

Tautomeriefähige 1-Alkyl-2-aryldiazene. Synthese und spektroskopische Untersuchungen

Edgar Hofer

Institut für Organische Chemie der Universität Hannover,
Schneiderberg 1 B, D-3000 Hannover

Eingegangen am 7. Dezember 1978

Eine bequeme Synthese für 1-(4-Hydroxyphenyl)-2-methyldiazene **7a–h** und 1-(4-Hydroxy-1-naphthyl)-1-methyldiazene **12** wird beschrieben. Die Existenz lösungsmittel- und temperaturabhängiger Tautomerengleichgewichte des Typs $1 \rightleftharpoons 2$ wird nachgewiesen. Spektroskopische Anzeichen für Tautomere des Typs **3** ergaben sich nicht. Die Lage des Tautomerengleichgewichts $12 \rightleftharpoons 13$ wird für verschiedene Temperaturen und Lösungsmittel bestimmt.

Tautomeric 1-Alkyl-2-aryldiazenes. Synthesis and Spectroscopic Investigations

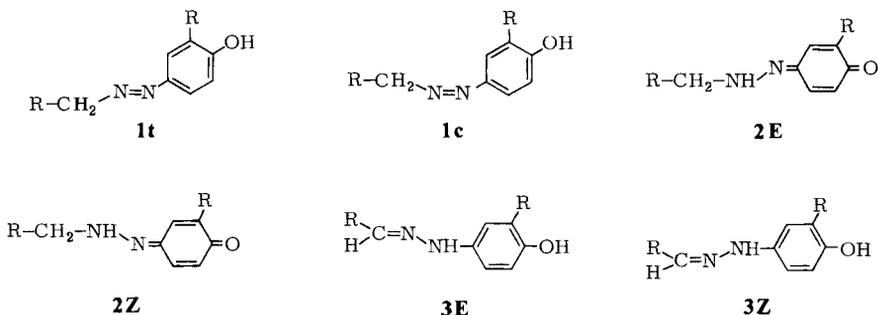
A convenient synthesis of 1-(4-hydroxyphenyl)-2-methyldiazenes **7a–h** and 1-(4-hydroxy-naphthyl)-2-methyldiazene **12** is reported. Evidence for a solvent and temperature dependent tautomeric equilibrium of type $1 \rightleftharpoons 2$ has been found. In contrast no spectroscopic indications for type **3** tautomers have been observed. Values of the tautomeric equilibrium $12 \rightleftharpoons 13$ are given for various solvents and different temperatures.

Auffälligstes Merkmal bei Photoisomerisierungen gelöster tautomeriefähiger Diaryldiazene ist die rasch ablaufende thermische *cis-trans*-Isomerisierung¹⁾. Das hat schon bald zu der Annahme geführt, daß tautomere Formen sowohl in photostationären Zuständen als auch bei sich daran anschließenden thermischen Gleichgewichtseinstellungen eine Rolle spielen können²⁾. Die bislang nicht vollständig gelungene Aufklärung der Photochemie dieser Verbindungsklasse in Lösung erfordert eine exakte Analyse der zu erwartenden Tautomer- und Stereoisomerengleichgewichte, die nicht immer durchgeführt werden konnte.

Günstige Voraussetzungen zur Klärung photochemisch induzierter Reaktionen tautomeriefähiger Diazene lassen *trans*-1-(4-Hydroxyphenyl)-2-alkyldiazene **1t** erwarten. Auch hier kann neben einer Photoisomerisierung zum *cis*-Diazene **1c** mit dem Auftreten der tautomeren Chinon-alkylhydrazone **2E** und **2Z** gerechnet werden. Zusätzlich ist in diesem Fall auch noch eine Isomerisierung zu den Aldehyd-hydrazonen **3E** und **3Z** möglich³⁾. Wegen der einfachen Konstitution dieser Substanzklasse sollte eine Beteiligung der Isomeren **1–3** sowohl im thermischen Gleichgewicht als auch in photostationären Zuständen mit spektroskopischen Methoden gut nachweisbar sein.

Es wird hier zunächst eine einfache Synthese einiger (Hydroxyphenyl)diazene **1t** beschrieben. Im Anschluß daran werden die Ergebnisse der umfangreichen Untersuchungen

gen zur Tautomerie und Stereoisomerie dieser Verbindungsklasse mitgeteilt. Photochemisch induzierte Umlagerungen sind Gegenstand der folgenden Mitteilung.



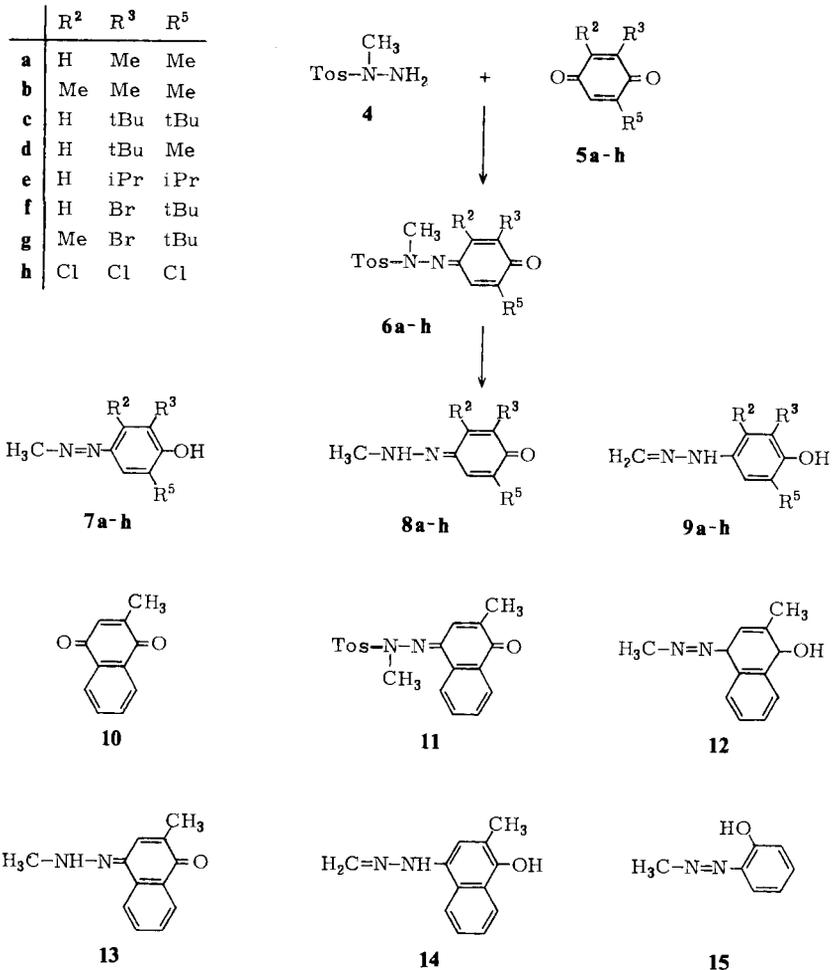
Synthese

Ausgehend von den gut zugänglichen 1,4-Benzochinonen **5a–h** gelangt man durch Reaktion mit Methyltosylhydrazin **4** zu den Chinon-tosylhydrazonen **6a–h**. In allen Fällen reagiert ausschließlich die sterisch weniger gehinderte Carbonylgruppe der 1,4-Benzochinone, ein Reaktionsverhalten, das auch bei Umsetzungen von Chinonen mit Toluolsulfonhydrazid, Phenylhydrazinen und *N*-Methyl-*N*-phenylhydrazinen beobachtet worden ist⁴⁾.

Wird die Lösung der Chinon-tosylhydrazone **6a–h** in konz. Schwefelsäure bei 273 K kurze Zeit gerührt und anschließend auf Eis gegossen, so lassen sich in guten Ausbeuten gelbe kristalline Verbindungen isolieren, deren analytische Zusammensetzung und Masse des Molekül-Ions den Werten der erwarteten Verbindungsklasse **7–9** entsprechen. Auf analogem Weg gelingt es, aus dem Naphthochinon **10** über das Chinon-tosylhydrazon **11** das (Hydroxynaphthyl)diazen **12** bzw. Chinon-alkylhydrazon **13** oder Aldehydhydrazon **14** darzustellen.

In letzter Zeit ist es gelungen, auch 1,2-Benzochinone mit Methyltosylhydrazin **4** umzusetzen und so zu den 1-(2-Hydroxyphenyl)-2-methyldiazonen **15** zu gelangen, die bereits früher auf anderem Wege dargestellt wurden⁵⁾. Ebenso gelingt es, anstelle von **4** weitere Alkyltosylhydrazine zur Synthese von Hydroxydiazonen einzusetzen. Die so erhältlichen Verbindungen werden zur Zeit genauer untersucht. Japp-Klingemann-Reaktionen diazotierter *p*-Aminophenole erlauben die Darstellung von Verbindungen des allgemeinen Typs **3**. Als z. T. isolierbare Zwischenstufen werden dabei (Hydroxyphenyl)diazene des Typs **1** beobachtet⁶⁾. Die für das Gelingen der Reaktion notwendigen aktivierenden Substituenten der Alkylkomponente sind für die hier angestrebten Untersuchungen zunächst unerwünscht.

In dem geschilderten Syntheseweg kann man die Alkyltosylhydrazine als synthetisches Äquivalent für Alkylhydrazine auffassen, mit deren Hilfe es gelingt, die sonst ablaufenden Redoxreaktionen bei der Umsetzung von 1,4-Benzochinonen mit Alkylhydrazinen zu umgehen⁷⁾. Es wurde somit ein präparativer Zugang zu der angestrebten Verbindungsklasse geschaffen, der es erlaubt, eine Fülle unterschiedlich substituierter Verbindungen darzustellen und auch geeignet ist, gezielt Modellverbindungen zu synthetisieren, die exakte Aussagen zur Tautomerie und Stereoisomerie dieser Verbindungsklasse erwarten lassen.



Spektroskopische Untersuchungen

Die IR-Spektren von **12** lassen in Tetrachlorkohlenstoff als Lösungsmittel eine sehr starke Bande bei 3615 und eine schwache Bande bei 3355 cm^{-1} erkennen. In [D]Chloroform hingegen werden zwei mittelstarke Banden etwa gleicher Intensität bei 3605 und 3355 cm^{-1} beobachtet. Durch Messungen bei unterschiedlichen Konzentrationen und Schichtdicken wurde sichergestellt, daß das Auftreten zweier Banden in diesem Bereich nicht auf ein Gleichgewicht zwischen freier und brückegebundener OH-Valenzschwingung zurückzuführen ist. Somit kann mit großer Berechtigung die Bande bei 3605 bzw. 3615 cm^{-1} einer OH- und die bei 3355 cm^{-1} einer NH-Valenzschwingung zugeordnet werden, was für die Existenz eines lösungsmittelabhängigen Tautomerengleichgewichts $\mathbf{12} \rightleftharpoons \mathbf{13}$ spricht. Denkbar ist jedoch auch, daß das Vorliegen dieses Tautomerengleichgewichtes durch eine Beteiligung von Aldehyd-hydraton **14**, für das NH- und OH-Valenzbanden im IR-Spektrum nebeneinander auftreten müssen, lediglich vorgetäuscht wird.

Eine Entscheidung darüber konnte durch Auswertung der $^1\text{H-NMR}$ -Spektren getroffen werden. Die Existenz des Chinon-alkylhydrazons **13** in $[\text{D}]$ Chloroform wird durch das Auftreten eines Dubletts bei $\delta = 2.18^{89}$ für die Methylgruppe in 3-Stellung und eines Quadrupletts bei $\delta = 7.34$ für das Proton in 2-Stellung jeweils mit der Kopplungskonstanten $J = 1.4$ Hz bewiesen. Chemische Verschiebung und allylische Kopplungskonstante dieser Größenordnung sind typisch für methylsubstituierte chinonartige Systeme⁹⁾. Das Resonanzabsorptionssignal der *N*-Methylgruppe von **13** wird durch Kopplung mit dem NH-Proton in ein Dublett bei $\delta = 3.41$ aufgespalten. Das NH-Proton selbst zeigt bei Raumtemperatur ein verbreitertes Signal bei $\delta = 6.99$, das erst bei tiefen Temperaturen ein schwach angedeutetes Quadruplett erkennen läßt. Die Größe der Kopplungskonstante beträgt $J = 4.0$ Hz und ist typisch für NH-CH-Kopplungen¹⁰⁾. Die Singulett bei $\delta = 5.84, 4.11$ und 2.44 können dem OH-Proton, der *N*-Methylgruppe und der Ringmethylgruppe der Hydroxydiazanform **12** zugeordnet werden. Die chemische Verschiebung der *N*-Methylgruppe stimmt gut mit Literaturwerten für Methyl Diazene¹¹⁾ überein, und besonders das Integrationsverhältnis von 1:3:3 läßt sich nur mit diesem Tautomerem, keinesfalls, jedoch mit dem Vorliegen von Aldehyd-hydrazon **14** erklären. Die Multipletts mit den Schwerpunkten $\delta = 8.7, 8.2$ und 7.3 werden durch Überlagerung der Signale der Ringprotonen von **12** und **13** verursacht. Die Auswertung der Integrationskurven, die besonders im Bereich der Methylsignale einfach möglich ist, ergibt für das Chinon-alkylhydrazon **13** 72% und für das Hydroxydiazan **12** 28% bei einer Meßtemperatur von 300 K.

In $[\text{D}_4]$ Methanol ist bei einer Sondentemperatur von 300 K im Bereich der Ringmethylgruppen ein leicht verbreitertes Singulett bei $\delta = 2.30$ und im Bereich der *N*-Methylgruppen ein ebenfalls verbreitertes Singulett bei $\delta = 3.80$ zu erkennen. Bei Sondentemperaturen von 330 K werden beide Signale deutlich schärfer. Beim Übergang zu niedrigeren Meßtemperaturen verbreitern sich beide Signale, durchlaufen zwei unterschiedliche Koaleszenzpunkte, um dann bei 190 K die getrennten Signale für die Tautomeren **12** und **13** zu zeigen, wobei das Chinon-alkylhydrazon **13** zu 39% vorliegt. Wird bei 190 K der Methanollösung 1 Tropfen 10proz. Trifluoressigsäure zugesetzt, sind erneut für die Ring- und *N*-Methylgruppe jeweils nur ein Signal bei $\delta = 2.25$ und 3.70 zu erkennen. Denselben Effekt hat der Zusatz von wenig methanolischer KOH, jedoch werden in diesem Fall Signallagen bei $\delta = 2.35$ und 3.85 gemessen.

In allen anderen untersuchten Lösungsmitteln waren in dem jeweils zugängigen Temperaturbereich immer Kernresonanzsignale für beide Tautomere zu erkennen. Die Auswertung der Integrationskurven ermöglicht die einfache Bestimmung der Lösungsmittel- und Temperaturabhängigkeit des Tautomerengleichgewichtes $\text{12} \rightleftharpoons \text{13}$. Der Anteil an **13** reicht dabei von 18% in $[\text{D}_8]$ Dioxan bei 300 K bis zu 91% in $[\text{D}]$ Chloroform bei 220 K. Auffallend ist, daß in $[\text{D}_6]$ Aceton keine oder nur eine sehr geringe Temperaturabhängigkeit des Tautomerengleichgewichtes gefunden wird.

Wird bei 300 K den neutralen Lösungsmitteln wenig H^+ oder OH^- zugesetzt, werden auch jetzt Linienverbreiterungen bzw. gemittelte Signale im Bereich der Methylgruppen registriert. Durch Temperaturniedrigung können auch hier wieder scharfe, getrennte Signale für beide Tautomere erhalten werden. In keinem Fall werden jedoch Anzeichen für eine Bildung des Aldehyd-hydrazons **14** gefunden.

Tab. 1. Lösungsmittel- und Temperaturabhängigkeit des Tautomerengleichgewichts $12 \rightleftharpoons 13$

Solvens	% Chinon-alkylhydrazon 13					
	300 K	270 K	Meßtemperatur		200 K	190 K
			240 K	220 K		
[D]Chloroform	72	80	88	91		
[D ₈]Toluol	57	63	71			
[D ₄]Methanol						39
[D ₆]Aceton	32	32	33	33	34	
[D ₆]Benzol	57					
[D ₈]Dioxan	18					

Bei tautomeriefähigen Diaryldiazenen ist das Auftreten von zwei Absorptionsbanden im UV-Vis-Spektrum bei 400 nm oft als Beweis für das Vorliegen eines Tautomerengleichgewichts herangezogen worden ¹²⁾. Später wurde gezeigt, daß das bei dieser Verbindungsklasse nicht allgemein anwendbar ist ¹³⁾.

Die UV-Vis-Spektren von **12** zeigen in allen Lösungsmitteln oberhalb von 360 nm unabhängig von der Lage des Tautomerengleichgewichts $12 \rightleftharpoons 13$ nur eine Absorptionsbande, deren Lage und Intensität lösungsmittelabhängig ist. Dabei wurden in Lösungsmitteln, in denen laut NMR-Messungen hohe Anteile an **13** vorliegen, auch große Extinktionskoeffizienten gefunden.

Tab. 2. Lösungsmittelabhängigkeit von Lage und Intensität der längstwelligsten UV-Vis-Absorptionsbande beim Tautomerengleichgewicht $12 \rightleftharpoons 13$

Solvens	Chinon-alkylhydrazon 13 (%) ^{a)}	λ_{\max} (nm)	lg ϵ_{\max} ^{b)}
Dioxan	18	416	3.66
Tetrachlorkohlenstoff ^{c)}		407	3.89
Aceton	32	420	3.93
Benzol	57	413	4.07
Chloroform	72	420	4.17

^{a)} Ermittelt aus ¹H-NMR-Daten in deuterierten Solventien bei 300 K. – ^{b)} Gemessen bei 293 K. –

^{c)} Wegen geringer Löslichkeit keine ¹H-NMR-Messungen.

Eine spektroskopische Identifizierung möglicher Tautomerengleichgewichte in Lösung bei 1-(4-Hydroxyphenyl)-2-methyldiazenen **7a–h** ist nach den bei **12** gesammelten Erfahrungen eindeutig möglich. Die IR-Spektren der Hydroxydiazene **7a–h**, aufgenommen in [D]Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff als Lösungsmittel, zeigen in allen Fällen die intensive OH-Valenzbande oberhalb 3500 cm⁻¹, die NH-Valenzbande bei 3350 cm⁻¹ fehlt dagegen völlig. Eine Beteiligung von **8a–h** und **9a–h** kann in diesen Lösungsmitteln also ausgeschlossen werden. Dagegen sind im ¹H-NMR-Spektrum von **7c** in [D₆]Aceton weitere intensitätsschwache Resonanzabsorptionssignale zu erkennen, die dem Chinon-alkylhydrazon **8c** zugeordnet werden können.

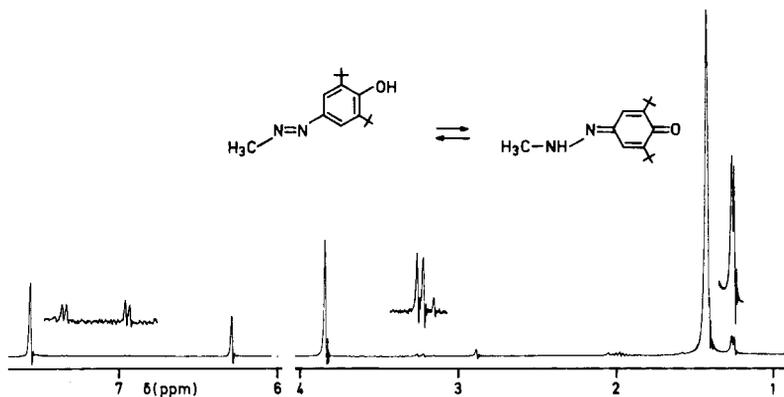


Abb. 1. $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **7c** ($[\text{D}_6]$ Aceton, 100 MHz, δ -Skala)

Bedingt durch die starre C=N-Doppelbindung und den N-N-Bindungswinkel bei **8c** sind die Protonen in 2- und 6-Stellung magnetisch nicht äquivalent und ergeben durch Kopplung miteinander die Dubletts bei $\delta = 7.35$ und 6.95 mit $J = 2.7$ Hz. Aus dem gleichen Grund werden für die *tert*-Butylgruppen in 3- und 5-Stellung zwei Singulets bei $\delta = 1.26$ und 1.24 gefunden. Das Signal der *N*-Methylgruppe ist durch Kopplung mit dem NH-Proton in ein Dublett bei $\delta = 3.23$ mit $J = 4.0$ Hz aufgespalten. Ein Signal für das NH-Proton ist nicht zu erkennen, vermutlich liegt es wegen des geringen Anteils an **8c**, der Aufspaltung zu einem Quadruplett und der zusätzlichen Verbreiterung unterhalb der Nachweisgrenze der NMR-Spektroskopie. Die Singulets bei $\delta = 7.56$, 6.29 , 3.83 und 1.42 , deren Integrationsverhältnis 2:1:3:18 beträgt, lassen sich den Ringprotonen in 2- und 6-Stellung, dem OH-Proton, der *N*-Methylgruppe und den *tert*-Butylgruppen in 3- und 5-Stellung des Hydroxydiazens **7c** zuordnen. Die Auswertung der Integrationskurven ergibt 6% Chinon-alkylhydrazon **8c** neben 94% Hydroxydiazen **7c**. In den Lösungsmitteln $[\text{D}_6]$ Dimethylsulfoxid, $[\text{D}_5]$ Nitrobenzol, $[\text{D}_4]$ Methanol und $[\text{D}_3]$ Acetonitril werden ebenfalls Hinweise auf die Existenz von **8c** gefunden, jedoch ist der Anteil hier so gering, daß er an der Nachweisgrenze der $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie liegt und so keine exakte Gleichgewichtsbestimmung möglich ist. Messungen im Temperaturbereich von 450 K ($[\text{D}_5]$ Nitrobenzol) bis 200 K ($[\text{D}_6]$ Aceton) lassen keine Änderung des Tautomerengleichgewichts $\mathbf{7c} \rightleftharpoons \mathbf{8c}$ erkennen. Bei allen anderen dargestellten Verbindungen werden in den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren ausschließlich die Signale der Hydroxydiazene **7a**, **b**, **d**–**h** gefunden, insbesondere sind Anzeichen für die Existenz der Aldehyd-hydrazone **9a**–**h** nicht zu erkennen. Auch eine schnelle Umlagerung wie bei **12** kann mit großer Sicherheit ausgeschlossen werden, da einmal für Lösungsmittel wie $[\text{D}]$ Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff die IR-Spektren dagegensprechen, zum anderen bei temperaturabhängigen $^1\text{H-NMR}$ -Messungen in keinem Lösungsmittel eine Linienformänderung gefunden wurde.

Aufschlußreich ist ein Vergleich der UV-Vis-Spektren von **7c** und **d**. In allen Fällen wird oberhalb 360 nm jeweils nur eine Absorptionsbande gefunden. Bei **7d** sind Lage und Intensität des Absorptionsmaximums bei 395 nm in Cyclohexan und Aceton weitgehend identisch und stimmen gut mit Werten überein, die für den $n\text{-}\pi^*$ -Übergang der Diazengruppe bei 1-Ethyl-2-phenyldiazen gefunden wurden¹⁴⁾. Während für **7c** die

Tab. 3. Lage und Intensität der längstwelligen UV-Vis-Absorptionsbande von **7c** und **d**

Nr.	Solvens	λ_{\max} (nm)	lg ϵ_{\max}
7c	Cyclohexan	394	2.40
	Aceton	395	3.18
7d	Cyclohexan	396	2.30
	Aceton	394	2.37

Lage des längstwelligen Absorptionsmaximums in diesen Lösungsmitteln wieder gleich bleibt, steigt die Intensität des Bandenmaximums beim Übergang von Cyclohexan zu Aceton als Lösungsmittel stark an, was nach den Ergebnissen der $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie auf eine Beteiligung des Chinon-alkylhydrazons **8c** in diesen Lösungsmitteln zurückgeführt werden kann. Das heißt aber, daß auch in diesem Fall die Lagen der längstwelligeren Absorptionsbanden des Hydroxydiazens **7c** und des Chinon-alkylhydrazons **8c** übereinstimmen. Wird der $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch ermittelte Prozentgehalt an **8c** in $[\text{D}_6]$ Aceton zugrunde gelegt, so kann für den molaren Extinktionskoeffizienten ϵ_{\max} des reinen Chinon-alkylhydrazons **8c** ein Wert von $\lg \epsilon = 4.2$ abgeschätzt werden. Im Tautomerengleichgewicht des allgemeinen Typs $1 \rightleftharpoons 2$ ist also eine Beteiligung von **2** durch seinen um etwa zwei Zehnerpotenzen größeren Extinktionskoeffizienten leicht im UV-Vis-Spektrum zu erkennen.

Bei der Diskussion der Spektren wurde bislang weder auf die mögliche *cis-trans*-Isomerie bei den Hydroxydiazenen, noch auf die *E,Z*-Isomerie bei den Chinon-alkylhydrazonen eingegangen. Die gewählte Synthesemethode führt mit Sicherheit ausschließlich zu *trans*-Hydroxydiazenen, und auch mit einer thermischen *cis-trans*-Isomerisierung braucht in Lösung nicht gerechnet zu werden. Bei Ausschluß photochemischer Reaktionen kann also eine Beteiligung von *cis*-Hydroxydiazenen nicht erwartet werden. So lassen sich auch alle angeführten spektroskopischen Daten zwanglos mit dem Vorliegen der *trans*-Isomeren deuten.

Wegen der symmetrischen Disubstitution in 3- und 5-Stellung ist bei Chinon-alkylhydrazon **8c** *E,Z*-Isomerie nicht beobachtbar. Jedoch führen die $\text{C}=\text{N}$ -Doppelbindung und der $\text{N}-\text{N}$ -Bindungswinkel zu stark unterschiedlichen chemischen Verschiebungen für die Protonen in 2- und 6-Stellung und darüber hinaus zu noch gut meßbaren Unterschieden der chemischen Verschiebungen für die *tert*-Butylgruppen in 3- und 5-Stellung. Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **13** sollte daher *E*- und *Z*-Isomeres durch unterschiedliche chemische Verschiebungen für das Ringproton in 2-Stellung und die Methylgruppen in 3-Stellung nachweisbar sein^{4b, 15}). In keinem der untersuchten Lösungsmittel konnten dafür Hinweise gefunden werden. Es ist also wahrscheinlich, daß in Lösung nur eines der beiden möglichen Isomeren vorliegt. Eine Zuordnung wurde bislang nicht versucht.

Diskussion

Die Lage der Tautomerengleichgewichte unterscheidet sich bei den vorgestellten Hydroxydiazenen erheblich. Während **12** in Abhängigkeit von Lösungsmittel und Temperatur bis zu 90% in der Chinon-alkylhydrazonform **13** vorliegt, existieren **7a**, **b**, **d**—**h**

in allen Lösungsmitteln zu 100% als Hydroxydiazene. Die geringen Anteile (unter 10%) an Chinon-alkylhydrazon **8c** beweisen jedoch, daß auch bei dieser Substanzklasse ein Tautomerengleichgewicht möglich ist. Eine Beteiligung der Aldehyd-hydrzone **9a–h** und **14** in Lösung in Anteilen, die mit spektroskopischen Methoden (UV-Vis, IR, NMR) nachweisbar sind, kann dagegen ausgeschlossen werden. Die Begünstigung von **13** im Tautomerengleichgewicht $12 \rightleftharpoons 13$ im Vergleich zur Lage des Tautomerengleichgewichts $7 \rightleftharpoons 8$ läßt sich mit der Stabilisierung des chinoiden Systems durch den anellierten Ring zwanglos erklären. Zur Deutung der Lösungsmittelabhängigkeit des Tautomerengleichgewichts bietet sich eine Klassifizierung der Lösungsmittel nach ihrer Dielektrizitätskonstanten¹⁶⁾ und Wasserstoffbrückenbasizität bzw. -acidität¹⁷⁾ an. In Lösungsmitteln hoher Wasserstoffbrückenbasizität wie $[D_8]$ Dioxan und $[D_6]$ Aceton werden hohe Anteile an **12** gefunden. Offensichtlich wird in solchen Lösungsmitteln durch Wasserstoffbrückenbindung mit der OH-Gruppe der Hydroxydiazeneform diese begünstigt. Wird die OH-Gruppe sterisch gut abgeschirmt – wie bei **7c** – spielt die Wasserstoffbrückenbasizität keine entscheidende Rolle mehr, hier wird dann in Lösungsmitteln hoher Dielektrizitätskonstante wie in $[D_6]$ Aceton und $[D_6]$ Dimethylsulfoxid das Chinon-hydrazon **8c** nachweisbar. Der Ersatz einer *tert*-Butylgruppe durch eine Methylgruppe vermindert die sterische Abschirmung der OH-Gruppe so weit, daß jetzt auch in $[D_6]$ Aceton ausschließlich Hydroxydiazene **7d** vorliegt, wie die NMR- und UV-Vis-Spektren beweisen. Nach diesen Überlegungen ist für **12** in Lösungsmitteln hoher Wasserstoffbrückenbasizität und geringer Dielektrizitätskonstante der niedrigste Anteil an Chinon-alkylhydrazon **13** zu erwarten, was durch die Tautomerengleichgewichtsbestimmung in $[D_8]$ Dioxan bestätigt wird.

Bei einer Beurteilung der Temperaturabhängigkeit des Gleichgewichts $12 \rightleftharpoons 13$ muß die starke Lösungsmittelabhängigkeit dieses Systems berücksichtigt werden. Selbst bei $[D]$ Chloroform und $[D_8]$ Toluol, die noch am ehesten als inerte Lösungsmittel angesehen werden können, ist durchaus wahrscheinlich, daß die höhere Dielektrizitätskonstante dieser Solventien bei tiefen Temperaturen das Ansteigen des Chinon-hydrazon-Anteils **13** bei Temperaturerniedrigung mit verursacht. Mit Sicherheit wird die Temperaturabhängigkeit des Tautomerengleichgewichts in $[D_6]$ Aceton durch Änderung der Lösungsmittleigenschaften bei Temperaturänderung beeinflusst. Hier heben sich die Änderung der Dielektrizitätskonstanten und die Änderung der Stärke der Wasserstoffbrückenbindung so weit auf, daß praktisch eine Temperaturunabhängigkeit des Tautomerengleichgewichts resultiert. In Solventien, die sowohl hohe Wasserstoffbrückenbasizität als auch hohe Wasserstoffbrückenacidität aufweisen, wie $[D_4]$ Methanol (amphiprotic solvents¹⁷⁾), wird bei Raumtemperatur eine im Sinne der ¹H-NMR-Zeitskala schnelle reversible Tautomerisierung $12 \rightleftharpoons 13$ beobachtet. Durch den Nachweis, daß durch Säure- bzw. Basenzusatz zu $[D_4]$ Methanol die Tautomerisierungsgeschwindigkeit erhöht werden kann, wird nahegelegt, daß diese schnelle Tautomerengleichgewichtseinstellung unter Beteiligung ionischer Formen erfolgt.

Tab. 4. Ausbeuten, Schmelzpunkte, Elementaranalysen und chemische Verschiebung der Chinon-tosylhydrazone **6a**–**h** und **11**

	-1,4-benzochinon-1-methyl(<i>p</i> -tolylsulfonyl)-hydrazon	Ausb. (%)	Schmp. (°C/Methanol)	Summenformel (Molmasse)	Analyse C H N	δ -Werte <i>N</i> -Methyl (TMS $\delta = 0$; [D]Chloroform)
6a	3,5-Dimethyl-	68	106	C ₁₆ H ₁₈ N ₂ O ₃ S (318,4)	Ber. 60.36 5.70 8.80 Gef. 60.09 5.68 8.59	2.93
6b	2,3,5-Trimethyl-	76	143	C ₁₇ H ₂₀ N ₂ O ₃ S (332,2)	Ber. 61.43 6.06 8.43 Gef. 61.18 6.05 8.26	2.88
6c	3,5-Di- <i>tert</i> -butyl-	59	117	C ₂₂ H ₃₀ N ₂ O ₃ S (402,6)	Ber. 65.64 7.51 6.96 Gef. 65.33 7.46 6.71	2.93
6d	3- <i>tert</i> -Butyl-5-methyl-	63	109	C ₁₉ H ₂₄ N ₂ O ₃ S (360,5)	Ber. 63.31 6.71 7.77 Gef. 63.19 6.76 7.60	2.92
6e	3,5-Diisopropyl-	70	111	C ₂₀ H ₂₆ N ₂ O ₃ S (374,5)	Ber. 64.15 7.00 7.48 Gef. 63.82 6.97 7.31	2.95
6f	3-Brom-5- <i>tert</i> -butyl-	69	113	C ₁₈ H ₂₁ BrN ₂ O ₃ S (425,4)	Ber. 50.83 4.98 6.59 Gef. 50.71 4.93 6.41	3.02 und 3.34
6g	3-Brom-5- <i>tert</i> -butyl-2-methyl-	73	122	C ₁₉ H ₂₃ BrN ₂ O ₃ S (439,4)	Ber. 51.94 5.28 6.38 Gef. 51.78 5.24 6.19	2.98
6h	2,3,5-Trichlor-	71	115	C ₁₄ H ₁₁ Cl ₃ N ₂ O ₃ S (393,7)	Ber. 42.71 2.82 7.12 Gef. 42.82 2.80 7.01	3.40
11	3-Methyl-1,4-naphthochinon-1-methyl(<i>p</i> -tolylsulfonyl)hydrazon	74	141	C ₁₉ H ₁₈ N ₂ O ₃ S (354,4)	Ber. 64.39 5.12 7.90 Gef. 64.31 5.09 7.67	2.95

Experimenteller Teil

¹H-NMR-Spektren: Varian EM 360 und HA 100, Bruker HX 90 und WH 90, Tetramethylsilan als innerer Standard. — Massenspektren: MAT CH-5. — IR-Spektren: Perkin Elmer 457 und 580. — UV-Vis-Spektren: Zeiss PM Q II. — Elementaranalysen: Mikroanalytisches Labor des Organisch-Chemischen Instituts der Universität Hannover. — Schmelzpunkte: Kupferblock, unkorrigiert. — Chromatographie: Kieselgel, Korngröße 0.3–0.5 mm, Laufmittel: Methylchlorid mit bis zu 5% Methanol.

Allgemeine Arbeitsweise zur Darstellung der Chinon-tosylhydrazone 6a–h und 11: Die Lösung von 10 mmol (2.00 g) Methyltosylhydrazin **4** in 20 ml Methanol wird mit 1 mmol (0.11 g) Trifluoressigsäure versetzt und zu 11 mmol des jeweiligen Chinons, das in einer zur Lösung gerade ausreichenden Menge Methanol gelöst ist, gegeben. Die Reaktionsmischung wird 1 h bei 273 K gerührt. Die ausgefallenen gelben bis orangefarbenen Kristalle werden abfiltriert und mehrmals mit kaltem Methanol gewaschen. Die in Tab. 4 angegebenen Ausbeuten beziehen sich auf die Rohprodukte. Die dort ebenfalls angegebenen Werte für Schmelzpunkte, Analysen und chemische Verschiebung der *N*-Methyl-Gruppe gelten für aus Methanol umkristallisierte Substanzen.

Allgemeine Arbeitsweise zur Darstellung der Hydroxydiazene 7a–h und 12: 3 mmol Chinon-tosylhydrazon **6a–h** und **11** werden portionsweise zu 20 ml konz. Schwefelsäure, die im Eisbad gekühlt und gerührt wird, gegeben. Anschließend wird weiter 20 min unter Kühlung gerührt und danach auf Eis gegossen und mit Ether extrahiert. Die Etherlösung wird mit Wasser und gesättigter Natriumhydrogencarbonatlösung gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und anschließend i. Vak. eingedampft. Die isolierten, rasch zersetzlichen Rohprodukte werden an Kieselgel chromatographiert. Als Laufmittel dient destilliertes Methylchlorid, dem in Abhängigkeit von der Polarität des Hydroxydiazens bis zu 5% Methanol zugesetzt werden. Die isolierten hellgelben kristallinen Substanzen sind bei Raumtemp. einige Stunden unzerstört haltbar. Die in Tab. 5 angegebenen

Tab. 5. Ausbeuten, Schmelzpunkte und Elementaranalysen der Hydroxydiazene **7a–h** und **12**

	-4-(methyl-diazenyl)-phenol	Ausb. (%)	Schmp. (°C)	Summenformel (Molmasse)	Analyse		
					C	H	N
7a	2,6-Dimethyl-	34	98	C ₉ H ₁₂ N ₂ O (164.2)	Ber. 65.83 Gef. 65.91	7.37 7.34	17.06 16.84
7b	2,3,6-Trimethyl-	51	107	C ₁₀ H ₁₄ N ₂ O (178.2)	Ber. 67.39 Gef. 67.26	7.92 7.88	15.72 15.60
7c	2,6-Di- <i>tert</i> -butyl-	48	123	C ₁₅ H ₂₄ N ₂ O (248.4)	Ber. 72.53 Gef. 72.50	9.74 9.89	11.28 11.08
7d	2- <i>tert</i> -Butyl-6-methyl-	43	113	C ₁₂ H ₁₈ N ₂ O (206.3)	Ber. 69.87 Gef. 69.98	8.79 8.78	13.58 13.45
7e	2,6-Diisopropyl- ^{a)}			C ₁₃ H ₂₀ N ₂ O (220.3)			
7f	2-Brom-6- <i>tert</i> -butyl-	42	99	C ₁₁ H ₁₅ BrN ₂ O (271.2)	Ber. 48.72 Gef. 48.83	5.58 5.61	10.33 10.28
7g	2-Brom-6- <i>tert</i> -butyl-3-methyl-	49	103	C ₁₂ H ₁₇ BrN ₂ O (285.2)	Ber. 50.54 Gef. 50.64	6.01 6.24	9.82 9.80
7h	2,3,6-Trichlor-	53	106	C ₇ H ₅ Cl ₃ N ₂ O (239.5)	Ber. 35.11 Gef. 35.30	2.10 2.19	11.70 11.57
12	2-Methyl-4-(methyl-diazenyl)-1-naphthol	60	152	C ₁₂ H ₁₂ N ₂ O (200.2)	Ber. 71.98 Gef. 72.20	6.04 6.45	13.99 13.61

^{a)} Spektroskopisch identifiziert.

Tab. 6. ¹H-NMR-Daten der Hydroxydiazene 7a–h und 12 (TMS = 0)

	Solvens	R ²	R ³	R ⁵	H	OH	CH ₃ (N)
7a	[D]Chloroform	7.34 s 1H	2.27 s 3H	2.27 s 3H	7.34 s 1H	5.24 s 1H	3.96 s 3H
	[D ₆]Aceton	7.33 s 1H	2.29 s 3H	2.29 s 3H	7.33 s 1H	7.73 s 1H	3.87 s 3H
7b	[D]Chloroform	2.47 s 3H	2.12 s 3H	2.14 s 3H	6.99 s 1H	4.85 s 1H	3.90 s 3H
	[D ₆]Aceton	2.45 s 3H	2.16 s 3H	2.16 s 3H	7.01 s 1H	7.45 s 1H	3.80 s 3H
7c	[D]Chloroform	7.57 s 1H	1.44 s 9H	1.44 s 9H	7.57 s 1H	5.44 s 1H	3.91 s 3H
	[D ₆]Aceton	7.56 s 1H	1.42 s 9H	1.42 s 9H	7.56 s 1H	6.29 s 1H	3.83 s 3H
7d	[D ₆]Benzol	8.00 s 1H	1.32 s 9H	1.32 s 9H	8.00 s 1H	5.14 s 1H	3.85 s 3H
	[D]Chloroform	7.59 d 1H J = 2.7 Hz	1.46 s 9H	2.28 s 3H	7.36 d 1H J = 2.7 Hz	5.18 s 1H	3.97 s 3H
7e	[D ₆]Aceton	7.54 d 1H J = 2.7 Hz	1.44 s 9H	2.34 s 3H	7.36 d 1H J = 2.7 Hz	7.72 s 1H	3.88 s 3H
	[D ₆]Benzol	8.00 d 1H J = 2.7 Hz	1.48 s 9H	1.57 s 3H	7.58 d 1H J = 2.7 Hz	4.34 s 1H	3.82 s 3H
7f	[D]Chloroform	7.44 s 1H	1.25 d 6H 3.14 sept 1H, J = 6.9 Hz	1.25 d 6H 3.14 sept 1H, J = 6.9 Hz	7.44 s 1H	5.17 s 1H	3.93 s 3H
	[D]Aceton	7.42 s 1H	1.22 d 6H 3.37 sept 1H, J = 6.8 Hz	1.22 d 6H 3.37 sept 1H, J = 6.8 Hz	7.42 s 1H	7.65 s 1H	3.84 s 3H
7g	[D]Chloroform	7.66 s 1H	1.39 s 9H	1.39 s 9H	7.66 s 1H	6.00 s 1H	3.92 s 3H
	[D ₆]Aceton	7.55 s 1H	1.37 s 9H	1.37 s 9H	7.65 s 1H	6.36 s 1H	3.87 s 3H
7h	[D]Chloroform	2.61 s 3H	1.34 s 9H	1.34 s 9H	7.35 s 1H	6.15 s 1H	3.93 s 3H
	[D ₆]Aceton	2.60 s 3H	1.33 s 9H	1.33 s 9H	7.40 s 1H	6.73 s 1H	3.90 s 3H
12	[D]Chloroform				7.43 s 1H	6.16 s 1H	4.05 s 3H
	[D ₆]Aceton				7.33 s 1H	7.93 s 1H	4.01 s 3H
12	[D]Chloroform ^{a)}		2.44 s 3H			5.84 s 1H	4.11 s 3H
	[D ₆]Aceton ^{a)}		2.42 s 3H			8.47 s 1H	3.98 s 3H
	[D ₆]Benzol ^{a)}		1.80 s 3H			4.69 s 1H	3.90 s 3H

^{a)} Multipletts von δ = 7.3–8.7 nicht zugeordnet.

Ausbeuten beziehen sich auf durch Chromatographie gereinigte Produkte. Die dort ebenfalls angegebenen Schmelzpunkte und analytischen Daten gelten für frisch chromatographierte Substanzen. Das gilt auch für die in Tab. 6 und Tab. 7 zusammengestellten $^1\text{H-NMR}$ -Daten.

Tab. 7. $^1\text{H-NMR}$ -Daten der Chinon-alkylhydrazone **8c** und **13**

	Solvens	R ²	R ³	R ⁵	H	NH	CH ₃ (N)
8c	[D ₆]Aceton	6.95 d 1 H <i>J</i> = 2.7 Hz	1.24 s 9 H	1.26 s 9 H	7.35 d 1 H <i>J</i> = 2.7 Hz	^{a)}	3.23 d 3 H <i>J</i> = 4.0 Hz
13	[D]Chloroform ^{b)}	7.34 q 1 H <i>J</i> = 1.4 Hz	2.18 d 3 H <i>J</i> = 1.4 Hz			6.99 q 1 H <i>J</i> = 4.0 Hz	3.41 d 3 H <i>J</i> = 4.0 Hz
	[D ₆]Aceton ^{b)}		2.05 d 3 H <i>J</i> = 1.4 Hz			^{a)}	3.33 d 3 H <i>J</i> = 4.0 Hz
	[D ₆]Benzol ^{b)}	6.41 q 1 H <i>J</i> = 1.4 Hz	2.12 d 3 H <i>J</i> = 1.4 Hz			5.40 1 H breit	2.73 d 3 H <i>J</i> = 4.0 Hz

^{a)} Wegen geringer Intensität im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum nicht zu erkennen.

^{b)} Multipletts von $\delta = 7.3-8.7$ nicht zugeordnet.

Literatur

- ¹⁾ G. S. Hartley, *J. Chem. Soc.* **1938**, 633.
- ²⁾ Übersicht: D. L. Ross und J. Blanc in *Techniques of Chemistry (A. Weissberger)*, 1. Aufl., Bd. III, S. 500, Wiley-Interscience, New York 1971.
- ³⁾ N. A. Porter und L. J. Marnett, *J. Am. Chem. Soc.* **95**, 4361 (1973).
- ⁴⁾ ^{4a)} W. Ried und R. Dietrich, *Chem. Ber.* **94**, 387 (1961). – ^{4b)} E. Hofer, Dissertation, Techn. Univ. Hannover 1971. – ^{4c)} L. I. Smith und W. B. Irwin, *J. Am. Chem. Soc.* **63**, 1036 (1941).
- ⁵⁾ W. Ried und E. Kahr, *Chem. Ber.* **103**, 331 (1970).
- ⁶⁾ W. Ried und E. A. Baumbach, *Liebigs Ann. Chem.* **726**, 81 (1969).
- ⁷⁾ A. Mannschreck und B. Kolb, *Chem. Ber.* **105**, 696 (1972).
- ⁸⁾ TMS = 0, innerer Standard.
- ⁹⁾ B. L. Kaul, P. Madhavan Nair, A. V. Rama Rao und K. Venkaraman, *Tetrahedron Lett.* **1966**, 3897.
- ¹⁰⁾ G. O. Dudek und G. P. Volpp, *J. Am. Chem. Soc.* **85**, 2697 (1963).
- ¹¹⁾ S. N. Ege und R. R. Sharp, *J. Chem. Soc. B* **1971**, 2014.
- ¹²⁾ Übersicht: K. J. Morgan, *J. Chem. Soc.* **1961**, 2151.
- ¹³⁾ P. Juvik und B. Sundby, *Acta Chem. Scand.* **27**, 3632 (1973).
- ¹⁴⁾ A. J. Bellamy und R. D. Guthrie, *J. Chem. Soc.* **1965**, 2788.
- ¹⁵⁾ H. Uffmann, *Z. Naturforsch., Teil B* **22**, 491 (1967).
- ¹⁶⁾ V. Gutman, *Chem. Br.* **7**, 102 (1971).
- ¹⁷⁾ M. J. Kamlet und R. W. Taft, *J. Am. Chem. Soc.* **98**, 377 (1976).