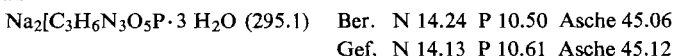
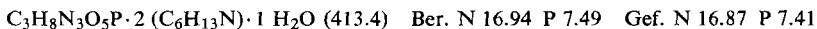


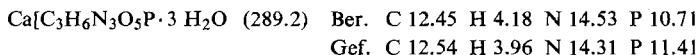
zur Kristallisation brachten. Ausb. 1.17 g (80% d. Th.). Trocknen bei 29° über konz. Schwefelsäure i. Vak.



Das *Cyclohexylaminsalz* wurde durch Lösen der freien Säure mit wäbr. Cyclohexylamin und Fällen mit Aceton isoliert. Ausb. über 90% d. Th. Trocknen bei 70° i. Vak.



Zur Isolierung des *Calciumsalzes* wurde das Gemisch mit dem Katalysator mit Wasser und Calciumcarbonat digeriert, abfiltriert und die klare wäbr. Lösung mit Äthanol versetzt. Die lufttrockene Substanz kristallisierte mit 3 Moll. Wasser.



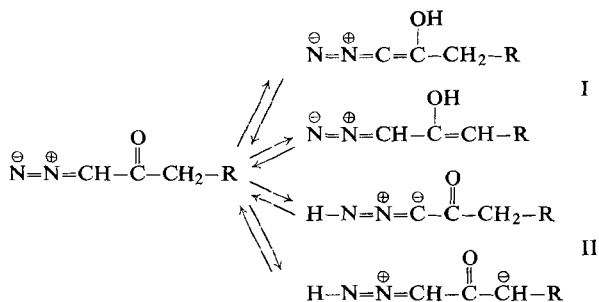
EGON FAHR

Über das Auftreten isobestistischer Punkte in den UV-Absorptionsspektren von Carbonyl-diazo-Verbindungen

Aus dem Chemischen Institut der Universität Würzburg
(Eingegangen am 20. Oktober 1958)

Das Auftreten isobestistischer Punkte in den UV-Absorptionsspektren von Carbonyl-diazo-Verbindungen, aufgenommen in Gemischen von hydroxylgruppenhaltigen und nicht-hydroxylgruppenhaltigen Lösungsmitteln, ist nicht, wie von F. A. MILLER und W. B. WHITE angenommen wurde, auf eine Tautomerie der Diazoverbindung, sondern auf eine Addition des hydroxylgruppenhaltigen Lösungsmittels an die Carbonyl-diazo-Verbindung zurückzuführen.

Vor einiger Zeit wurde von F. A. MILLER und W. B. WHITE¹⁾ darauf hingewiesen, daß die in verschiedenen Acetonitril/Wasser-Gemischen aufgenommenen UV-Absorptionsspektren des 1,8-Bis-diazo-octandions-(2.7) einen isobestistischen Punkt zeigen.



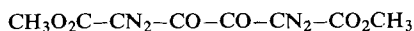
¹⁾ J. Amer. chem. Soc. 79, 5974 [1957].

Als Folgerung diskutierten die Autoren ein Gleichgewicht entweder zwischen einer Keto-diazo- und einer Enol-diazo-Form (I) oder aber zwischen einer Diazo- und Isodiazo-Form (II).

Da ein Vergleich der integrierten Intensitäten der CO-Valenzschwingung des 1.8-Bis-diazo-octandions-(2.7), gemessen in n-Butanol und Methylenchlorid, mit der Veränderung des UV-Spektrums in den gleichen Lösungsmitteln nach Ansicht der Autoren die Annahme eines Keto-Enol-Gleichgewichts sehr einschränkt, gaben sie der Diazo-Isodiazo-Tautomerie II den Vorzug, ohne jedoch die Möglichkeit einer Keto-Enol-Tautomerie völlig auszuschließen.

Unmittelbar vor dem Erscheinen der erwähnten Publikation war im hiesigen Laboratorium an Carbonyl-diazo-Verbindungen des unter III bis VII angegebenen Bauprinzips eine sehr starke Lösungsmittelabhängigkeit ihrer UV-Spektren beobachtet worden. Zum Teil sind diese Verbindungen nicht im Sinne der Formeln I und II tautomeriefähig, da sie nicht über die dazu notwendigen H-Atome verfügen²⁾. Deshalb lag die Vermutung nahe, daß diese Verbindungen wie das 1.8-Bis-diazo-octandion-(2.7) in Gemischen von hydroxylgruppenhaltigen und nicht-hydroxylgruppenhaltigen Lösungsmitteln isosbestische Punkte zeigen, was eindeutig gegen die MILLER-WHITESCHE Annahme sowohl einer Keto-Enol- als auch einer Diazo-Isodiazo-Tautomerie sprechen würde.

Aus diesem Grund wurden die UV-Spektren folgender Carbonyl-diazo-Verbindungen in Dioxan/Wasser-Gemischen verschiedener Zusammensetzung untersucht.



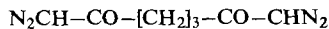
III



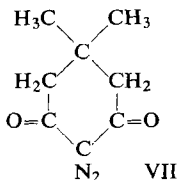
IV



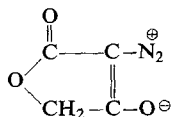
V



VI



VII



VIII

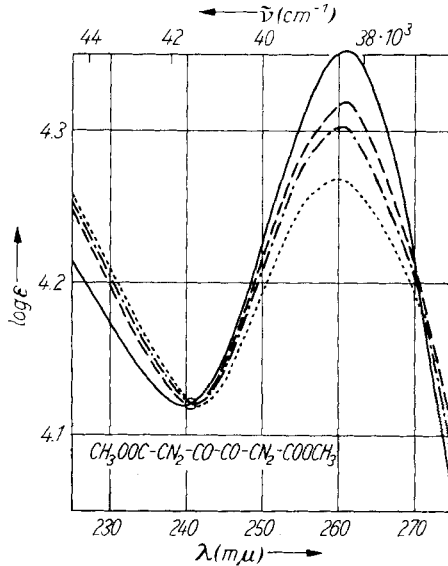
Die UV-Spektren (Abbild. 1–6) wurden nach den am Schluß der Arbeit angegebenen Bedingungen erhalten. Die Reproduzierbarkeit jeder einzelnen Kurve wurde mittels mehrerer (meistens 3 bis 4) Kontrollmessungen geprüft. Die Abweichungen von den angegebenen Extinktionswerten waren in reinem Dioxan nicht größer als 1%, in Dioxan/Wasser-Gemischen nicht größer als 3% (Ausnahmen sind im Text angegeben).

Da bereits kleinste Verunreinigungen die Zersetzlichkeit der Carbonyl-diazo-Verbindungen wesentlich erhöhen, müssen die Substanzen sehr sorgfältig gereinigt und im Dunkeln aufbe-

²⁾ Mittels einer ähnlichen Substanz, dem Diazoketon $\text{N}_2\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CO}-\text{C}(\text{CH}_3)_3$, hatten F. A. MILLER und W. B. WHITE¹⁾ versucht, ihre Annahme vom Vorliegen einer Tautomerie der Form I oder II zu prüfen. Da diese Verbindung jedoch recht unbeständig ist, konnten von ihnen keine einwandfreien Ergebnisse erhalten werden.

wahrt werden. Unterläßt man derartige Maßnahmen, so ist die ohnehin nicht sonderlich gute Reproduzierbarkeit der in Dioxan/Wasser-Gemischen erhaltenen Werte noch wesentlich schlechter.

Ein Teil der Substanzen zeigt unterhalb von 220 m μ sowohl in reinem Dioxan wie in Dioxan/Wasser-Gemischen ein Maximum, das jedoch in den Abbildungen nicht eingezeichnet wurde, da dieser Bereich in den erwähnten Lösungsmitteln meßtechnisch nicht mehr hinreichend genau zugänglich ist.



Abbild. 1. β,β' -Dioxo- α,α' -bis-diazo-adipinsäure-dimethylester (III) (aufgenommen in $7.08 \cdot 10^{-5}$ mol. Lösungen)

	Lage der Maxima ³⁾ :
———— 100 % Dioxan	261/262 (4.351)
- - - - 60 % Dioxan/40 % Wasser	261 (4.320)
- - - - 40 % Dioxan/60 % Wasser	260/261 (4.303)
..... 10 % Dioxan/90 % Wasser	260 (4.269)
..... 0.2 % Methanol/99.8 % Wasser	259 (4.265) *

Lage des isobestischen Punktes: 241 (4.121)

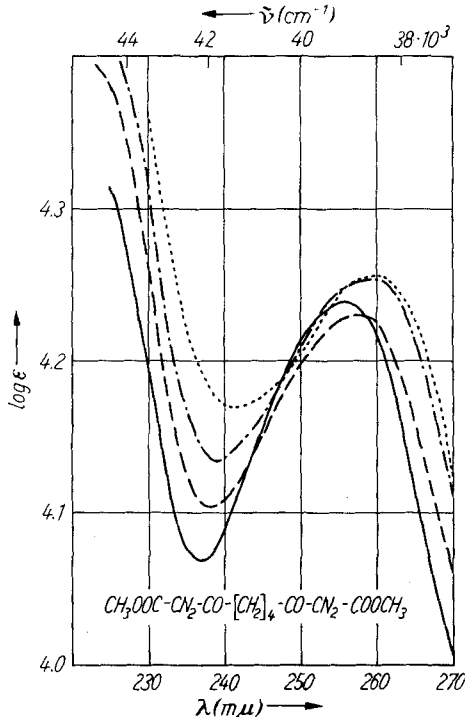
*¹⁾ In Abbild. 1 nicht eingezeichnet.

Die Abbildungen zeigen, daß alle Carbonyl-diazo-Verbindungen mit Ausnahme der Diazotetronsäure (VIII) in ihren UV-Spektren eine starke Lösungsmittelabhängigkeit aufweisen. Der β,β' -Dioxo- α,α' -bis-diazo-adipinsäure-dimethylester (III), der Benzoyldiazoessigsäure-methylester (V) und das 1.7-Bis-diazo-heptandion-(2.6) (VI) zeigen sogar einen isobestischen Punkt, dessen Auftreten eindeutig sowohl gegen die von MILLER und WHITE vertretene Annahme einer Keto-Enol-Tautomerie (I) wie auch gegen eine Diazo-Isodiazo-Tautomerie (II) spricht, da die Verbindungen III und V keine einer derartigen Tautomerie entsprechenden verschiebbaren H-Atome besitzen.

³⁾ In m μ und logar. mol. Extinktionen: Zusammensetzung der Dioxan/Wasser-Gemische in Vol. %.

Als Ursache der Veränderung des UV-Spektrums ist nicht, wie die oben erwähnten Autoren annehmen, eine unter Lösungsmiteleinfluß erfolgende innermolekulare Veränderung des Moleküls, sondern eine Reaktion der Carbonyl-diazo-Verbindung mit dem hydroxylgruppenhaltigen Lösungsmittel anzusehen.

Einen Hinweis auf die Art dieser Reaktion, die dem Auftreten der isosbestischen Punkte zufolge zu einem Gleichgewicht führen muß, geben die IR-Spektren der Carbonyl-diazo-Verbindungen⁴⁾, die wie die der β -Diketone^{5,6)} ins Langwellige versetzte Carbonyl-Valenzschwingungen aufweisen. Die Verschiebung ist bei den β -Diketonen



Abbild. 2. β, β' -Dioxo- α, α' -bis-diazo-sebacinsäure-dimethylester (IV) (aufgenommen in $4,46 \cdot 10^{-3}$ mol. Lösungen)

	Lage der Maxima
—	100 % Dioxan 256 (4.238)
- - -	60 % Dioxan/40 % Wasser 258 (4.231)
- · - · -	40 % Dioxan/60 % Wasser 260 (4.254)
· · · · ·	10 % Dioxan/90 % Wasser 260 (4.255)

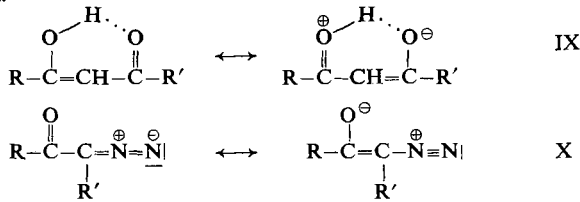
Die Messungen in Dioxan/Wasser-Gemischen sind in ihren Extinktionen, nicht in der Lage der Maxima, schlecht zu reproduzieren. Abweichungen bis zu 6% von den hier angegebenen Werten wurden beobachtet.

⁴⁾ E. FAHR, Liebigs Ann. Chem. **617**, 11 [1958].

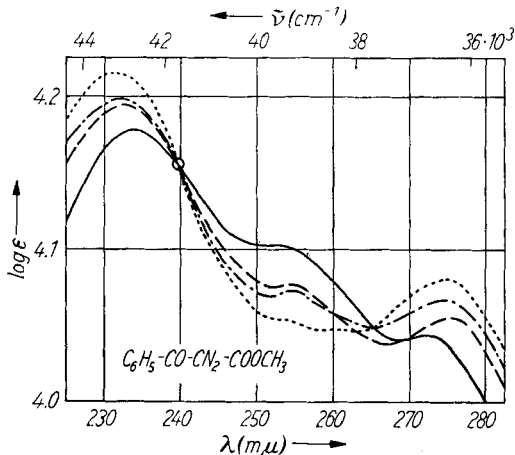
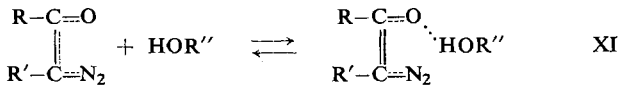
⁵⁾ R. S. RASMUSSEN, D. D. TUNNICLIFF und R. R. BRATTAIN, J. Amer. chem. Soc. **71**, 1068 [1949].

⁶⁾ R. MECKE und E. FUNCK, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. **60**, 1124 [1956].

auf die Mesomerie IX ^{5,7)}, bei den Carbonyl-diazo-Verbindungen auf die Mesomerie X ⁴⁾ zurückzuführen.



Deshalb liegt die Annahme nahe, daß die Carbonyl-diazo-Verbindungen eine der intramolekularen Wasserstoffbrücke in IX entsprechende intermolekulare Addition der Hydroxylgruppe des Lösungsmittels an ihre Carbonylgruppe vollziehen ⁸⁾.



Abbild. 3. Benzoyldiazoessigsäure-methylester (V)
(aufgenommen in $8.99 \cdot 10^{-5}$ mol. Lösungen)

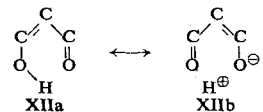
- (a) ——— 100% Dioxan
 (b) - - - - 60% Dioxan/40% Wasser
 (c) ······ 40% Dioxan/60% Wasser
 (d) ······ 10% Dioxan/90% Wasser

Lage der Maxima

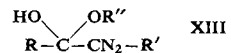
- (a) 234 (4.177), 252/253 (4.103), 272/273 (4.043)
 (b) 232/233 (4.193), 255 (4.077), 276 (4.056)
 (c) 232 (4.198), 255 (4.074), 275 (4.067)
 (d) 231/232 (4.214), 275 (4.081)

Lage des isosbestischen Punktes: 239 (4.154)

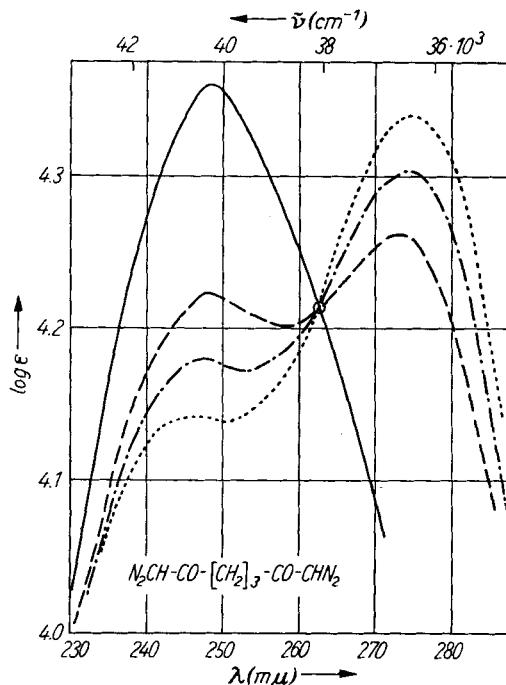
⁷⁾ R. MECKE und E. FUNCK ⁶⁾, die die Schwingungsverhältnisse der symm. Diketone genau untersuchten, gaben einer hauptsächlich durch die Grenzformen XIIa und XIIb wiedergegebenen Mesomerie den Vorzug.



⁸⁾ Eine halbacetalische Addition, der Form XIII entsprechend, ist wegen des geschwächten Doppelbindungscharakters ⁴⁾ der zur Diazogruppe β -ständigen Carbonylgruppe nicht wahrscheinlich.



In der Tat ist die Lösungsmittelabhängigkeit des UV-Spektrums einer Carbonyl-diazo-Verbindung um so ausgeprägter, je stärker die CO-Valenzschwingungsbande in das Langwellige verschoben ist⁹⁾. So zeigen der Benzoyldiazoessigsäure-methylester (1618)¹⁰⁾, das 1.7-Bis-diazo-heptandion-(2.6) (1623) und der β,β' -Dioxo- α,α' -bis-diazo-adipinsäure-dimethylester (1639) einen isosbestischen Punkt. Die Diazotetronsäure



Abbild. 4. 1.7-Bis-diazo-heptandion-(2.6) (VI)
(aufgenommen in $5.90 \cdot 10^{-5}$ mol. Lösungen)

	Lage der Maxima	
———— 100% Dioxan	248 (4.360),	
----- 60% Dioxan/40% Wasser	248 (4.223),	273 (4.263)
- - - - 40% Dioxan/60% Wasser	248 (4.180),	274/275 (4.304)
..... 10% Dioxan/90% Wasser	247 (4.143),	274/275 (4.340)

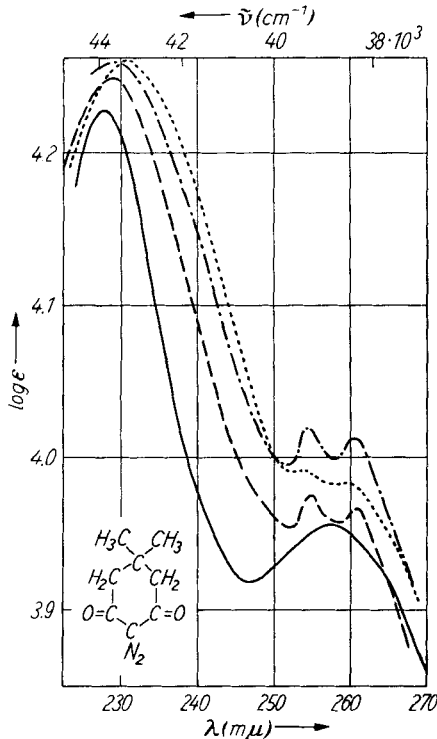
Lage des isosbestischen Punktes: 262 (4.215).

Die Dioxan/Wasser-Gemische zeigen bereits während der Messung ein Absinken der Extinktionen.

⁹⁾ Auch die CO-Valenzschwingungsbanden der Carbonyl-diazo-Verbindungen sind in ihrer Lage lösungsmittelabhängig. So zeigt das 1.8-Bis-diazo-octandion-(2.7)¹⁾ in Methylchlorid eine entsprechende Bande bei 1640/cm, in n-Butanol jedoch 1625/cm. MILLER und WHITE¹⁾ weisen darauf hin, daß diese durch das n-Butanol bewirkte langwellige Verschiebung der CO-Valenzschwingungsbande möglicherweise durch eine Wasserstoffbrücke zwischen der Carbonylgruppe der Diazo-Verbindung und der Hydroxylgruppe des Lösungsmittels verursacht wird.

¹⁰⁾ Angegeben ist die langwelligste, ausgeprägte, der CO-Valenzschwingung zuzuordnende Bande in cm^{-1} ; nach l. c. ⁴⁾.

(1698)¹¹⁾ weist dagegen nur noch eine schwache, ohne Veränderung der Kurvenform erfolgende Verschiebung des Maximums auf. Im Falle des 4-Diazo-1.1-dimethyl-dihydroresorcins (1639) und des β,β' -Dioxo- α,α' -bis-diazo-sebacinsäure-dimethylester (1650), die zwar eine beträchtliche Lösungsmittelabhängigkeit, aber keinen isobestischen Punkt zeigen, konnte trotz darauf verwandter Mühe¹²⁾ nicht entschieden werden, ob das Fehlen des isobestischen Punktes auf eine Störung der Meßwerte durch Zersetzung oder aber auf eine Komplizierung der unter XI angegebenen Gleichgewichtsverhältnisse zurückzuführen ist; wahrscheinlicher ist das letztere.



Abbild. 5. 4-Diazo-1.1-dimethyl-dihydroresorcin (VII)
(aufgenommen in $6.15 \cdot 10^{-5}$ mol. Lösungen)

	Lage der Maxima	
— 100% Dioxan	228 (4.227),	258 (3.957),
- - - 60% Dioxan/40% Wasser	229 (4.249),	255 (3.976), 261 (3.967)
- · - · 40% Dioxan/60% Wasser	229 (4.259),	254 (4.019), 261 (4.012)
· · · · 10% Dioxan/90% Wasser	231 (4.260),	254 (3.994), 260 (3.984)

Der Bereich zwischen 245 und 265 $\text{m}\mu$ ist in Dioxan/Wasser-Gemischen schlecht reproduzierbar. Es wurden Abweichungen in den Extinktionen bis zu 8% beobachtet

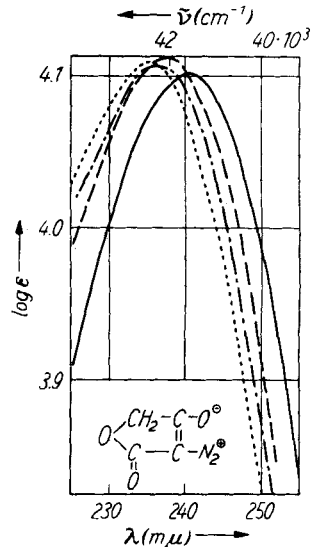
¹¹⁾ Der Diazoessigsäure-äthylester (nach P. YATES, B. L. SHAPIRO, N. YODA und J. FUGGER, J. Amer. chem. Soc. 79, 5756 [1957]), liegt die CO-Valenzschwingungsbande bei 1695/cm, in dem nur eine Ester-Carbonyl-Gruppe vorhanden ist, zeigt nach F. A. MILLER und W. B. WHITE¹⁾ eine ähnlich geringe Lösungsmittelabhängigkeit seines UV-Spektrums.

¹²⁾ Auch Veränderungen der Konzentration der gelösten Substanz sowie der Zusammensetzung des Lösungsmittelgemisches waren ohne Erfolg.

Alle Versuche, die der Gleichung XI entsprechenden Addukte in Substanz zu fassen, waren bisher vergeblich. Nur vom 5-Diazo-uracil konnten reversible Additions-Verbindungen mit einem Mol. Wasser¹³⁾, Methanol oder Äthanol erhalten werden¹⁴⁾.

Abbild. 6. Diazotetronsäure (VIII)
(aufgenommen in $1.13 \cdot 10^{-4}$ mol. Lösungen)

	Lage der Maxima
— 100 % Dioxan	240/241 (4.101)
- - - 60 % Dioxan/40 % Wasser	238 (4.112)
- · - · 40 % Dioxan/60 % Wasser	236/237 (4.105)
· · · · 10 % Dioxan/90 % Wasser	235 (4.108)



Allerdings sind diese Verbindungen kein Beweis für eine dem Reaktionsablauf XI entsprechende Addition, da die 4.5-Doppelbindung des Uracilsystems sehr additionsfreudig¹⁵⁾ ist und unter anderem auch Wasser addiert¹⁶⁾.

Herrn Prof. Dr. F. G. FISCHER möchte ich für die mir zuteil gewordene freundliche Förderung dieser Arbeit herzlich danken.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Herstellung der Lösungen und Meßmethodik

1. Die den günstigsten Konzentrationen entsprechenden mg-Mengen wurden in einem Meßkolben von 25.0ccm in reinem Dioxan gelöst. Von dieser vor direktem Licht geschützten, im Thermostaten auf 20° gehaltenen Stammlösung wurde 1.0ccm in einen 10.0-ccm-Kolben pipettiert und je nach gewünschtem Mischungsverhältnis mit Dioxan und Wasser verdünnt. Die gesamte Kurvenschar eines isobestischen Punktes konnte so bei gleicher Konzentration von einer Stammlösung erhalten werden. Die Dioxan-Stammlösung wurde auf eventuelle Veränderungen laufend geprüft. Im allgemeinen ist sie unter Lichtausschluß 2—3 Stdn. ohne Konzentrationsveränderung haltbar. Die verwandten Meßkolben und Pipetten wurden auf 20° geeicht.

¹³⁾ Auch ein nicht-reversibles Additions-Produkt von 1 Mol. Wasser an 1 Mol. Diazo-uracil ist bekannt¹⁴⁾.

¹⁴⁾ E. FAHR, Dissertat. Univ. Würzburg 1956.

¹⁵⁾ R. BEHREND, Liebigs Ann. Chem. **240**, 1 [1887]; ebenda **236**, 57 [1886]; O. BAUDISCH und D. DAVIDSON, Ber. dtsh. chem. Ges. **58**, 1680 [1925].

¹⁶⁾ S. Y. WANG, M. APICELLA und B. R. STONE, J. Amer. chem. Soc. **78**, 4180 [1956].

2. Die UV-Spektren wurden unmittelbar nach dem jeweiligen Verdünnen der Stammlösung in geeichten 10.0-mm-Küvetten bei 20° mittels eines Beckman-DU-Geräts mit Photomultiplikator aufgenommen.

3. Das verwandte Dioxan wurde aus einer größeren Menge des mit Natrium vorgetrockneten Handelsprodukts herausfraktioniert, dann mehrere Tage über Natrium am Rückfluß gekocht, erneut sorgfältig fraktioniert und unter Lichtausschluß aufbewahrt.

Darstellung und Reinigung der Substanzen

β,β' -Dioxo- α,α' -bis-diazo-adipinsäure-dimethylester (III)¹⁷⁾ und Benzoyldiazoessigsäure-methylester (V)¹⁸⁾ wurden nach H. STAUDINGER¹⁸⁾ hergestellt und durch wiederholtes Umkristallisieren aus Methanol unter Verwendung von Tierkohle rein weiß erhalten. Schmp. 98.5–99.0° (III) und 85.0–85.5° (V).

1.7-Bis-diazo-heptandion-(2.6) (VI)¹⁹⁾: Die Abtrennung auch der kleinsten Spuren mitgebildeten Chlorketons gelang am einfachsten durch Umkristallisieren aus Tetrachlorkohlensstoff; Schmp. 62.5–63.5°.

4-Diazo-1.1-dimethyl-dihydroresorcin (VII)²⁰⁾: Das nach der Darstellungsweise von P. HAAS²⁰⁾ schwach gelb anfallende Produkt wurde durch Chromatographie an entgaster Tierkohle unter Lichtausschluß rein weiß erhalten; Schmp. 107.0–107.5°.

Diazotetronsäure (VIII)²¹⁾ bildete nach mehrfachem Umkristallisieren aus Tetrachlorkohlensstoff klare durchsichtige Nadeln; Schmp. 92.5–93.0°.

¹⁷⁾ Die Darstellung des β,β' -Dioxo- α,α' -bis-diazo-sebacinsäure-dimethylesters (IV) wird an anderer Stelle beschrieben werden.

¹⁸⁾ H. STAUDINGER, J. BECKER und H. HIRZEL, Ber. dtsch. chem. Ges. **49**, 1986 [1916]; ebenda **49**, 1993 [1916].

¹⁹⁾ I. ERNEST und J. HOFMAN, Chem. Listy **45**, 261 [1951]; C. A. **46**, 7048 [1952].

²⁰⁾ J. chem. Soc. [London] **91**, 1444 [1907].

²¹⁾ L. WOLFF und A. LÜTRINGHAUS, Liebigs Ann. Chem. **312**, 143 [1900].