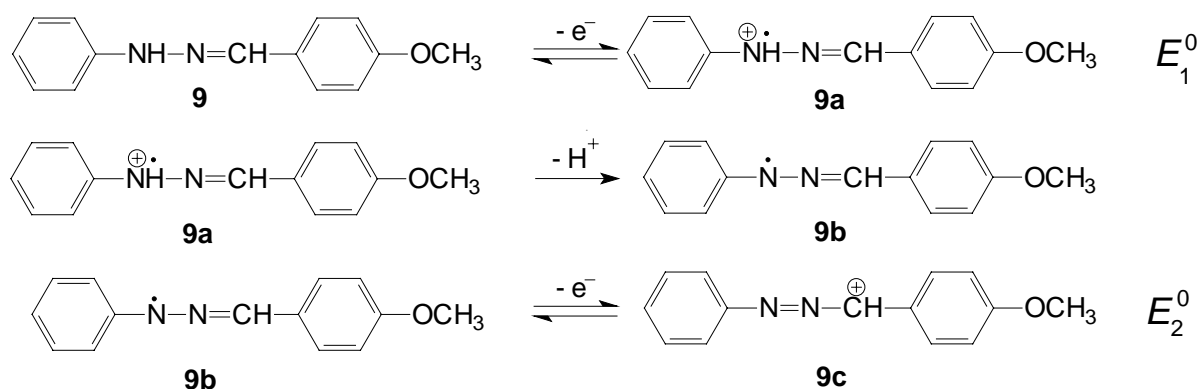
Tab. 3.17: Peakstromfunktionen $i_p^{ox}/(v^{1/2} \cdot c)$ von Anisaldehydphenylhydrazon **9** ($c = 3,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l}$) in Gegenwart von 2,6-Lutidin ($c = 3,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$)

v [mV/s] →								
$c(\text{Lutidin})$ [mol/l] ↓	50	100	200	500	1000	2000	5000	10000
0	2,07	2,10	2,16	2,24	2,29	2,32	2,30	2,21
$3,0 \cdot 10^{-3}$	3,70	3,81	3,99	4,20	4,46	4,50	4,54	4,63

Tab. 3.18: Quotienten der Peakstromfunktionen $i_p^{ox}/(v^{1/2} \cdot c)_{(\text{mit Base})} / i_p^{ox}/(v^{1/2} \cdot c)_{(\text{ohne Base})}$

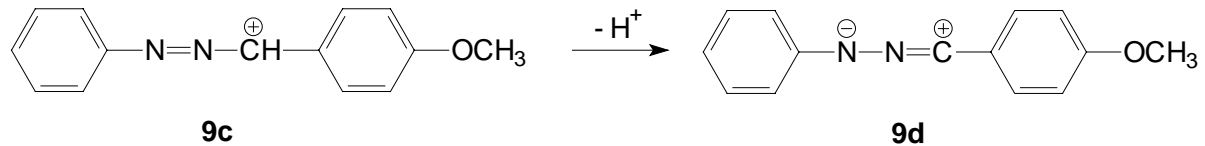
v [mV/s]	50	100	200	500	1000	2000	5000	10000	20000	50000
Pyridin	2,13	2,16	2,15	2,12	2,13	2,11	2,12	2,21	2,33	2,20
Lutidin	1,79	1,82	1,85	1,88	1,95	1,94	1,97	2,09	-	-

Der Anstieg der Peakstromfunktion $i_p^{ox}/(v^{1/2} \cdot c)$ in basischem Medium auf das Doppelte (Tab. 3.16 – 3.18) zeigt, daß ein zweiter Elektronentransfer vorliegen muß. Damit wird bei der Oxidation von **9** ein ECE-Mechanismus vermutet, bei dem der zweite Elektronentransfer thermodynamisch günstiger ist als der erste^[35], d. h. $E_2^0 < E_1^0$ (Schema 3.6).



Schema 3.6: ECE-Mechanismus der Oxidation von Anisaldehydphenylhydrazon **9** in basischem Medium

Nach der Primäroxidation von **9** zu **9a** folgt die Deprotonierung durch die Base zum Neutralradikal **9b**. Dieses kann weiteroxidiert werden zum Kation **9c**. Es ist anzunehmen, daß **9c** im basischen Medium zum Nitrilimin **9d** deprotoniert wird (Schema 3.7).



Schema 3.7: Deprotonierung von **9c** zum Nitrilimin **9d**

Ein Vergleich der Quotienten der Peakstromfunktion $i_p^{ox}/(v^{1/2} \cdot c)$ der Messungen von **9** in Gegenwart von Benzonitril (Tab. 3.14) und in basischem Medium (Tab. 3.19) zeigt, daß selbst bei der 1000fachen Überschuß an Nitril nicht derselbe Effekt auf $i_p^{ox}/(v^{1/2} \cdot c)$ erreicht werden kann wie bereits beim 10fachen Überschuß an Base. Daraus folgt, daß die Basenwirkung des Nitrilstickstoffs vernachlässigbar gering ist und die nucleophilen Eigenschaften einen weitaus stärkeren Einfluß haben müssen.

Diese Ergebnisse zeigen weiterhin, daß durch die Einwirkung einer Base eine schnellere Weiterreaktion von **9a** erfolgt als durch den Einfluß von Benzonitril. Damit kann davon ausgegangen werden, daß in basischem Medium in jedem Fall einer der beiden Wege B oder C aus Schema 1.3 erzwungen wird, während in neutralem Medium bei Anwesenheit von Benzonitril Weg A ablaufen sollte. Aus dieser Steuerungsmöglichkeit des Reaktionsablaufs sollte durch Identifizierung der jeweils erhaltenen Produkte untersucht werden, ob tatsächlich einer der drei Mechanismen bewiesen werden kann (Kap. 3.3).

3.2 Chronocoulometrie

3.2.1 Chronocoulometrie von Anisaldehydphenylhydrazon in CH_2Cl_2 ohne Zusätze

Die aus den CV-Messungen erhaltenen Daten bezüglich der Kinetik der Folgereaktion sollten durch Chronocoulometrie(CC)-Messungen bestätigt werden. Die Abbildungen 3.23 – 3.25 zeigen Chronocoulogramme bei verschiedenen Pulsweiten und Konzentrationen.

Für ein reversibles System ohne Folgereaktion hat der Ladungsquotient $Q_{2\tau}/Q_\tau$ den Wert 0,414^[40]. Die gemessenen Werte weichen erheblich von diesem Idealwert ab, insbesondere bei hoher Konzentration und großen Pulsweiten erreicht der Quotient nahezu den Wert 1 (Tab. 3.19), was einer fast vollständigen Abreaktion der durch den Elektronentransfer gebildeten Zwischenstufen entspricht. Auch die Chronocoulometrie bestätigt das Vorliegen einer Folgereaktion, die bei höherer Konzentration schneller verläuft und somit höherer Ordnung ist.

Tab. 3.19: Ladungsquotient $Q_{2\tau}/Q_\tau$ bei verschiedenen Konzentrationen und Pulsweiten.

Pulsweite [ms] →						
c(9) [mol/l] ↓	200	500	1000	2000	5000	10000
$1,0 \cdot 10^{-4}$	0,723	0,776	0,809	0,836	0,875	0,894
$3,1 \cdot 10^{-4}$	0,811	0,862	0,892	0,916	0,941	0,952
$7,0 \cdot 10^{-4}$	0,878	0,916	0,937	0,953	0,969	0,978

Aus der Betrachtung der Achsenabschnitte bei den sogenannten Anson-Plots^[41] können Informationen über das Adsorptionsverhalten der untersuchten Substanz erhalten werden. Ist die Differenz $\Delta Q_0 = Q_{f0} - Q_{r0} = 0$ (s. Exp. Teil) so liegt keine Adsorption vor oder oxidierte und reduzierte Form adsorbieren gleich stark. In Abb. 3.26 sind vier ausgewählte Anson-Plots der vorliegenden Messungen dargestellt. Die Extrapolation der Kurven zeigt, daß keine signifikante Differenz ΔQ_0 vorliegt, somit ist kein Unterschied im Adsorptionsverhalten von oxidierte und reduzierte Form vorhanden. Da sich die zwei Zweige des Anson-Plots bei Extrapolation praktisch im Ursprung des Koordinatensystems schneiden ($Q = 0 \text{ C}, t = 0 \text{ s}$),

kann man davon ausgehen, daß weder das Hydrazone **9** noch sein Radikalkation **9a** an der Pt-Oberfläche adsorbiert werden.

Der berechnete Diffusionskoeffizient D aus den Chronocoulometriemessungen beträgt $1,9 \pm 0,1 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ und liegt damit in derselben Größenordnung wie bei den CV-Experimenten .

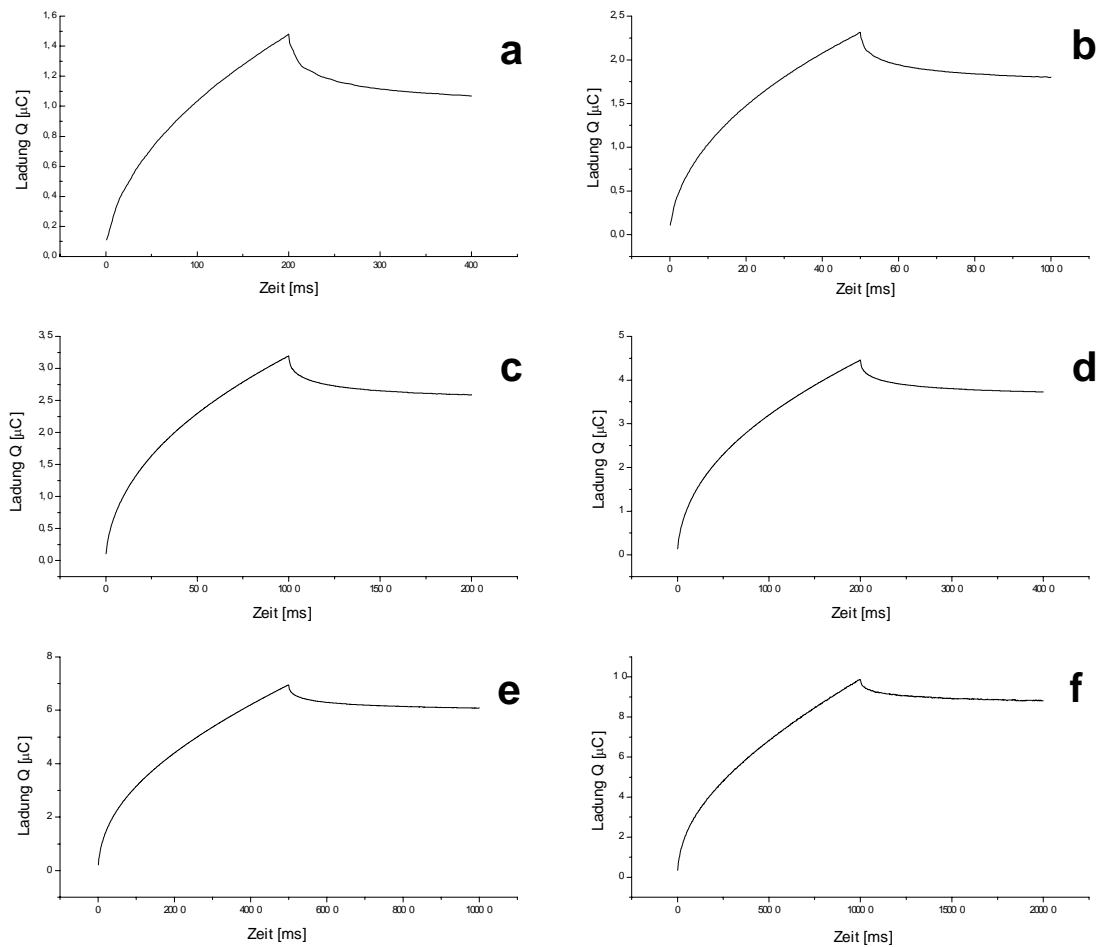


Abb. 3.23: Chronocoulogramme von Anisaldehydphenylhydrazon **9** ($c = 1,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l}$)
Pulsweiten [ms] a) 200 b) 500 c) 1000 d) 2000 e) 5000 f) 10000

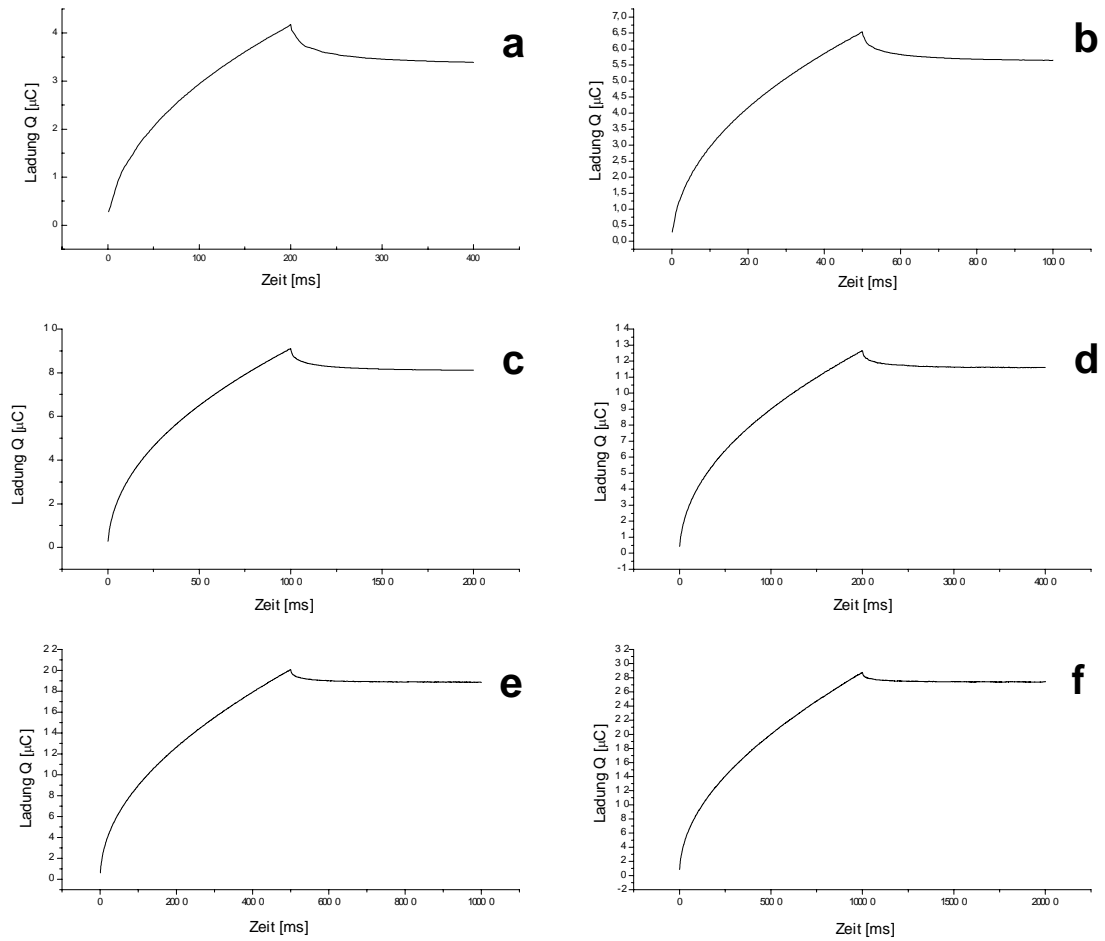


Abb. 3.24: Chronocoulogramme von Anisaldehydphenylhydrazon **9** ($c = 3,1 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l}$)
Pulsweiten [ms] a) 200 b) 500 c) 1000 d) 2000 e) 5000 f) 10000

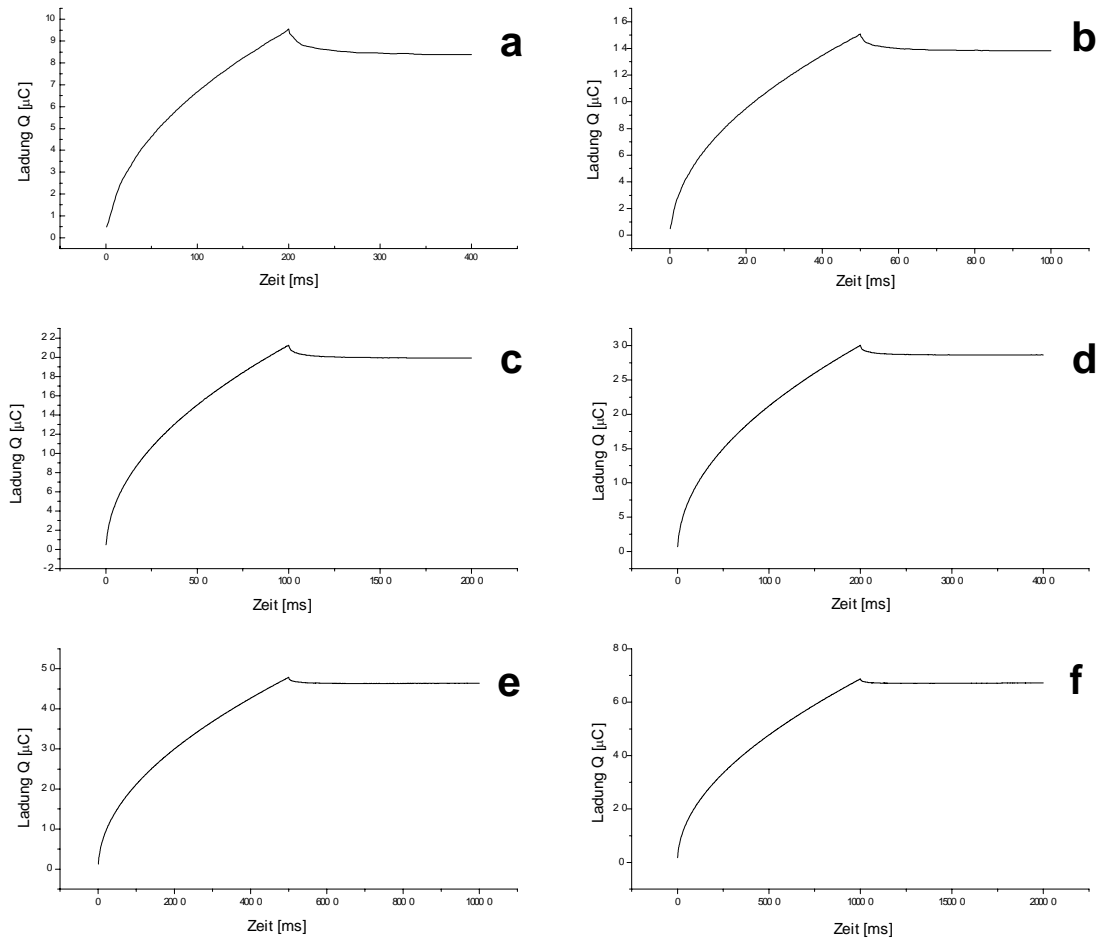
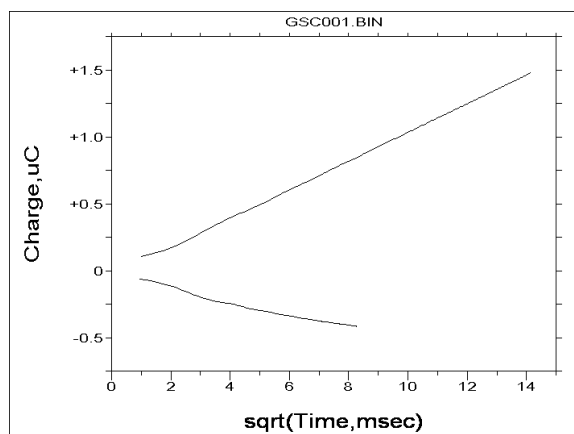
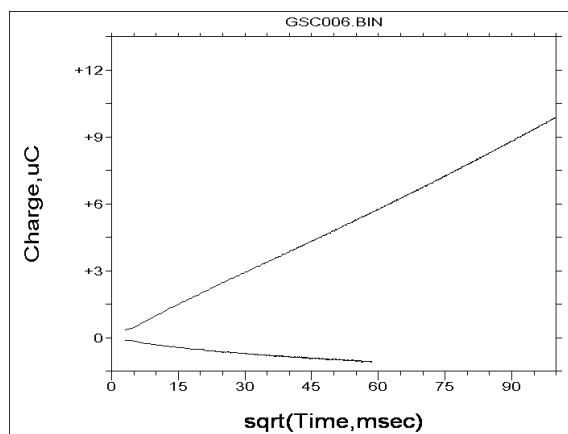


Abb. 3.25: Chronocoulogramme von Anisaldehydphenylhydrazon **9** ($c = 7,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l}$)
Pulsweiten [ms] a) 200 b) 500 c) 1000 d) 2000 e) 5000 f) 10000

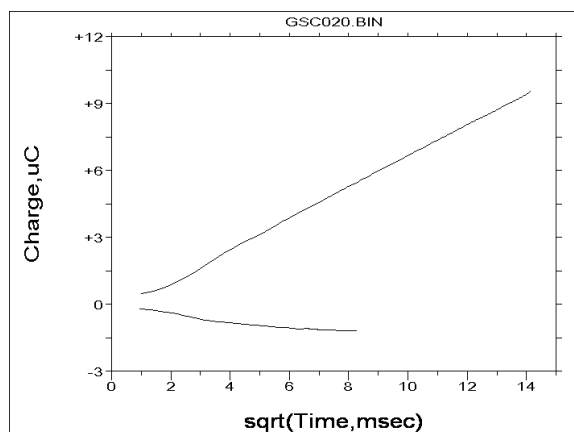
a)



b)



c)



d)

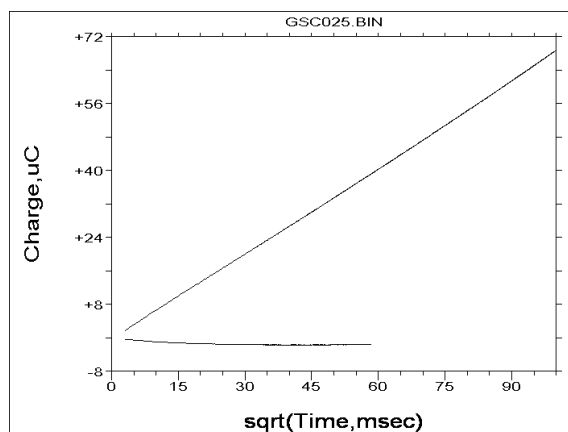


Abb. 3.26: Ausgewählte Anson-Plots der Chronocoulogramme von Anisaldehydphenylhydrazon **9**

a) $c = 1,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l}$; Pulsweite = 200 ms

b) $c = 1,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l}$; Pulsweite = 10000 ms

c) $c = 7,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l}$; Pulsweite = 200 ms

d) $c = 7,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l}$; Pulsweite = 10000 ms

3.2.2 Chronocoulometrie von Anisaldehydphenylhydrazon in CH_2Cl_2 in Gegenwart von Benzonitril

Chronocoulometriemessungen von **9** bei verschiedenen Überschußkonzentrationen an Benzonitril (Abb. 3.27-3.29) zeigen, daß der Ladungsquotient $Q_{2\tau}/Q_\tau$ im Vergleich zu den Experimenten ohne Nitril größer ist (Tab. 3.20). Insbesondere bei der 1000fachen Überschußmenge findet praktisch keine Rückreaktion mehr statt. Die Chronocoulometrie bestätigt auch hier die Ergebnisse aus den CV-Messungen.

Tab. 3.20: Ladungsquotienten $Q_{2\tau}/Q_\tau$ von Anisaldehydphenylhydrazon **9** ($c=3,3 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l}$) bei verschiedenen Überschußkonzentrationen von Benzonitril

Pulsweite [ms] →						
$c(\text{PhCN})$ [mol/l] ↓	200	500	1000	2000	5000	10000
0	0,814	0,874	0,901	0,930	0,955	0,966
$3,3 \cdot 10^{-3}$	0,820	0,897	0,919	0,951	0,969	0,982
$3,3 \cdot 10^{-2}$	0,932	0,897	0,933	0,929	0,957	0,961
$3,3 \cdot 10^{-1}$	0,966	0,965	0,975	0,965	0,985	0,990

Auch in diesem Fall schneiden sich die beiden Zweige des Anson-Plots bei Extrapolation praktisch im Ursprung des Koordinatensystems (Abb. 3.30). Somit kann auch hier davon ausgegangen werden, daß keine Adsorption an der Pt-Oberfläche auftritt (vgl. S. 47).

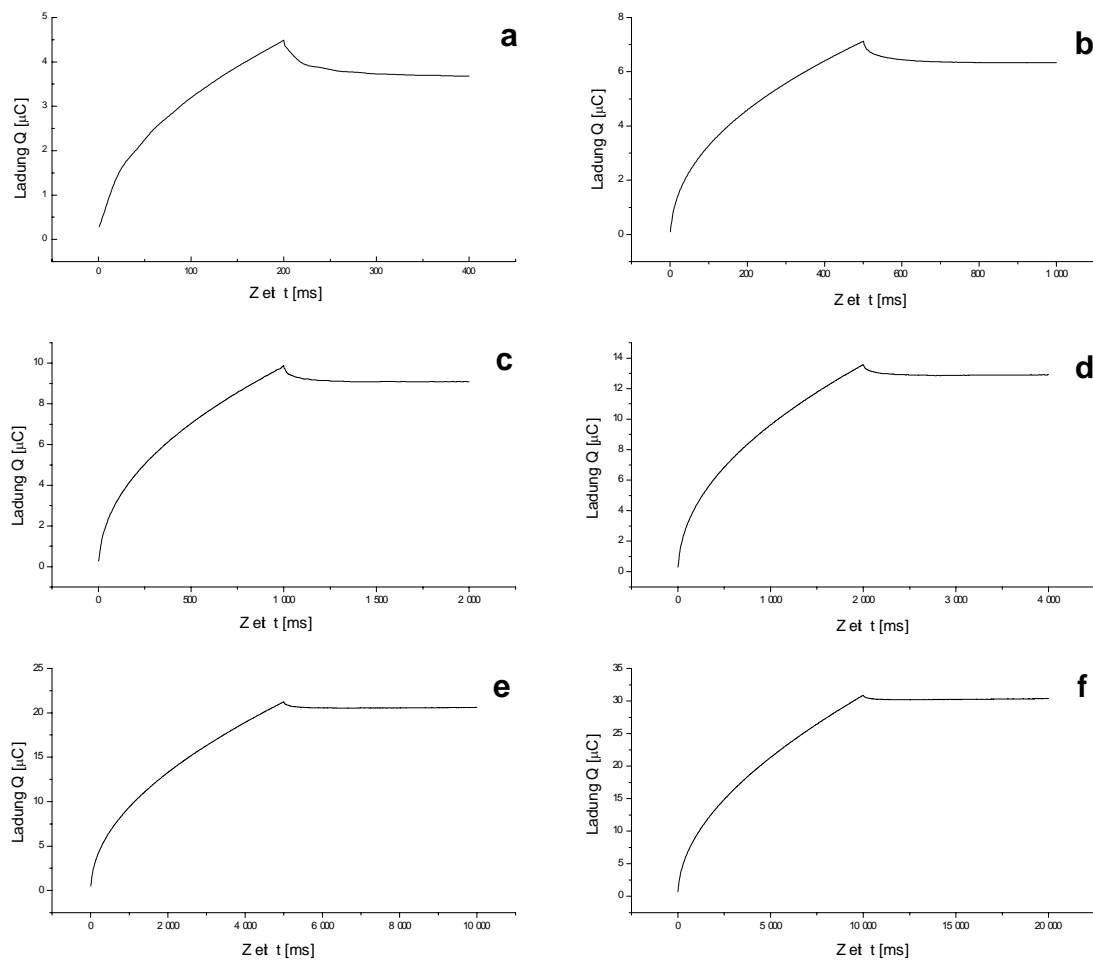


Abb. 3.27: Chronocoulogramme von Anisaldehydphenylhydrazon **9** ($c = 3,3 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l}$) in Gegenwart von Benzotrinitril ($c = 3,3 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$)

Pulsweiten τ [ms] a) 200 b) 500 c) 1000 d) 2000 e) 5000 f) 10000

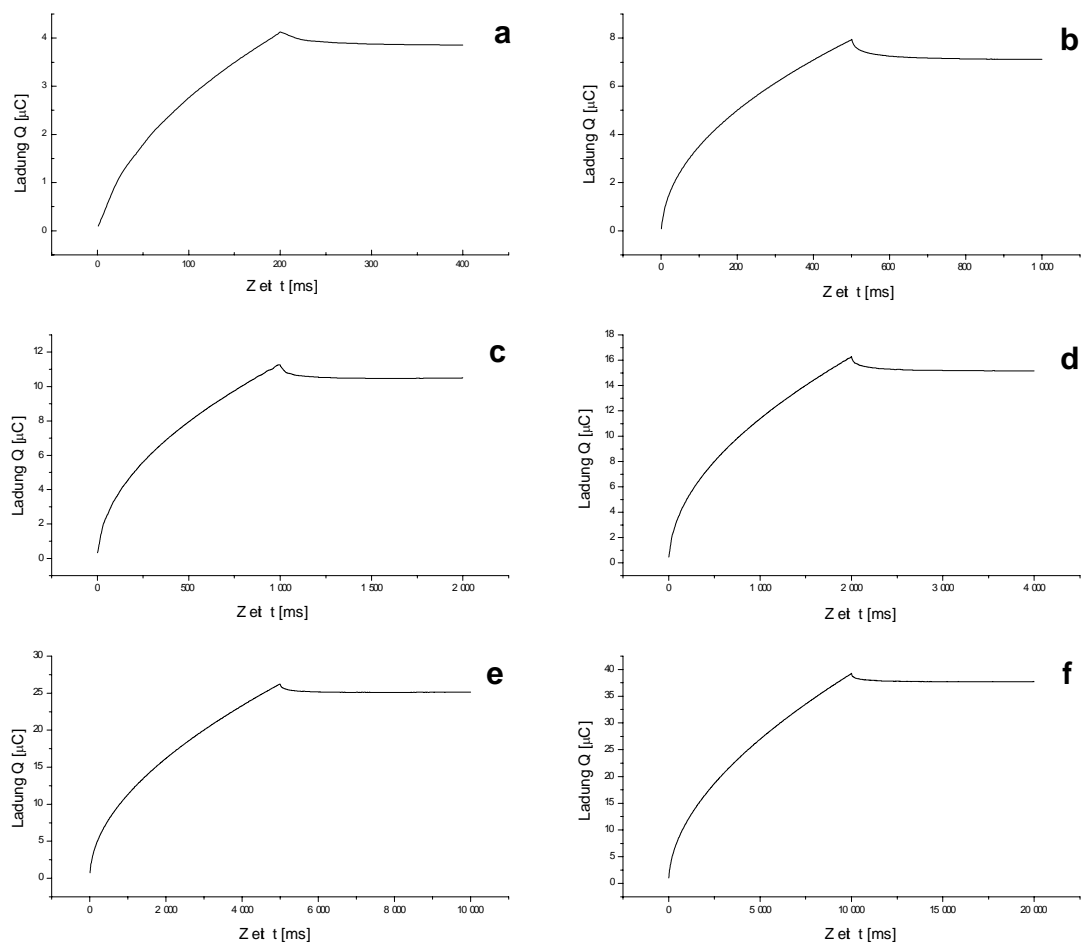


Abb. 3.28: Chronocoulogramme von Anisaldehydphenylhydrazon **9** ($c = 3,3 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l}$)
in Gegenwart von Benzonitril ($c = 3,3 \cdot 10^{-2} \text{ mol/l}$)

Pulsweiten τ [ms] a) 200 b) 500 c) 1000 d) 2000 e) 5000 f) 10000

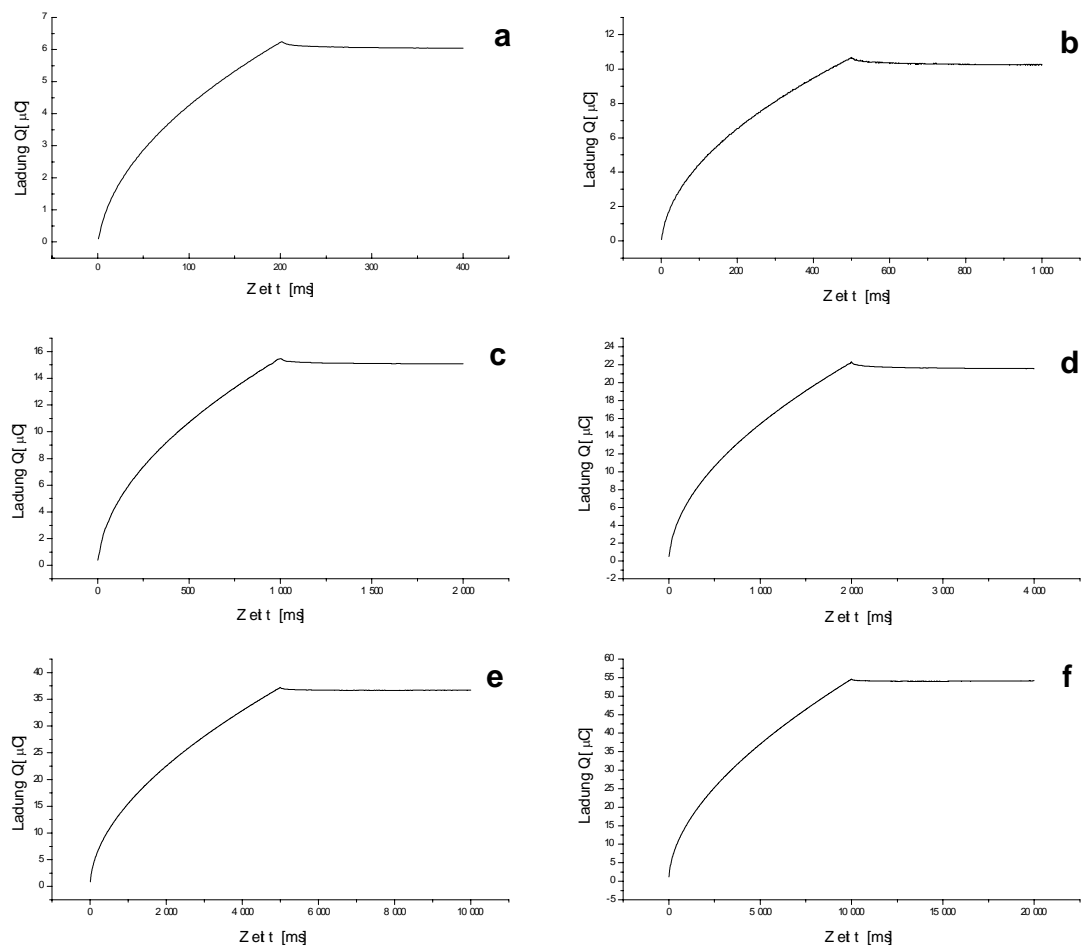
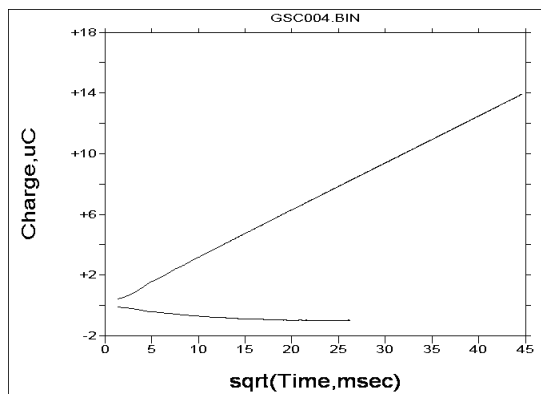


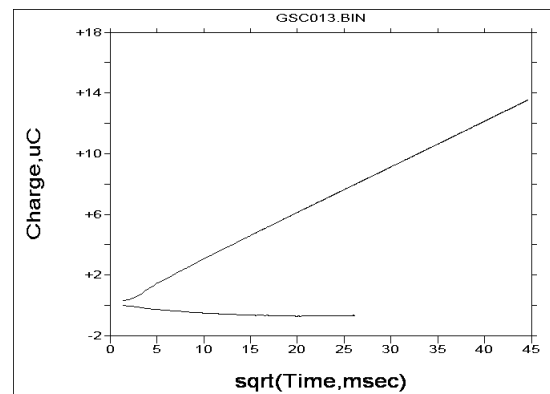
Abb. 3.29: Chronocoulogramme von Anisaldehydphenylhydrazon **9** ($c = 3,3 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l}$) in Gegenwart von Benzonitril ($c = 3,3 \cdot 10^{-1} \text{ mol/l}$)

Pulsweiten τ [ms] a) 200 b) 500 c) 1000 d) 2000 e) 5000 f) 10000

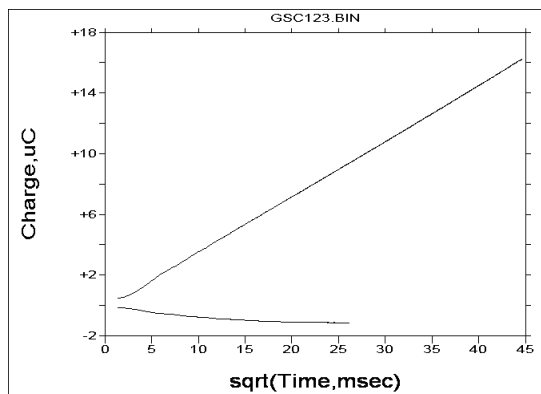
a)



b)



c)



d)

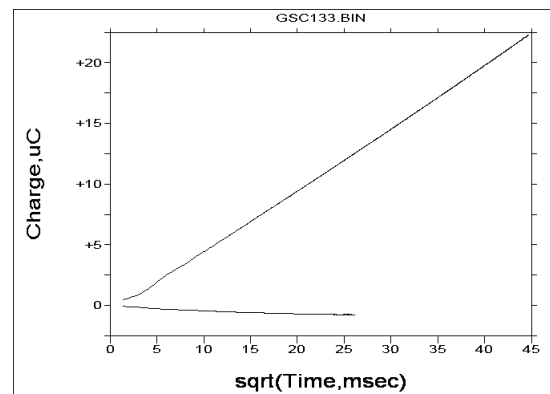


Abb. 3.30: Anson-Plots der Chronocoulogramme (Pulsweite $\tau = 2000$ ms) von **9** ($c = 3,3 \cdot 10^{-4}$ mol/l) in Gegenwart von Benzonitril

Konzentration von Benzonitril [mol/l]: a) 0 b) $3,3 \cdot 10^{-3}$ c) $3,3 \cdot 10^{-2}$ d) $3,3 \cdot 10^{-1}$

3.3 Elektrolyse

3.3.1 Elektrolyse/Coulometrie von Anisaldehydphenylhydrazon in CH_2Cl_2 ohne Zusätze

Durch erschöpfende Elektrolyse bei konstantem Potential kann durch Messung der insgesamt umgesetzten Ladung (Coulometrie) auf einfache Weise die Zahl n der übergehenden Elektronen ermittelt werden. Diese Methode sollte die Ergebnisse aus den CC- und CV-Messungen, daß **9** in einem Einelektronenübergang oxidiert wird, bestätigen.

Die Elektrolyse von Anisaldehydphenylhydrazon **9** bei +900 mV ergab einen Mittelwert für n von $1,26 \pm 0,07$. Der Wert liegt höher als 1, was vermutlich auf Oxidationen der Folgeprodukte zurückzuführen ist. Abb. 3.31 zeigt, daß sich die Kurve der geflossenen Ladung stark von einem im Idealfall exponentiellen Verlauf unterscheidet. Gegen Ende der Elektrolyse zeigt die Kurve nahezu lineares Verhalten, was auf die langsame Oxidation einer Zwischenstufe zurückzuführen sein könnte. Durch die lange Zeitspanne der Elektrolyse im Vergleich zu den schnelleren Methoden Cyclovoltammetrie und Chronocoulometrie können relativ langsame chemische Reaktionen die gemessene Ladung erhöhen.

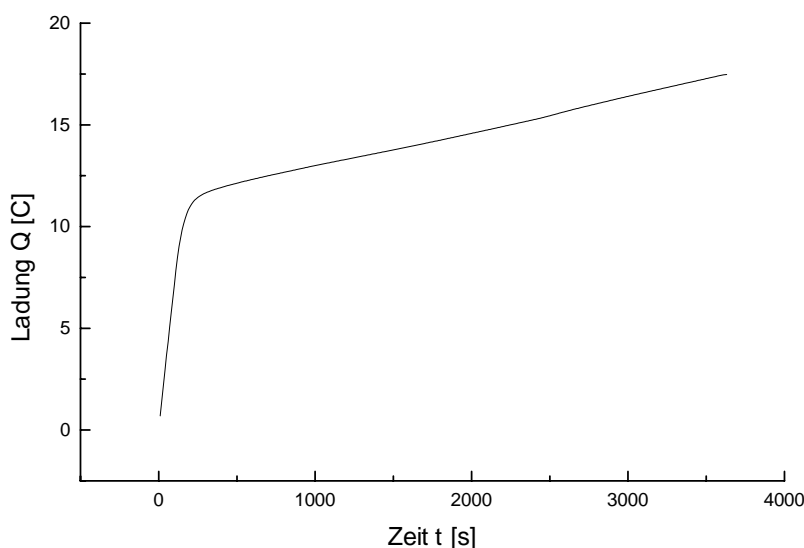


Abb. 3.31: Verlauf der geflossenen Ladung während der Elektrolyse von **9**

Direkt nach Anlegen des Potentials beginnt sich die Lösung dunkelrot zu färben. Die in-situ-ESR-Messung zeigt kein Signal, was die schnelle Abreaktion der Radikalkationen untermauert. Die intensive Farbe ist auf die gebildeten Dimere zurückzuführen^[26].

3.3.2 Elektrolyse/Coulometrie von Anisaldehydphenylhydrazon in CH_2Cl_2 in Gegenwart von Benzonitril

Die Elektrolyse von **9** wurde in Gegenwart der 100fachen Überschußmenge an Benzonitril durchgeführt. Die Coulometrie ergab einen Mittelwert für n von $1,75 \pm 0,06$. Es werden also, wie bereits bei der CV-Messung beobachtet, mehr Elektronen umgesetzt als bei der Elektrolyse des Hydrazons ohne Zusätze. Um festzustellen, ob tatsächlich eine Reaktion des oxidierten Hydrazons mit Benzonitril stattgefunden hat, wurde die Elektrolyse im präparativen Maßstab durchgeführt. Auch bei diesem Experiment färbte sich die Lösung tiefrot. Nach Abtrennen des Dichlormethans und des überschüssigen Benzonitrils konnte mit Petrolether aus dem fast schwarzen Rückstand eine grüne Substanz extrahiert werden. Die Dünnschichtchromatographie mit Petrolether/Essigsäureethylester im Verhältnis 9:1 als Fließmittel zeigte das Vorliegen nur eines Produktes in der extrahierten Lösung. Im Massenspektrum konnte ein Peak bei 328 m/z beobachtet werden, was dem Molekülpeak eines Adduktes von Benzonitril an ein einfach deprotoniertes Anisaldehydphenylhydrazonmolekül entspricht. Aus technischen Gründen wurde das Massenspektrum in Gegenwart von 1% Essigsäure durchgeführt (s. Exp. Teil), so daß der Molekülpeak auch von einem protonierten Triazol stammen könnte. Der Nachweis einer Reaktion von Anisaldehydphenylhydrazon mit Benzonitril ist somit erbracht. Aus den bisherigen Ergebnissen konnte allerdings noch nicht zwischen den möglichen Reaktionswegen A,B oder C unterschieden werden. Eine mögliche Aufklärung sollte die Elektrolyse von **9** in Gegenwart von Benzonitril in basischem Medium liefern. Durch die Base wird das primär gebildete Radikalkation schneller deprotoniert als das Benzonitril angreifen kann. Somit wäre das System gezwungen, den Reaktionsweg B oder C einzuschlagen. Wird dann im Massenspektrum kein entsprechender Molekülpeak gefunden werden, so muß der Mechanismus nach Weg A, also über den schnellen nucleophilen Angriff des Benzonitrils auf das Radikalkation, ablaufen.

3.3.3 Elektrolyse/Coulometrie von Anisaldehydphenylhydrazon in CH_2Cl_2 in Gegenwart von Benzonitril und 2,6-Lutidin

Die Elektrolyse von **9** wurde in Gegenwart der 100fachen Überschußmenge an Benzonitril und der 10fachen Überschußmenge an 2,6-Lutidin durchgeführt. Die Coulometrie ergab einen Mittelwert für n von $1,21 \pm 0,25$. Dieser geringe Wert ist erstaunlich, da ein Zweielektronenübergang zu erwarten wäre. Möglicherweise wird die Arbeitselektrode im Verlauf der Elektrolyse passiviert. Die Zunahme der Ladung während der Elektrolyse entspricht in diesem Fall eher einem exponentiellen Gesetz (Abb. 3.32), wobei eine Tendenz zu linearem Verhalten gegen Ende des Experiments auch hier zu erkennen ist.

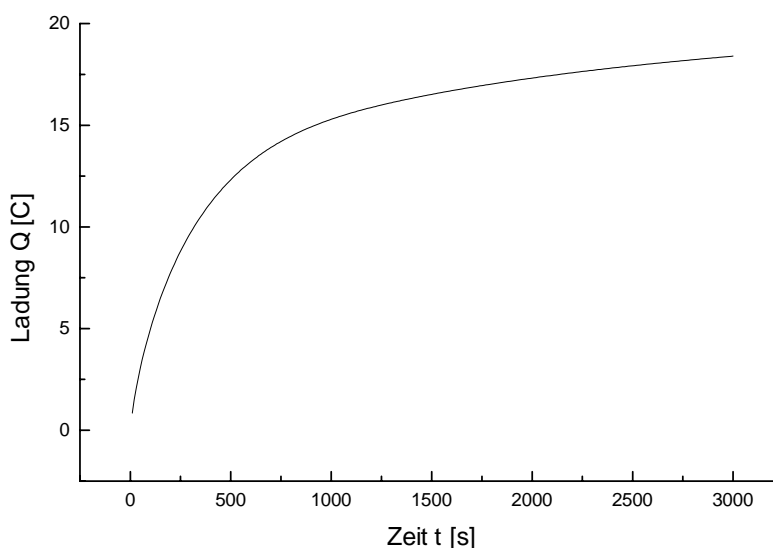


Abb. 3.32: Verlauf der geflossenen Ladung während der Elektrolyse von **9** Gegenwart von Benzonitril und 2,6-Lutidin

In basischem Medium tritt nach Anlegen des Potentials eine hellrote, deutlich weniger intensive Farbe auf. Dieses Phänomen ist darauf zurückzuführen, daß in Gegenwart von Basen andere Dimere gebildet werden (s. Kap. 3.1.1) als in neutralem Medium. Ein ähnlicher Unterschied in den Farben wurde auch von Lameille et al.^[18] bei den Untersuchungen an Benzaldehydphenylhydrazon **9** beobachtet.

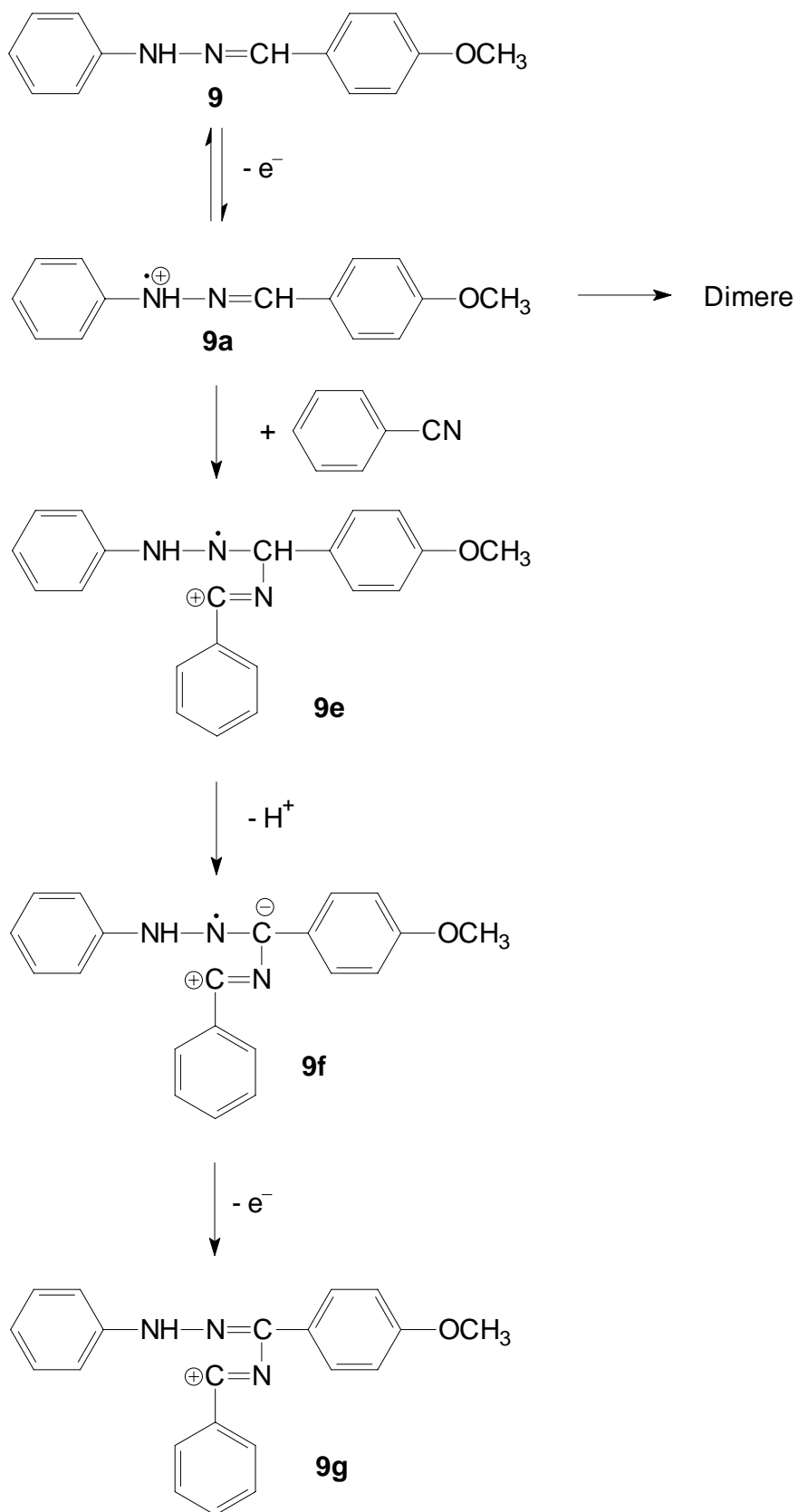
Das Massenspektrum der aufgearbeiteten Lösung zeigte keinen Peak der einem Addukt von Benzonitril an Benzaldehydphenylhydrazon entspräche. Somit wird die Bildung des Produkts in basischem Medium über das Nitrilimin **9d** oder über das Kation **9c** unterdrückt. Die Reaktionswege B und/oder C, die durch die Anwesenheit einer Base erzwungen worden wären, laufen also unter den vorliegenden Reaktionsbedingungen nicht ab. Die Reaktion von **9** mit Benzonitril in Dichlormethan verläuft nach Weg A.

4. Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit konnte gezeigt werden, daß die Reaktion von Anisaldehydphenylhydrazon **9** mit Benzonitril in Dichlormethan elektrochemisch ausgelöst werden kann. Die Experimente in basischem Medium wiesen nach, daß weder eine 1,3-dipolare Cycloaddition eines Nitrilimins **9d** mit Benzonitril, noch eine nucleophile Addition des Nitrils an das Kation **9c** abläuft (Weg B bzw. C in Schema 1.3). Eine wie in der Literatur^{[11], [16], [17]} beschriebene Abfangreaktion eines elektrochemisch generierten Nitrilimins mit Dipolarophilen ist unter den vorgegebenen Bedingungen (Raumtemperatur, CH₂Cl₂ als Solvens) nicht möglich. Das Hydrazon **9** wird in einem Einelektronenübergang zum Radikalkation **9a** oxidiert. Dabei schließt sich eine Dimerisierungsreaktion an, welche bei schneller Reduktion von **9a** unterdrückt werden kann. Der Redoxprozeß ist bei schneller Zeitskala quasireversibel. Bei hohem Überschuß von Benzonitril kann durch schnelle nucleophile Addition an **9a** die Rückreduktion vollständig unterdrückt werden. Das entstandene Addukt **9e** kann über eine Deprotonierung zum Neutralradikal **9f** und anschließende Weiteroxidation ein Kation **9g** bilden (Schema 4.1). Durch Ringschluß über die nucleophile Addition der NH-Gruppe an den positiv geladenen Nitrilkohlenstoff mit anschließender Deprotonierung ist dann eine Bildung eines 1,2,4-Triazols möglich.

Weiterhin konnte gezeigt werden, daß eine Variation der Substituenten an den Phenylgruppen einen Einfluß auf die Peakpotentiale E_p haben. Elektronenschiebende Reste begünstigen die Oxidation und weisen daher auf eine Stabilisierung der durch die Primäroxidation entstandenen Radikalkationen hin.

Im Hinblick auf die Anwendung dieser Reaktion in der kombinatorischen Mikroelektrochemie sollten die Ergebnisse dieser Arbeit Ansätze zur Optimierung liefern können.



Schema 4.1: Ablauf der elektrochemisch induzierten Reaktion von Anisaldehydphenylhydrazon **9** mit Benzonitril in CH_2Cl_2

5. Experimenteller Teil

5.1 Elektroanalytische Experimente

5.1.1 Geräte

Für die CV- und CC-Messungen wurde eine Glaszelle mit Dreielektrodenanordnung aus Arbeits-, Referenz- und Gegenelektrode verwendet. Als Arbeitselektrode diente eine Platin-Scheibenelektrode ($\varnothing = 3 \text{ mm}$) der Firma Bioanalytical Systems (West Lafayette, USA). Gegenelektrode war eine Wendel aus Platindraht ($\varnothing = 1 \text{ mm}$). Als Doppelreferenzelektrode wurde ein Silberdraht in einer $0,01 \text{ M AgClO}_4 / 0,1 \text{ M TBAHFP} / \text{CH}_3\text{CN}$ -Lösung verwendet. Diese Elektrode war durch eine Glasfritte von einer $0,1 \text{ M TBAHFP} / \text{CH}_3\text{CN}$ -Lösung und diese wiederum über eine Glasfritte von einer Haber-Luggin-Kapillare getrennt. Parallel zu dieser Anordnung tauchte ein Platindraht ($\varnothing = 0,5 \text{ mm}$) in die Meßlösung, welcher über einen Kondensator ($C = 0,01 \text{ }\mu\text{F}$) mit dem Silberdraht verbunden war^[42]. Die Steuerung der Messungen erfolgte über eine Bioanalytical Systems Electrochemical Workstation BAS 100B/W mit der entsprechenden Software BAS 100 W Version 2.0.

Die Elektrolysen wurden in einer mit einem Kühlmantel versehenen kombinierten Elektrolyse/CV-Meßzelle durchgeführt. Im Kathodenraum diente ein Platinnetz als Gegenelektrode. Im Anodenraum befanden sich die Doppelreferenzelektrode sowie ein Platinnetz als Arbeitselektrode bei Elektrolysen und eine Platin-Scheibenelektrode als Arbeitselektrode bei CV-Messungen. Kathoden- und Anodenraum waren durch eine Glasfritte voneinander getrennt^[43].

5.1.2 Lösungsmittel

Bei allen Experimenten wurde mit Cyclohexen stabilisiertes Dichlormethan der Firma FLUKA verwendet. Die Abtrennung des Stabilisators erfolgte durch fraktionierte Destillation über eine Füllkörperkolonne. Zur Trocknung wurde das Dichlormethan mit basischem Al_2O_3 versetzt und unter Argon aufbewahrt. Vor den Experimenten wurde durch Zusatz von Leitsalz eine $0,1 \text{ M TBAHFP}/\text{CH}_2\text{Cl}_2$ -Lösung angesetzt. Diese wurde durch dreimaliges Ausführen eines sog. freeze-pump-thaw-Zyklus entgast. Dazu wurde der Kolben zum Einfrieren der Lösung in flüssigen, tiefkalten Stickstoff getaucht und am Hochvakuum ca. 15 min evakuiert. Durch anschließendes Eintauchen des Kolbens in warmem Wasser wurde die Lösung wieder aufgetaut.

5.1.3 Leitsalz

Als Leitsalz wurde bei allen Messungen Tetrabutylammoniumhexafluorophosphat $(n\text{-Bu})_4\text{NPF}_6$ verwendet. Dieses wurde aus Ammoniumhexafluorophosphat und Tetra-n-butylammoniumbromid (beide von FLUKA) hergestellt^[44].

5.1.4 Darstellung der untersuchten Verbindungen

Darstellung von Benzaldehydphenylhydrazon **6**^[45]

25 ml Wasser und 2,5 ml (0,026 mol) Phenylhydrazin werden tropfenweise mit 50%iger Essigsäure versetzt bis das Phenylhydrazin gerade gelöst ist. Nach Zugabe von 2,6 ml (0,026) mol Benzaldehyd fällt ein schwach gelber Niederschlag aus. Der Niederschlag wird abgesaugt, mit verd. Essigsäure gewaschen und in Ethanol umkristallisiert. Es entstehen farblose Nadeln. Ausbeute: 3,69 g (0,019 mol; 73%). Schmelzpunkt: 156 °C (Lit.^[46]: 156 °C)
 $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta(\text{ppm}) = 112,8 ; 120,2 ; 126,3 ; 128,5 ; 128,7 ; 129,4 ; 135,4 ;$
144,7 (aromat.); 137,4 (Aldehyd-C)

Darstellung von Benzaldehyd-4-nitrophenylhydrazon **7**^[47]

Eine heiße Lösung von v. 3,17 g (0,021 mol) p-Nitrophenylhydrazin in 50 ml Ethanol wird mit 2,0 ml (0,021 mol) Benzaldehyd versetzt. Diese Mischung wird zum Aufkochen erhitzt. Nach Abkühlen bildet sich ein orangeroter Niederschlag. Dieser wird abgesaugt und in Ethanol umkristallisiert. Es bilden sich orangerote Nadeln. Ausbeute: 2,27 g (0,09 mol; 45%). Schmelzpunkt: 188 °C (Lit.^[47]: 192-193 °C)
 $^{13}\text{C-NMR}$ (Aceton-d_6): $\delta(\text{ppm}) = 112,2 ; 126,6 ; 127,3 ; 129,5 ; 130,0 ; 140,3 ; 142,4 ;$
151,5 (aromat.); 135,9 (Aldehyd-C)

Darstellung von Benzaldehyd-4-methoxyphenylhydrazon **8**^[48]

3,8 g (0,022 mol) 4-Methoxyphenylhydraziniumchlorid werden in 80 ml Wasser gelöst. Nach Zugabe von 2,23 ml (0,022 mol) Benzaldehyd fällt ein gelber Niederschlag aus. Dieser wird abgesaugt und in Ethanol umkristallisiert. Es bildet sich ein gelbes Pulver. Ausbeute: 0,01 g (0,00004 mol; 0,2%; geringe Ausbeute durch Fehler beim Umkristallisieren). Schmelzpunkt: 124 °C (Lit.^[48]: 124 °C)

^{13}C -NMR (CDCl_3): $\delta(\text{ppm}) = 114,1 ; 114,9 ; 126,1 ; 128,2 ; 128,6 ; 135,5 ; 145,0 ;$
 $155,4$ (aromat.); $55,8$ (Methoxy-C); $136,8$ (Aldehyd-C)

Darstellung von Anisaldehydphenylhydrazon **9**^[49]

2,17 ml (0,022 mol) Phenylhydrazin gelöst in 30 ml Wasser werden mit 2,69 ml (0,022 mol) Anisaldehyd versetzt. Es fällt ein schwach gelber Niederschlag aus. Nach Absaugen des Niederschlags und Umkristallisieren in Ethanol entstehen weiße Blättchen. Ausbeute: 3,76 g (0,017 mol; 75%). Schmelzpunkt: $121\text{ }^\circ\text{C}$ (Lit.^[49]: $120\text{-}121\text{ }^\circ\text{C}$).

^{13}C -NMR (CDCl_3): $\delta(\text{ppm}) = 114,0 ; 123,3 ; 124,1 ; 129,4 ; 129,7 ; 132,8 ; 159,0 ;$
 $174,1$ (aromat.); $55,3$ (Methoxy-C); $134,0$ (Aldehyd-C)

Darstellung von Anisaldehyd-4-methoxyphenylhydrazon **10**^[45]

3,4 g (0,020 mol) 4-Methoxyphenylhydraziniumchlorid werden in 70 ml dest. Wasser gelöst. Nach Zugabe von 2,37 ml (0,020 mol) Anisaldehyd fällt ein gelbbrauner Niederschlag aus. Dieser wird abgesaugt und in Ethanol umkristallisiert. Es bilden sich schwach gelbe Nadeln. Ausbeute: 1,70 g (0,007 mol; 34%). Schmelzpunkt: $128\text{ }^\circ\text{C}$ (Lit.^[48]: $126\text{ }^\circ\text{C}$)

^{13}C -NMR (CDCl_3): $\delta(\text{ppm}) = 114,0 ; 114,1 ; 114,8 ; 127,5 ; 128,4 ; 139,3 ; 153,7 ;$
 $159,9$ (aromat.); $55,4 ; 55,8$ (Methoxy-C); $137,0$ (Aldehyd-C)

Benzonitril, 2,6-Lutidin, Pyridin

Benzonitril, Pyridin (aus Chemikalienausgabe) und 2,6-Lutidin (FLUKA) wurden zur Reinigung fraktioniert destilliert und unter Argon auf Molsieb (4 \AA) aufbewahrt.

5.1.5 Vorbereitung der Messungen

Die CV- und CC-Experimente wurden bei Raumtemperatur unter Argonatmosphäre durchgeführt. Für die Messungen wurden jeweils 20 ml Lösungsmittel verwendet. Vor Beginn der Experimente und gegebenenfalls vor einzelnen Messungen wurde die Pt-Scheibenelektrode mit Al_2O_3 (BUEHLER, Korngröße ca. $0,3 \mu\text{m}$) in Wasser ca. 1 min poliert. Nach jeder Einzelmessung wurde die Meßlösung kurz gerührt. Vor den Messungen wurden Cyclovoltammogramme des Lösungsmittels in einem Potentialbereich von -2 V bis $+2 \text{ V}$ aufgenommen, um eventuell vorhandene elektroaktive Verunreinigungen zu erkennen.

5.1.6 Durchführung der Messungen

Für CV-Experimente, die quantitativ ausgewertet werden sollten, wurden im betreffenden Potentialbereich zunächst für jede gemessene Vorschubgeschwindigkeit Grundstromvoltammogramme des Lösungsmittels aufgenommen. Anschließend erfolgte die eigentliche Messung der zu untersuchenden Substanz bei mehreren Konzentrationen. Analog wurde bei der Chronocoulometrie vorgegangen. Ein Problem bei der CV ist die Verzerrung der Kurven durch einen Spannungsabfall $\Delta E = iR$ zwischen der Arbeitselektrode und der Spitze der Haber-Luggin-Kapillare, iR -drop genannt. Dieser Effekt macht sich insbesondere bei höheren Vorschubgeschwindigkeiten bemerkbar, da dann die Peakströme größer sind. Den Auswirkungen des iR -drop kann durch eine Kompensationsschaltung entgegengewirkt werden, was allerdings Oszillationen der Meßkurve am Rand des Potentialfensters zur Folge hat^[32]. Aufgrund der sinnvolleren Auswertung einer unverzerrten Kurve wurden diese Oszillationen in Kauf genommen und der Spannungsabfall in der Regel zu 100% kompensiert.

Die Elektrolysen wurden unter ständigem Rühren bei einer konstanten Temperatur von $20 \text{ }^\circ\text{C}$ um Erwärmungen der Lösung zu vermeiden, durchgeführt. Ein Abbruch der Elektrolyse erfolgte, nach dem der Strom unter 1% des Anfangsstroms abgesunken war. Konnte danach mittels CV-Messungen noch Ausgangssubstanz nachgewiesen werden, wurde die Lösung unter denselben Bedingungen nochmals elektrolysiert.

5.1.7 Auswertung

Cyclovoltammetrie

Zur Auswertung der Meßkurven wurden die Grundstromvoltammogramme von den Meßvoltammogrammen subtrahiert. Die Ablesung der Peakpotentiale E_p und die auf die Nulllinie bezogenen Peakströme $(i_p)_0$ sowie den ebenfalls auf die Nulllinie bezogenen Strom am Umschaltpotential $(i_{sp})_0$ erfolgte mit der Software BAS 100 W Version 2.0. Aus diesen Werten konnten dann folgende wichtige Größen berechnet werden^[27]:

$$\text{Formalpotential } E^0 \quad E^0 = \frac{E_p^{\text{hin}} + E_p^{\text{rück}}}{2} \quad \text{Gl. 5.1}$$

$$\text{Peakpotentialdifferenz } \Delta E_p \quad \Delta E_p = E_p^{\text{rück}} - E_p^{\text{hin}} \quad \text{Gl. 5.2}$$

$$\text{Peakstromverhältnis } i_p^{\text{rück}}/i_p^{\text{hin}} \quad \frac{i_p^{\text{rück}}}{i_p^{\text{hin}}} = \frac{(i_p^{\text{rück}})_0}{(i_p^{\text{hin}})_0} + 0,485 \frac{(i_{sp})_0}{(i_p^{\text{hin}})_0} + 0,086 \quad \text{Gl. 5.3}$$

$$\text{Diffusionskoeffizient } D \quad D = \frac{(i_p^{\text{hin}})_0^2}{n^3 A^2 (c^0)^2 \nu} \cdot 1,39 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ s}^2 \quad \text{Gl. 5.4}$$

wobei n die Anzahl der ausgetauschten Elektronen, A die elektroaktive Fläche der Elektrode und ν die Vorschubgeschwindigkeit ist.

Die Bestimmung der elektroaktiven Fläche A erfolgte durch CV-Messungen des Systems Ferrocen/Ferrocinium (Fc/Fc^+). Dazu wurde die Peakströme $(i_p^{\text{ox}})_0$ ermittelt und in folgende Gleichung eingesetzt^[27]:

$$A = \frac{(i_p^{\text{ox}})_0}{n^{3/2} c^0 \nu^{1/2} D_{\text{Fc}}^{1/2}} \cdot 11,8 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^2 \quad \text{Gl. 5.5}$$

Für den Diffusionskoeffizienten D_{Fc} von Ferrocen in Dichlormethan bei 20-25 °C wurde der Wert $2,32 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ verwendet^[50]. Die Auswertung der Messungen ergab einen Mittelwert für A von $6,5 \pm 0,9 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^2$.

Zur besseren Vergleichbarkeit der Meßwerte in verschiedenen Lösungsmitteln ist es üblich, die experimentell ermittelten Potentiale auf das Potential eines Standardredoxsystems zu beziehen. Hierbei wurde ebenfalls das System Ferrocen/Ferrocinium verwendet. Die Messungen ergaben dabei einen Mittelwert für $E^0(\text{Fc}/\text{Fc}^+)$ von $226 \pm 2 \text{ mV}$.

Bei allen weiteren Messungen wurden die erhaltenen Potentiale gemäß

$$E(\text{korr.}) = E(\text{Ag}/\text{Ag}^+) - E^0(\text{Fc}/\text{Fc}^+) \quad \text{Gl. 5.6}$$

korrigiert, wobei $E(\text{Ag}/\text{Ag}^+)$ die gegen die Ag/Ag^+ -Referenzelektrode gemessenen Potentiale sind.

Chronocoulometrie

Bei der Chronocoulometrie wurden die Chronocoulogramme ebenfalls grundstromsubtrahiert. Aus den Meßkurven wurden die umgesetzten Ladungen Q_τ und $Q_{2\tau}$ nach Ablauf der Pulsweiten τ bzw. 2τ abgelesen. Aus dem Anson-Plot^[42], einer Auftragung der umgesetzten Ladung Q_f (forward step) gegen $t^{1/2}$ sowie Q_r (reverse step) gegen $\theta = \tau^{1/2} + (t-\tau)^{1/2} - t^{1/2}$ auf derselben Zeitachse, konnten die Steigungen S (in $10^{-7} \text{ C}/(\text{ms})^{1/2}$) erhalten werden. Über S ließen sich nach folgender Gleichung die Diffusionskoeffizienten bestimmen:

$$D = \frac{S^2}{n^2 A^2 (c^0)^2} \cdot 8,44 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1} \quad \text{Gl. 5.7}$$

Um qualitative Aussagen über das Adsorptionsverhalten der betreffenden Substanz machen zu können, mußten die Achsenabschnitte des Anson-Plots bestimmt werden. Dies wurde mittels Extrapolation der Geraden erreicht. Um Verfälschungen durch den kapazitiven Ladestrom i_{dl} bei Aufladung der Doppelschicht zu Beginn des „forward step“ und des „reverse step“ zu vermeiden, wertete das Programm nur die letzten 80% der Meßpunkte aus.

Elektrolyse mit Coulometrie

Die Anzahl n der umgesetzten Elektronen bei der Elektrolyse wurde durch folgende Gleichung ermittelt:

$$n = \frac{Q_{\text{net}}}{F \cdot N_0} \quad \text{Gl. 5.8}$$

mit $F = 96485 \text{ C/mol}$ als Faraday-Konstante und N_0 als eingesetzte Menge der zu untersuchenden Substanz. Die Nettoladungsmenge Q_{net} wird durch Subtraktion des Grundstromanteils Q_{bc} von der insgesamt gemessenen Ladungsmenge Q_{tot} erhalten. Zur Berechnung von Q_{tot} wurde der bei Ende des Experiments gemessene Strom i_{bc} verwendet.

Präparative Elektrolyse

Zur Untersuchung der nach Elektrolysen von **9** mit Benzonitril sowie von **9** mit Benzonitril und 2,6-Lutidin erhaltenen Produkte wurde zunächst die Lösung der Elektrolysezelle entnommen und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer abgezogen. Anschließend wurde überschüssiges Benzonitril am Hochvakuum bei $60 \text{ }^\circ\text{C}$ entfernt. Der verbliebene Rückstand wurde zur Abtrennung des Leitsalzes mit Petrolether 60/90 versetzt und die flüssige Phase abfiltriert. Das Filtrat wurde am Rotationsverdampfer eingeeengt. Die Kontrolle der Reinheit erfolgte durch Dünnschichtchromatographie auf Polygram AIOX N/UV₂₅₄-Platten der Firma MACHEREY & NAGEL (Korngröße Al_2O_3 ca. $0,2 \text{ mm}$) mit einer Mischung aus Petrolether 60/90 und Essigsäureethylester im Verhältnis 9:1. Die eingeengte Lösung wurde massenspektrometrisch untersucht.

5.1.8 Simulationen

Die Simulationen wurden mit dem Programm DigiSim^[51] (BAS Version 2.0) mit dem Rechenalgorithmus FIFD^[52] durchgeführt.

5.2 Massenspektrometrie

Die Elektrospray-Massenspektren wurden von Dietmar Schmid mit einem APEXTM II ESI/MALDI-FT-ICR-MS der Firma BRUKER DALTONIK, Bremen durchgeführt. Zur Erzeugung von Ionen wurde der Lösung 1% Essigsäure zugesetzt, was eine Protonierung der Meßsubstanz bewirkt.

5.3 ESR-Spektroskopie

Die ESR-Spektren wurden von Paul Schuler mit einem BRUKER ESP 300-Spektrometer aufgenommen.

6. Literatur

- [1] D. Tiebes in *Combinatorial Chemistry*, G. Jung (Ed.), WILEY-VCH Verlag Weinheim, **1999**, 1.
- [2] V. Austel in *Combinatorial Chemistry*, G. Jung (Ed.), WILEY-VCH Verlag Weinheim, **1999**, 77.
- [3] B. Speiser, *Curr. Org. Chem.* **1999**, 3, 171-191.
- [4] J. Zhang, P. R. Unwin, *J. Phys. Chem. B* **2000**, 104, 2341-2347.
- [5] C. A. Wijayawardhana, G. Wittstock, H. B. Halsall, W. R. Heineman, *Anal. Chem.* **2000**, 72, 333-338.
- [6] B. Gollas, P. N. Bartlett, G. Denuault, *Anal. Chem.* **2000**, 72, 349-356.
- [7] S. E. Booth, C. M. Dreef-Tromp, P. H. H. Hermkens, J. A. P. A. de Man, H. C. J. Ottenheijm in *Combinatorial Chemistry*, G. Jung (Ed.), WILEY-VCH Verlag Weinheim, **1999**, 54.
- [8] E. Gunic, I. Tabakovic, *J. Org. Chem.* **1988**, 53, 5081-5087.
- [9] N. Henning, T. Daßler, W. Jugelt, *Z. Chem.* **1982**, 21. Jg., Heft 9, 25-26.
- [10] H. Lund in *Organic Electrochemistry. An Introduction and a Guide*, H. Lund, M. Baizer (Ed.), Marcel Dekker Inc. New York, **1991**, 706.
- [11] S. Crljenak, I. Tabakovic, D. Jeremic, I. Gaon, *Acta Chem. Scand. B* 37, **1983**, 6, 527-535.
- [12] T. L. Gilchrist, *Heterocyclenchemie*, VCH Verlagsgesellschaft Weinheim, **1995**, 306.
- [13] R. Huisgen, R. Grashey, M. Seidel, G. Wallbillich, H. Knupfer, R. Schmidt, *Liebigs Ann. Chem.* **1962**, 653, 105-113.
- [14] R. Huisgen, J. Sauer, M. Seidel, *Chem. Ber.* **1961**, 94, 2503.
- [15] W. Jugelt, L. Grubert, *Z. Chem.* **1985**, 25. Jg., Heft 11, 408-409.
- [16] W. Jugelt, L. Grubert, *Z. Chem.* **1985**, 25. Jg., Heft 12, 442-443.
- [17] W. Jugelt, L. Grubert, V. Paulß, *Z. Chem.* **1985**, 25. Jg., Heft 11, 443-444.
- [18] B. Lameille, G. Barbey, C. Caultet, *Electrochimica Acta* **1984**, Vol. 29 No. 3, 339-343.
- [19] N. V. Svarovskaya, N. S. Koboteaeva, E. E. Sirotkina, E. O. Koval, *Russ. J. Electrochem.* **1999**, Vol. 35 No. 3, 370-372.
- [20] E. C. Lin, M. R. Van De Mark, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1982**, 1176-1178.
- [21] A. J. Bard, L. R. Faulkner, *Electrochemical Methods. Fundamentals and Applications*, John Wiley & Sons New York, **1980**, 229.

- [22] A. J. Bard, L. R. Faulkner, *Electrochemical Methods. Fundamentals and Applications*, John Wiley & Sons New York, **1980**, 525.
- [23] H. Lund in *Organic Electrochemistry. An Introduction and a Guide*, H. Lund, M. Baizer (Ed.), Marcel Dekker Inc. New York, **1991**, 413.
- [24] A. Mendkovic, L. V. Michalchenko, V. P. Gulyai, *J. Electroanal. Chem.* **1987**, 224, 273.
- [25] O. Exner, *Correlation Analysis of Chemical Data*, Plenum Press New York, **1988**.
- [26] G. Rastelli, *Gazz. Chim. Ital.* **1924**, 54, 964-972.
- [27] B. Speiser in *Bioanalytische und biochemische Labormethoden*, K. E. Geckeler, H. Eckstein (Ed.), Vieweg Verlag Braunschweig, **1998**, 336.
- [28] A. J. Bard, L. R. Faulkner, *Electrochemical Methods. Fundamentals and Applications*, John Wiley & Sons New York, **1980**, 438.
- [29] J. M. Saveant, E. Vianello, *Electrochim. Acta* **1967**, 12, 1545-1561.
- [30] B. Speiser in *Bioanalytische und biochemische Labormethoden*, K. E. Geckeler, H. Eckstein (Ed.), Vieweg Verlag Braunschweig, **1998**, 341.
- [31] R. S. Nicholson, I. Shain, *Anal. Chem.* **1964**, 36, 706-723.
- [32] B. Speiser in *Bioanalytische und biochemische Labormethoden*, K. E. Geckeler, H. Eckstein (Ed.), Vieweg Verlag Braunschweig, **1998**, 342.
- [33] E. Eichhorn, A. Rieker, B. Speiser, *Anal. Chim. Acta* **1992**, 256, 243-249.
- [34] B. Speiser in *Electroanal. Chem.*, Vol. 19, A. J. Bard (Ed.), Marcel Dekker Inc. New York, **1996**.
- [35] J. Heinze, *Angew. Chem.*, **1984**, 96, 823-840.
- [36] A. J. Bard, L. R. Faulkner, *Electrochemical Methods. Fundamentals and Applications*, John Wiley & Sons New York, **1980**, 433.
- [37] S. E. Treimer, D. H. Evans, *J. Electroanal. Chem.* **1998**, 449, 39-48.
- [38] T. L. Gilchrist, *Heterocyclenchemie*, VCH Verlagsgesellschaft Weinheim, **1995**, 305.
- [39] A. Gero, J. J. Markham, *J. Org. Chem.* **1951**, 16, 1835-1838.
- [40] A. J. Bard, L. R. Faulkner, *Electrochemical Methods. Fundamentals and Applications*, John Wiley & Sons New York, **1980**, 204.
- [41] F. C. Anson, *Anal. Chem.* **1966**, 38, 54.
- [42] B. Speiser, B. Gollas, B. Krauss, H. Stahl, *Curr. Sep.* **1994**, 13, 42-44.
- [43] H. Stahl, *Dissertation* **1995**, Univ. Tübingen.
- [44] S. Dümmling, E. Eichhorn, S. Schneider, B. Speiser, M. Würde, *Curr. Sep.* **1996**, 15, 53.

- [45] H. Roth, E. Heuser in *Houben/Weyl Methoden der organischen Chemie*, Bd. 2, Eugen Müller (Ed.), Thieme Verlag Stuttgart, **1953**, 448.
- [46] R. Behrend, K. Leuchs, *Liebigs Ann. Chem.* **1890**, 257, 203-247.
- [47] H. Biltz, F. Sieden, *Liebigs Ann. Chem.* **1902**, 324, 310-328.
- [48] M. Padoa, *Gazz. Chim. Ital.* **1914**, 44, 535-562.
- [49] O. Rudolph, *Liebigs Ann. Chem.* **1888**, 248, 99-105.
- [50] J. B. Cooper, A. M. Bond, *J. Electroanal. Chem.* **1991**, 315, 143.
- [51] M. Rudolph, D. P. Reddy, S. W. Feldberg, *Anal. Chem.* **1994**, 66, 89A.
- [52] M. Rudolph in *Physiyal Electrochemistry. Principles, Methods and Applications*, Marcel Dekker Inc., **1955**, 81.