

EDWARD S. LEWIS und HARALD SUHR
**Spektroskopische Untersuchungen
an Diazonium-Diazotat-Gleichgewichten**

Aus dem Department of Chemistry, The Rice Institute, Houston, Texas

(Eingegangen am 17. Juli 1958)

Die Gleichgewichtskonstanten für die Reaktion des Diazoniumsalzes zu *syn*-Diazotat für 16 Diazoniumsalze sind spektroskopisch ermittelt worden.

Die Ergebnisse erfüllen die HAMMETT-Beziehung.

Die Reaktionen von Diazoniumsalzen mit Basen sind seit langem bekannt und vielfach untersucht worden. Die Bemühungen waren im wesentlichen dahin gerichtet, Diazotate darzustellen oder deren Struktur aufzuklären. Es gelang dabei in fast allen Fällen, zwei Formen der Diazotate zu isolieren, von denen das eine, das *normal*-Diazotat, dieselben Reaktionen zeigt wie die Diazoniumverbindung, während das andere, das *iso*-Diazotat, unterschiedlich reagiert. Es ist mehrfach vermutet worden, daß zwischen den verschiedenen Formen der Diazoniumsalze Gleichgewichte bestehen, die sich rasch einstellen und deren Lage durch die Wasserstoffionenkonzentration bestimmt wird¹⁻⁵).

Außer der Gemeinsamkeit der Reaktionen von Diazoniumsalz und *normal*-Diazotat war wenig bekannt über das Vorhandensein und die Lage solcher Gleichgewichte. Im Falle des *p*-Nitro-benzoldiazoniumsalzes hatte GRACHEV³⁾ durch Auswertung der Ergebnisse von potentiometrischen Titrations die Lage verschiedener Gleichgewichte bestimmen können. Seine Ergebnisse konnten jedoch weder potentiometrisch⁶⁾ noch spektroskopisch⁷⁾ bestätigt werden. WITTWER und ZOLLINGER untersuchten acidimetrisch die Lage von Diazonium-Diazotat-Gleichgewichten im Falle von drei Diazoniumsalzen. Sie fanden, daß Diazoniumionen momentan mit zwei Hydroxylionen reagieren. Diazohydroxyd konnten sie in keinem Falle nachweisen und folgerten daraus, daß es zu höchstens einem Prozent im Gemisch vorliegen könne. Die Möglichkeit, Gleichgewichte spektroskopisch zu ermitteln, wird zwar von diesen Autoren angedeutet, aber nicht weiter ausgeführt⁶⁾.

In der vorliegenden Arbeit wird spektroskopisch die Lage des Diazonium-Diazotat-Gleichgewichtes an einer Reihe von Verbindungen bestimmt.

1) A. HANTZSCH, Ber. dtsh. chem. Ges. **31**, 340 [1898]; **33**, 2147 [1900]; **33**, 2158 f. [1900].

2) A. A. CHERKASSKII, Org. chem. Ind. (USSR) **5**, 322 [1938]; zit. nach C. A. **33**, 542 [1939]; Zhur. Otdel. Tekh. Nuak. No. **2**, 68 [1939]; zit. nach C. A. **34**, 6934 [1940].

3) B. A. PORAI-KOSHITS und I. V. GRACHEV, J. gen. Chem. (USSR) **16**, 571 [1946]; zit. nach C. A. **41**, 1215 [1947].

4) H. H. HODGSON und E. MARSDEN, J. chem. Soc. [London] **1943**, 379.

5) R. WISTAR und P. D. BARTLETT, J. Amer. chem. Soc. **63**, 413 [1941].

6) C. WITTWER und H. ZOLLINGER, Helv. chim. Acta **37**, 1954 [1954].

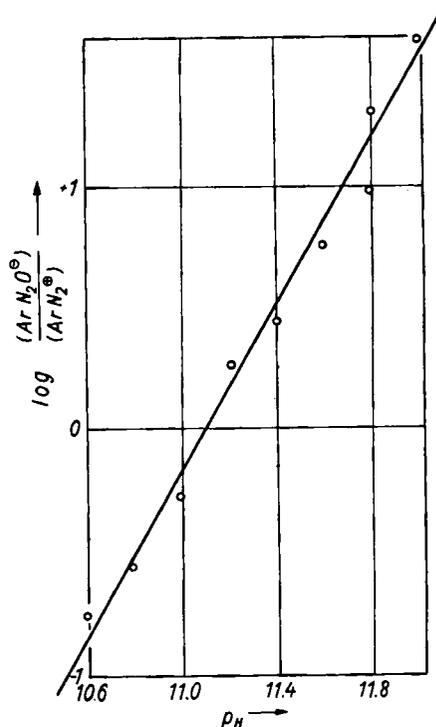
7) E. S. LEWIS und H. SUHR, J. Amer. chem. Soc. **80**, 1367 [1958].

ERGEBNISSE

Die Spektren von Diazoniumsalzen in wäßrigen sauren Lösungen zeigen im allgemeinen eines oder mehrere ausgeprägte Maxima im Ultraviolett. Lösungen der Salze in verdünnten Laugen weisen ein völlig verändertes Spektrum auf. Es handelt sich hierbei fraglos um das *syn*-Diazotat. Da wir aus unseren Messungen keine Beweise für die Stereoisomerie gewinnen können, werden wir nicht auf die verschiedenen Strukturmöglichkeiten eingehen, sondern die Spektren, welche die Diazoniumsalze unmittelbar nach der Reaktion mit Basen aufweisen, als die Spektren der *normal*-Diazotate ansprechen. Die in der Literatur veröffentlichten Spektren der *normal*-Diazotate stimmen mit den von uns gewonnenen Spektren im wesentlichen überein^{8,9)}. Bei denjenigen Diazotaten, die sich schnell isomerisieren, sind die bekannten Spektren sicher vielfach Gemische der *normal*- und der *iso*-Diazotate. Um den Einfluß der Isomerisation möglichst gering zu halten, wurden unsere Spektren so schnell wie möglich (etwa 15 Sek.) nach dem Mischen aufgenommen.

Bei den meisten untersuchten Diazoniumsalzen erfolgt die Änderung der Absorption beim Übergang zu Lösungen mit hohem p_H augenblicklich. Zwischen dem p_H -Bereich, in dem die Lösungen ein Diazoniumspektrum zeigen und dem, in dem man ein Diazotatspektrum findet, liegt ein Gebiet successiven Übergangs. Der Vergleich dieser Spektren mit den Diazonium- und Diazotatspektren lehrt, daß Kombinationen der

beiden Extreme vorliegen, aus denen man leicht das Verhältnis von Diazotat- zu Diazoniumform berechnen kann. Man bestimmt dieses Verhältnis für eine Reihe von Puffergemischen, trägt es logarithmisch gegen den p_H -Wert der Lösungen auf, wie es in Abbild. 1 am Beispiel des *p*-Brom-benzoldiazoniumsalzes gezeigt ist, und berechnet nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate daraus die günstigste Gerade. Der Schnittpunkt dieser Geraden mit der Null-Linie gibt den p_H -Wert, an dem Diazonium- und Diazotatform in gleicher Konzentration vorliegen (p_{H_m} in Tab. 1). Die Steigung der Geraden beträgt innerhalb der durch Meßfehler gegebenen Ungenauigkeit zwei Einheiten $\log \frac{(\text{ArN}_2\text{O}^\ominus)}{(\text{ArN}_2^\oplus)}$ pro p_H -Einheit.



Abbild. 1. *p*-Brom-benzoldiazoniumsalz; Abhängigkeit des Konz.-Verhältnisses von Diazotat zu Diazoniumion vom p_H

⁸⁾ J. J. DOBBIE und C. K. TINKLER, J. chem. Soc. [London] **87**, 273 [1905]; A. HANTZSCH und J. LIFSCHITZ, Ber. dtsh. chem. Ges. **45**, 3011 [1912]; L. CAMBI und L. SZEGO, ebenda **61**, 2087 [1928].

⁹⁾ R. J. W. LEFÈVRE und J. B. SOUSA, J. chem. Soc. [London] **1955**, 3154; **1957**, 745.

Die Meßwerte erfüllen also die Beziehung

$$\frac{(\text{ArN}_2\text{O}^\ominus)}{(\text{ArN}_2^\oplus)(\text{OH}^\ominus)^2} = K, \text{ aber nicht } \frac{(\text{ArN}_2\text{OH})}{(\text{ArN}_2^\oplus)(\text{OH}^\ominus)} = K'.$$

Das bedeutet, daß das Diazoniumion momentan mit zwei Hydroxylionen reagiert und daß das Diazohydroxyd bei unseren Messungen nicht in Erscheinung tritt. Dies bestätigt spektroskopisch die Ergebnisse von WITTEW und ZOLLINGER.

Die Ergebnisse der Messungen und die daraus berechneten Gleichgewichtskonstanten K zeigt Tab. 1, gemeinsam mit den σ -Werten von HAMMETT. Am Ende der Tabelle sind drei Diazoniumsalze erwähnt, bei denen sich keine Gleichgewichte messen ließen. In stark alkalischem Gebiet erreicht hier die Reaktion nach einigen Minuten einen Endwert. In dem p_{H} -Bereich, in dem etwa 50-proz. Umwandlung zu erwarten wäre, ist die Reaktion indessen so langsam, daß sie von Nebenreaktionen verdeckt wird und sich nicht messen läßt.

Tab. 1. Konstanten K für das Gleichgewicht $(\text{ArN}_2\text{O}^\ominus)/(\text{ArN}_2^\oplus)(\text{OH}^\ominus)^2$ von substituierten Diazoniumsalzen. p_{Hm} ist der p_{H} -Wert, an dem 50 % der Diazoniumverbindung verwandelt ist

Lfd. Nr.	Ar =	σ (HAMMETT)	p_{Hm}	$K \cdot 10^{-4}$	Meßwellenlänge (m μ)
1	(<i>p</i>)NO ₂ -C ₆ H ₄ -	0.778	9.44	130 000	260
2	(<i>p</i>)NC-C ₆ H ₄ -	0.628	9.77	29 000	268
3	(<i>m</i>)F ₃ C-C ₆ H ₄ -	0.551	10.34	2 100	256
4	(<i>p</i>)H ₃ C·CO-C ₆ H ₄ -	0.516	10.55	790	270
5	(<i>p</i>) [⊖] O ₃ S-C ₆ H ₄ -	0.381	10.48	1 100	270
6	(<i>m</i>)Cl-C ₆ H ₄ -	0.373	10.70	400	265
7	(<i>m</i>)H ₃ C·CO-C ₆ H ₄ -	0.306	10.71	380	260
8	(<i>p</i>)J-C ₆ H ₄ -	0.276	11.21	38	327
9	(<i>p</i>)Br-C ₆ H ₄ -	0.232	11.09	66	293
10	(<i>p</i>)Cl-C ₆ H ₄ -	0.227	11.21	38	260
11	(<i>p</i>) [⊖] O ₂ C-C ₆ H ₄ -	0.132	11.24	33	264
12	(<i>m</i>) [⊖] O ₂ C-C ₆ H ₄ -	0.104	11.54	8.3	260
13	(<i>p</i>)F-C ₆ H ₄ -	0.062	11.53	8.7	267
14	C ₆ H ₅ -	0.000	11.90	1.6	263
15	(<i>p</i>)H ₃ C·CO·NH-C ₆ H ₄ -	-0.015	11.90	-	335
16	(<i>m</i>)CH ₃ -C ₆ H ₄ -	-0.069	12.22	0.36	270
17	(<i>p</i>)CH ₃ -C ₆ H ₄ -	-0.170	12.59	0.066	278
18	(<i>p</i>)H ₃ CO-C ₆ H ₄ -	-0.268	} keine rasche Gleichgewichtseinstellung		
19	(<i>p</i>) [⊖] O-C ₆ H ₄ -	-0.519			
20	(<i>p</i>)H ₂ N-C ₆ H ₄ -	-0.660			

Alle Messungen für die Berechnung der Gleichgewichtskonstanten wurden bei gleicher Ionenstärke ausgeführt. Um den Einfluß der Ionenstärke auf die Lage des Gleichgewichtes zu übersehen, haben wir für einige Diazoniumsalze Messungen bei zwei verschiedenen Pufferkonzentrationen vorgenommen (Tab. 2).

Es zeigt sich, daß die Lage des Gleichgewichtes bei Verzehnfachung der Ionenstärke im allgemeinen um etwa 0.3 p_{H} -Einheiten ins basische Gebiet verschoben wird. Wittwer und Zollinger führten ihre Messungen in Lösungen der Salzkonzentration 0.73 *n* bei 0° durch. Ihr Ergebnis für den Punkt mit 50% Umwandlung ist 10.6 für die *p*-Chlor-Verbindung und weicht von unserem Ergebnis bei Raumtemp. (etwa 25–30°) um etwa 0.6 ab. Der Temperaturunterschied könnte möglicherweise die

Abweichung verursachen; jedoch erwähnen diese Autoren, daß eine Erhöhung der Temperatur um etwa 25° den Wert um 0.5 Einheiten nach dem Sauren hin verschoben hätte.

Tab. 2. Einfluß der Ionenstärke auf die Lage des Gleichgewichtes
Ergebnisse der Messungen für Pufferlösungen der Salzkonzentrationen 0.1 und 1.0 Mol/l

Ar =	0.1 m	1.0 m
C ₆ H ₅ -	11.5	11.9
(p)Cl-C ₆ H ₄ -	10.9	11.2
(p) [⊖] O ₂ C-C ₆ H ₄ -	10.9	11.2
(p)H ₃ C-C ₆ H ₄ -	12.2	12.6
(p)H ₃ C·CO·NH-C ₆ H ₄ -	11.1	11.8

DISKUSSION

Die Genauigkeit der Gleichgewichtskonstanten ist für die einzelnen Diazoniumsalze verschieden. Die aus den Meßergebnissen abgeschätzte Fehlergrenze für den p_{H_m} -Wert ist bei den Verbindungen 6–14 sicher $< \pm 0.05$ p_H -Einheiten, bei den übrigen etwa ± 0.1 p_H -Einheit.

Verbindungen mit hohem positivem und solche mit negativem σ -Wert zeigen die größte Unsicherheit, weil in beiden Gebieten die Diazonium-Diazotat-Gleichgewichte durch Nebenreaktionen gestört werden und daher schwieriger zu messen sind. Im Falle der hohen σ -Werte tritt die schnell verlaufende Isomerisierung des *normal*-Diazotats zum *iso*-Diazotat besonders stark in Erscheinung. Über die Geschwindigkeit dieser Isomerisierung ist nur wenig bekannt. Das *p*-Nitro-benzoldiazotat reagiert sehr schnell, während andere *normal*-Diazotate stunden- oder tagelang haltbar sind. Um das Ausmaß dieser Nebenreaktionen abschätzen zu können, haben wir die Isomerisierungsgeschwindigkeiten der unsubstituierten und der *p*-Chlor-Verbindung gemessen. Tab. 3 gibt diese Werte mit zwei weiteren bisher veröffentlichten^{7,9)} wieder.

Tab. 3. Isomerisierung der *syn*-Diazotate. k_1 ist die *RG*-Konstante für ein Zeitgesetz erster Ordnung. (Die Messungen der *p*-Sulfonat-Verbindung wurden ausgeführt von LEFÈVRE und SOUSA⁹⁾, die der *p*-Nitro-Verbindung von LEWIS und SUHR⁷⁾.)

Ar =	Temp. °C	k_1 in sec ⁻¹
C ₆ H ₅ -	80	$1.7 \cdot 10^{-2}$
(p)Cl-C ₆ H ₄ -	80	$4.0 \cdot 10^{-2}$
(p) [⊖] O ₃ S-C ₆ H ₄ -	50	$1.4 \cdot 10^{-4}$
(p)O ₂ N-C ₆ H ₄ -	25	$5.4 \cdot 10^{-2}$

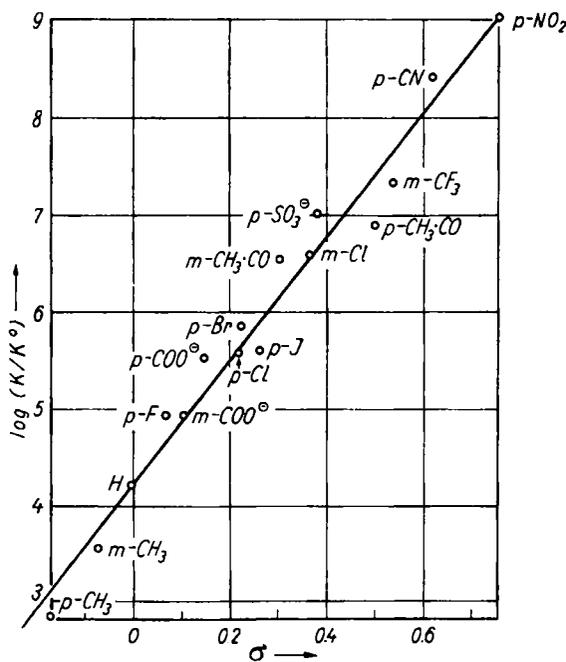
Man sieht aus den *RG*-Konstanten, daß unter den von uns benutzten Bedingungen für die Messung des Gleichgewichtes nur die *p*-Nitro-Verbindung schnell genug reagiert, um diese Messungen zu stören. Das *p*-Chlor- und das unsubstituierte *normal*-Diazotat isomerisieren sich recht langsam, die Reaktion tritt bei unseren Gleichgewichtsmessungen nicht in Erscheinung. Bei den Methylverbindungen tritt eine irreversible Reaktion ein. Sie führt vermutlich zu Phenolen und deren Kupplungsprodukten mit unzersetztem Diazoniumsalz. Es wurden keine Zersetzungsprodukte isoliert. Da

die Lösungen sich jedoch gelb färben und Absorption im Gebiet der Azobande zeigen, ist eine solche Reaktion wahrscheinlich.

Wir haben untersucht, ob die gefundenen Gleichgewichtskonstanten die HAMMETT-Beziehung

$$\log K - \log K^0 = \rho\sigma \quad (1)$$

befolgen. (K^0 ist die RG - oder Gleichgewichtskonstante der unsubstituierten Verbindung, K die entsprechende Konstante der substituierten Verbindung. σ ist eine Größe, die den Substituenten charakterisiert; ρ kennzeichnet die Art der Reaktion.) In Abbild. 2 sind die Ergebnisse gegen die σ -Werte aufgetragen. Hierbei sind im allgemeinen die ursprünglichen Zahlen von HAMMETT¹⁰⁾ benutzt. Für die Verbindungen 2, 3, 4, 5, 11, 12 und 19 sind die von JAFFÉ¹¹⁾ veröffentlichten revidierten Werte verwendet worden. Es zeigt sich, daß innerhalb der üblichen Genauigkeit die HAMMETT-Beziehung zufriedenstellend erfüllt ist.



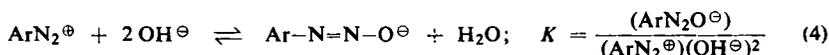
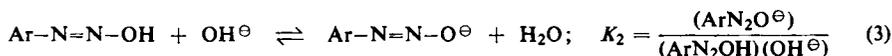
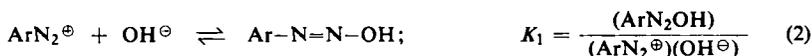
Abbild. 2. Abhängigkeit der Gleichgewichtskonstanten von den Substituentenkonstanten der HAMMETT-Beziehung

Aus den σ -Werten und Gleichgewichtskonstanten der Tab. 1 ergibt die nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate berechnete günstigste Gerade einen ρ -Wert für die HAMMETT-Beziehung von 6.3. Der gefundene Wert ist ungewöhnlich groß. Dies läßt sich jedoch verstehen auf Grund folgender Betrachtung. Das gemessene

¹⁰⁾ L. P. HAMMETT, Physical organic Chemistry, McGraw-Hill, New York 1940, S. 188.

¹¹⁾ H. H. JAFFÉ, Chem. Reviews 1953, 191.

Gleichgewicht (4) ist ein Simultangleichgewicht, dessen Konstante K als das Produkt aus K_1 für das Diazonium-Diazohydroxyd-Gleichgewicht (2) und aus K_2 für das Diazohydroxyd-Diazotat-Gleichgewicht (3) resultiert:



$$K = K_1 \cdot K_2 \quad (5)$$

Ebenso ist die HAMMETT-Beziehung (1) zusammengesetzt aus zwei Gleichungen für die beiden Einzelreaktionen:

$$\log K_1 - \log K^0_1 = \rho_1 \sigma \quad \log K_2 - \log K^0_2 = \rho_2 \sigma \quad (6)$$

Aus der Kombination von (1), (5) und (6) folgt:

$$\log K - \log K^0 = \log K_1 + \log K_2 - \log K^0_1 - \log K^0_2 = (\rho_1 + \rho_2) \sigma$$

Es setzt sich also das gefundene ρ aus zwei Summanden zusammen. Das erste Gleichgewicht (2) zwischen Diazoniumion und Diazohydroxyd kann man mit einer Kupplungsreaktion vergleichen, bei der sich aus dem Diazoniumion und der Kupplungskomponente die undissoziierte Azoverbindung bildet. Für solche Reaktionen hat H. ZOLLINGER¹²⁾ die Gültigkeit der HAMMETT-Beziehung an zwölf verschiedenen Diazoniumsalzen nachgewiesen und für die Kupplung einen ρ -Wert von etwa 4 erhalten. Der zweite Schritt (3), die Dissoziation des Diazohydroxydes, ist analog der Dissoziation der Phenole, und man sollte ρ -Werte entsprechender Größe erwarten. Für das Dissoziationsgleichgewicht der Phenole in wäßriger Lösung gilt nun $\rho = 2.1$. Die Kombination von Kupplungsreaktion und phenolischer Dissoziation gäbe demnach einen ρ -Wert von etwa 6, was mit dem ρ -Wert des von uns untersuchten Gleichgewichtes in sehr gutem Einklang steht.

Die Fehlerbetrachtung wurde aus Gründen der Einheitlichkeit in der von JAFFÉ beschriebenen Weise durchgeführt¹³⁾. Der Korrelationsfaktor r hat den Wert 0.985, und die Standardabweichung ist 0.299. Ein Vergleich mit den von Jaffé zusammengestellten Werten zeigt, daß für große Werte von ρ Standardabweichungen von mehr als 0.2 und r -Werte > 0.95 üblich sind.

Für die *p*-Nitro- und die *p*-Cyan-Verbindung wurden die normalen σ -Werte 0.778 bzw. 0.628 und nicht die Werte 1.270 bzw. 1.000, die für die Reaktionen der Phenole und Amine gefunden worden sind, eingesetzt. Für den ersten Schritt, die Reaktion von Diazoniumion und Hydroxyion, ist das sicher angebracht. Für den zweiten Schritt, die Dissoziation des Diazohydroxydes, ist eine solche Behandlung jedoch fragwürdig. Aus Abbild. 2 ist ersichtlich,

¹²⁾ Helv. chim. Acta 36, 1730 [1953].

¹³⁾ Die Formeln zur Berechnung des „standard deviation“ und des „correlation factor“ r sind:

$$s = \sqrt{\frac{\sum X^2 \sum Y^2 - (\sum XY)^2}{(n-2) \sum X^2}} \quad r = \sqrt{\frac{(\sum XY)^2}{\sum X^2 \sum Y^2}} \quad X = \sigma - \bar{\sigma} \quad Y = \log K - (\log K)$$

daß die Werte auch für diese beiden Verbindungen nicht wesentlich von der ermittelten Geraden abweichen; die Anwendung der normalen σ -Werte erscheint somit gerechtfertigt.

Das *p*-Acetamino-benzoldiazoniumsalz zeigt für 50-proz. Umwandlung p_H 11.90, wie man es aus den Ergebnissen der übrigen Salze für eine Verbindung mit einem σ -Wert von -0.015 erwarten würde. Trägt man jedoch $\log \frac{(\text{ArN}_2\text{O}^\ominus)}{(\text{ArN}_2^\oplus)}$ gegen p_H auf, so zeigt sich, daß sich pro p_H -Einheit der Logarithmus des Verhältnisses um eine Einheit ändert und nicht um zwei, wie bei allen anderen untersuchten Substanzen. Weiterhin verschiebt eine Veränderung der Ionenstärke die Lage des Gleichgewichts in viel stärkerem Maße als bei den anderen Diazoniumsalzen (Tab. 2). Dies macht es wahrscheinlich, daß den gemessenen Änderungen des Spektrums ein anderes Gleichgewicht zugrunde liegt. Es kann sich hierbei um das Diazonium-Diazohydroxyd-Gleichgewicht handeln, wie es MORGAN und CLEAGE¹⁴⁾ sowie DIMROTH und Mitarbb.¹⁵⁾ vermutet haben, oder um die Abspaltung eines Protons vom Aminostickstoff.

Daß eine solche Reaktion in diesem p_H -Bereich eintritt, erscheint uns durchaus möglich auf Grund folgender Betrachtung. Der p_{K_a} -Wert des Phenols ist etwa 10. Durch eine Diazoniumgruppe in *p*-Stellung wird er verschoben nach p_H 3¹⁶⁾. Acetanilid ist eine sehr viel schwächere Säure als Phenol. Die Dissoziationskonstante ist bisher nur in Isopropylalkohol gemessen worden¹⁷⁾ (die Dissoziationskonstante ist etwa fünfmal so groß wie die des Wassers), und es besteht keine Möglichkeit, diesen Wert zu Werten in wäßrigen Lösungen in Beziehung zu setzen. Man kann abschätzen, daß er in wäßriger Lösung ähnlich ist und daß auch hier eine Substitution durch eine Diazoniumgruppe die Acidität erhöht.

Inwieweit man berechtigt ist, die betrachtete Reaktion zu verallgemeinern und aus den gewonnenen Ergebnissen die Lage weiterer Gleichgewichte vorherzusagen, läßt sich nur abschätzen. An 16 Diazoniumsalzen haben wir die Lage des Diazonium-Diazotat-Gleichgewichtes gemessen. Die Voraussetzung für die Messung solcher Gleichgewichte ist, daß das Diazoniumion genügend schnell mit den Hydroxylionen reagiert. Diese Voraussetzung wird erfüllt von allen untersuchten Diazoniumverbindungen, die einen σ -Wert > -0.2 haben.

Auf der Seite großer σ -Werte wird die Messung erschwert durch die schnell verlaufende Isomerisierung des *normal*-Diazotats zum stabilen *iso*-Diazotat. Es ist schwierig, eine obere Grenze zu ziehen, weil fast keine Substituenten mit einem σ größer als die Nitrogruppe bekannt sind. Nach unseren Erfahrungen vermuten wir, daß sich Gleichgewichte bis zu einem σ -Wert von etwa 1.00 beobachten und messen lassen würden. Der Bereich, in dem man ein Diazonium-Diazotat-Gleichgewicht bei substituierten Diazoniumsalzen findet, liegt bei σ -Werten zwischen -0.2 und 1.0. In diesem Bereich liegen die meisten Substituenten. Hier dürfte die HAMMETT-Beziehung allgemein gelten und kann zur Voraussage neuer Gleichgewichte benutzt werden.

¹⁴⁾ G. T. MORGAN und A. W. H. UPTON, J. chem. Soc. [London] **111**, 187 [1917]; G. T. MORGAN und D. A. CLEAGE, ebenda **113**, 588 [1918].

¹⁵⁾ O. DIMROTH, H. LEICHTLIN und O. FRIEDEMANN, Ber. dtsch. chem. Ges. **50**, 1534 [1917].

¹⁶⁾ E. S. LEWIS und M. D. JOHNSON, unveröffentlicht.

¹⁷⁾ J. HINE und M. HINE, J. Amer. chem. Soc. **74**, 5266 [1952].

Wir sind der ROBERT E. WELSH FOUNDATION für die Unterstützung dieser Arbeit zu großem Dank verpflichtet.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Wegen der größeren Stabilität haben wir für die Messungen mit einer Ausnahme (5) die Borfluoride der Diazoniumsalze benutzt. Die Diazoniumsalze wurden aus den mehrfach umkristallisierten Sulfaten oder Chloriden der Amine hergestellt. Die Verbindungen 1, 2, 3, 6, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15 und 16 wurden in wäßr. Lösung diazotiert und die Fluorborate durch Zugabe von Bor-fluorwasserstoffsäure gewonnen. In Alkohol haben wir die Amine 4, 7, 17, 18 und 20 mit Äthylnitrit diazotiert und die Reaktionsprodukte durch Äther gefällt oder in einer Kohlensäurekältemischung ausgefroren. Die *p*-Hydroxy-Verbindung wird in konzentrierter Bor-fluorwasserstoffsäure mit Äthylnitrit diazotiert¹⁶⁾. Die so hergestellten Salze sind meistens genügend rein. Einmaliges Umkristallisieren aus Alkohol/Äther verändert das Spektrum nur unwesentlich. Die aus technischen Aminen hergestellten Salze (2, 4, 6, 7, 18) erfordern mehrmaliges Umkristallisieren.

Für die Messungen werden Lösungen der Konzentration $c \sim 0.01$ Mol/l hergestellt. Diese Stammlösungen werden auf Eis aufbewahrt und halten sich so mehrere Stdn., ohne Veränderungen im Spektrum zu zeigen. Für sämtliche Messungen diente ein Cary-Model-14-Spektrograph. Der Spektrograph wird dazu auf eine konstante Wellenlänge eingestellt, bei der eine besonders starke Änderung der Absorption beim Übergang zum Diazotat eintritt. Für die Messung der Absorption werden 0.1 ccm der Stammlösung mit einer Mikropipette in 10 ccm Pufferlösung pipettiert. Die eigentliche Messung beginnt etwa 10 bis 15 Sek. nach Zugabe der Stammlösung zur Puffermischung. Die Absorption wird dann einige Min. lang gemessen und auf den Zeitpunkt der Mischung extrapoliert. Eine solche Extrapolation ist nötig bei allen Diazoniumsalzen, bei denen sich durch Nebenreaktionen die Absorption schnell ändert. Nach dieser Methode läßt sich auch die *p*-Nitro-Verbindung messen. (In den früheren Untersuchungen wurden kinetische Messungen bei p_H 7–8 und bei p_H 10–14 durchgeführt⁷⁾, während das dazwischenliegende Gebiet wegen der unübersichtlichen Kinetik übergangen wurde.)

Im Bereich um p_H 9.5 konnten wir jetzt eine unmittelbare Einstellung des Gleichgewichtes zwischen Diazonium- und Diazotatform nachweisen. Das Gleichgewichtsgemisch ist nicht beständig, sondern verschiebt sich wegen der schnellen Isomerisierung recht schnell. Das *p*-Nitro-benzoldiazoniumsalz verhält sich anders als die übrigen Diazoniumsalze und erscheint darum besonders erwähnenswert. Man kann in diesem Falle nämlich bei Raumtemperatur 3 verschiedene Reaktionsabläufe spektroskopisch verfolgen, die in verschiedenen p_H -Bereichen vorherrschend sind. Von p_H 7–9 findet man eine Änderung des Spektrums, bedingt durch die Reaktion von Diazoniumsalz mit Hydroxylionen, von p_H 9–10 die momentane Einstellung des Gleichgewichtes zwischen Diazonium- und *normal*-Diazotatform und schließlich von p_H 10–14 die Isomerisierung des Diazotates.

Alle benutzten Pufferlösungen waren $n/10$ an Puffersubstanz und $1n$ an Kaliumchlorid. Der p_H -Wert der Pufferlösungen wurde gemessen mit einem Beckman-Instrument, Mode, H 2 mit Kalomel- und Glaselektrode (Typ E). Als Vergleichslösung wurde Harleco p_H -Reference-Solution Nr. 12 (p_H 10.30) benutzt. Als Puffersubstanzen wurden Carbonate, Phosphate oder Borate verwandt. Bei allen Messungen diente eine mit derselben Pufferlösung gefüllte Küvette zum Vergleich.

In Tab. 4 sind die Ergebnisse der Isomerisierungsmessungen angegeben. Wir haben die Reaktionen in abgeschmolzenen Ampullen in einem Thermostaten ausgeführt. Als Lösungsmittel dient 10.0*n* NaOH. Lösungen mit geringerer Alkalikonzentration zersetzen sich. Zur

Messung werden Proben entnommen, mit Eiswasser abgeschreckt und im Spektrographen gemessen. Wir haben die Änderung der Absorption für 5 verschiedene Wellenlängen gemessen und die Ergebnisse gemittelt. Die Reaktion ist erster Ordnung.

Tab. 4. RG -Konstanten für die Isomerisierung des *syn*-Benzoldiazotats und der *p*-Chlor-Verbindung

	$k_1 \cdot 10^2 \text{ (sec}^{-1}\text{)}$		
	80°C	90°C	100°C
Benzoldiazotat	1.8	5.0	11
	1.7	4.5	13
		4.8	12
<i>p</i> -Chlor-benzoldiazotat	3.8	9.6	28
	4.1	9.9	25
		8.6	25

GEORG WITTIG und WOLFGANG BEHNISCH

Dehydrobenzol und *N*-Methyl-pyrrol

Aus den Chemischen Instituten der Universitäten Tübingen und Heidelberg
(Eingegangen am 17. Juli 1958)

In Fortführung der Untersuchungen über die dienophilen Eigenschaften von *Dehydrobenzol* wurde dieses mit *N*-Methyl-pyrrol in Reaktion gebracht, wobei die aus einer 1.4-Addition hervorgehenden Verbindungen VI und VII als Hauptprodukte zu isolieren waren. Ihr Entstehungsschemismus wird diskutiert und zum Schluß auf die Bedeutung des HOFMANN-Abbaus bei *endo*-Ammoniumhydroxyden hingewiesen.

Bei unseren Untersuchungen über Dienreaktionen des *Dehydrobenzols* (II)¹⁾ wurde auch dessen Verhalten gegenüber *N*-Methyl-pyrrol studiert. Diese heterocyclische Verbindung bot insofern ein besonderes Interesse, als Pyrrolderivate den Partner wie Maleinsäure-anhydrid nicht normal in 1.4-Stellung anlagern, sondern nach dem Schema der substituierenden Addition reagieren²⁾. Die einzige neuerdings bekannt gewordene Ausnahme³⁾ bildet die Umsetzung von *N*-Benzyl-pyrrol mit *Acetylen-*

¹⁾ G. WITTIG und E. KNAUSS, Chem. Ber. **91**, 895 [1958]; G. WITTIG und L. POHMER, ebenda **89**, 1334 [1956].

²⁾ O. DIELS und K. ALDER, Liebigs Ann. Chem. **486**, 221 [1931]; **498**, 1 [1932]; K. ALDER, „Neuere Methoden der präparativen organischen Chemie“, Bd. I, 3. Aufl., S. 256 (Verlag Chemie, Weinheim 1949).

³⁾ L. MANDELL und W. A. BLANCHARD, J. Amer. chem. Soc. **79**, 2343, 6198 [1957].