

Spektroskopische Untersuchungen an substituierten 2,3-Dioxobutyranilid-2-phenylhydrazonen

Von

Antonius Kettrup, Manfred Grote¹ und Jürgen Hartmann

Fachbereich 13, Gesamthochschule Paderborn und Lehrstuhl für Anorganische Chemie I, Ruhr-Universität Bochum, Bundesrepublik Deutschland

Mit 5 Abbildungen

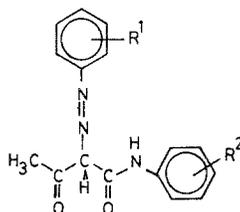
(Eingegangen am 5. Februar 1976)

Spectroscopic Studies on Substituted 2,3-Dioxobutyranilide- 2-phenylhydrazones

The mass, IR- and NMR-spectra of 18 compounds were interpreted; one of these compounds has been ¹⁵N-labelled.

Fragmentation processes give evidence that azo- and hydrazone-tautomeres are present in the gaseous state. IR- and NMR-spectroscopic investigations show, that the phenylhydrazones as solids and in solution exist as bis chelated (Z)-isomers only. An approximately linear relationship is given between the chemical shifts of NH-Protons and pK_B- and Hammett σ-values resp.

Kupplungsprodukte aus Aryldiazoniumsalzen und Acetoacetaniliden waren bereits um 1915 als „Neolanfarbstoffe“ im Handel, deren wichtigste Vertreter, die „Hansagelb“-Pigmente, noch in der Gegenwart große Bedeutung besitzen^{2, 3}.

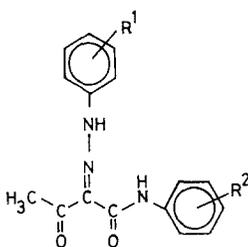


1

Allgemein werden Farbstoffe vom Typ der Hansagelb-Pigmente in der Patentliteratur als „Phenylazo-acetoacetanilide“ (1) bezeichnet.

Ein weiteres Studium der Literatur zeigt aber, daß über diese Verbindungen unterschiedliche Strukturvorstellungen existieren. Bereits *Knorr* und *Reuter*⁴, die als erste Acetoacetanilid mit Diazoniumsalzen umsetzten, bezeichneten den erhaltenen Farbstoff als „Butanonsäureanilid-2-hydrason“ (**2**).

Kernpunkt unserer Untersuchungen ist nun die Frage, ob die von uns dargestellten, den Hansagelb-Farbstoffen analogen Verbindungen, im gasförmigen, kristallinen oder gelösten Zustand eine Azostruktur (**1**) oder Hydrasonstruktur (**2**) besitzen, wobei auch die möglichen stereoisomeren (*E*)- und (*Z*)-Formen berücksichtigt werden.



2

In der Regel erfolgt die Kupplung von Acetoacetaniliden mit Aryldiazoniumsalzen in alkoholischer Lösung im schwach sauren bis schwach alkalischen Bereich unter Zusatz von Natriumacetat, Natriumcarbonat oder Natriumhydroxid⁴⁻⁷.

Bestimmte Verbindungen werden im Text durch Angabe der Substituenten R^1 und R^2 gekennzeichnet (vgl. auch Tab. 1). Da überwiegend das unsubstituierte Acetoacetanilid ($R^2 = H$) umgesetzt wurde, erscheint häufig nur die Angabe des Substituenten R^1 .

Experimenteller Teil

1. Darstellung der 2,3-Dioxobutyranilid-2-phenylhydrazone

Die Diazotierung der eingesetzten Aniline erfolgte in der bekannten Weise mit $NaNO_2$ im stark sauren Medium¹¹.

Zur Kupplung werden 0,1 Mol Acetoacetanilid in 100 ml Methanol gelöst und mit einer Lösung von 30 g Natriumacetat und 5 g NaOH in 50 ml Wasser sowie 200 g Eis versetzt.

Auf Grund der höheren Säurekonzentration in den Lösungen der Nitrophenyldiazoniumsalze werden zur Kupplung mit Acetoacetanilid 100 g Na-acetat und 10 g NaOH eingesetzt.

Die gelösten oder suspendierten Diazoverbindungen werden der Lösung des β -Diketons (Molverhältnis 1 : 1) unter kräftigem Rühren zugetropft. Die Temp. wird durch Zugabe von weiterem Eis unter 5 °C gehalten.

Die sofort ausfallenden gelben Kupplungsprodukte saugt man nach 3stdg. Rühren ab und wäscht sie mit Wasser, bis das Waschwasser neutral reagiert. Nach Trocknung wird einmal oder mehrfach umkristallisiert (bevorzugte Lösungsmittel: Äthanol, Aceton, CCl_4).

Der Reinheitsgrad der Präparate ist dünnschichtchromatographisch auf Kieselgelfolien (Polygram Sil G/UV₂₅₄, Macherey und Nagel) mit einem Benzol/Methanol-Gemisch (9 : 1) überprüfbar.

Tabelle 1. Daten der Phenylhydrazone

Nr.	R ¹	R ²	Schmp., °C	Ausb., %	Formel*	MG
1	H	H	108—109 98—99	79	$\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{O}_2$	281,32
2	p-NO ₂	H	213—216	63	$\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{N}_4\text{O}_4$	326,31
3	m-NO ₂	H	197—199	67	$\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{N}_4\text{O}_4$	326,31
4	o-NO ₂	H	203—206	55	$\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{N}_4\text{O}_4$	326,31
5	p-Cl	H	142—143	66	$\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{ClN}_3\text{O}_2$	315,76
6	m-Cl	H	138—140	73	$\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{ClN}_3\text{O}_2$	315,76
7	o-Cl	H	157—159	68	$\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{ClN}_3\text{O}_2$	315,76
8	p-OCH ₃	H	127—129	47	$\text{C}_{17}\text{H}_{17}\text{N}_3\text{O}_3$	311,34
9	m-OCH ₃	H	97—98	74	$\text{C}_{17}\text{H}_{17}\text{N}_3\text{O}_3$	311,34
10	o-OCH ₃	H	139—141	47	$\text{C}_{17}\text{H}_{17}\text{N}_3\text{O}_3$	311,34
11	p-CH ₃	H	124—126	35	$\text{C}_{17}\text{H}_{17}\text{N}_3\text{O}_2$	295,34
12	m-CH ₃	H	115—117	71	$\text{C}_{17}\text{H}_{17}\text{N}_3\text{O}_2$	295,34
13	o-OH	H	211—215	15	$\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{O}_3$	297,31
14	o-COOH	H	234—236	49	$\text{C}_{17}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{O}_4$	326,32
15	p-C ₆ H ₅ -N ₂	H	168—171	36	$\text{C}_{22}\text{H}_{19}\text{N}_5\text{O}_2$	385,43
16	H	p-OCH ₃	125—126	79	$\text{C}_{17}\text{H}_{17}\text{N}_3\text{O}_3$	311,34
17	p-NO ₂	p-CH ₃	217—219	48	$\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{N}_4\text{O}_4$	340,34
18	o-NO ₂	p-CH ₃	207—209	57	$\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{N}_4\text{O}_4$	340,34

* Die Analyse (CH, N) bestätigte die angegebenen Bruttoformeln.

Die Verbindungen mit $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{H}$ ^{4, 8-10}, $\text{R}^1 = \text{p-OCH}_3$ ¹⁰, $\text{R}^1 = \text{o-OCH}_3$ ⁹, $\text{R}^1 = \text{o-OH}$ ^{9, 11}, $\text{R}^1 = \text{o-NO}_2$ und p-NO_2 ^{3, 19} sowie das Phenylhydrazon mit $\text{R}^1 = \text{H}$, $\text{R}^2 = \text{p-OCH}_3$ ⁸ sind in der Literatur bereits beschrieben oder ohne Angabe des Schmelzpunktes kurz erwähnt.

(Anm.: Zusätzliche Literaturhinweise in einer Übersichts⁶ haben sich als fehlerhaft erwiesen.)

2. Massenspektren

Die Massenspektren wurden an dem Spektrometer CH-5 der Fa. Varian MAT vermessen, das mit dem Spektro-System 100 gekoppelt ist. Die Temp. der Ionenquelle betrug 200 °C, die Elektronenenergie 70 eV, wobei ein Elektronenstrom von 100 A erreicht wurde.

3. IR-Spektren

Zur Aufnahme der IR-Spektren diente ein Infrarotgitterspektrograph 225 der Fa. Perkin-Elmer. Die festen Proben gelangten als KBr- oder CsJ-Preßling zur Messung.

Die Spektren mit Skalendehnung (^{15}N -markierte Präparate) im Meßbereich von 200—4000 cm^{-1} wurden zur Feststellung der Reproduzierbarkeit mehrfach aufgenommen.

4. NMR-Spektren

Die Protonenresonanzen der dargestellten Phenylhydrazone wurden an einem 60 MHz NMR-Spektrometer R 12A der Fa. Perkin-Elmer und an einem 90 MHz-Gerät HFX 90 der Fa. Bruker registriert.

Als deuteriertes Lösungsmittel wurde überwiegend Dioxan- d_8 mit TMS oder C_6F_6 als innerem Standard verwendet.

Die Meßtemp. betrug 22 °C.

Die Massenspektren der Phenylhydrazone

Die von uns dargestellten Kupplungsprodukte weisen in den Massenspektren teilweise sehr intensive M^+ -Signale auf (Tab. 2).

In fast allen Spektren (Ausnahme: p- und o-Methoxy-Derivat) bildet ein Peak bei m/e 93 bzw. bei m/e 123 ($\text{R}^2 = \text{p-OCH}_3$) oder m/e 107 ($\text{R}^2 = \text{p-CH}_3$) den Basispeak.

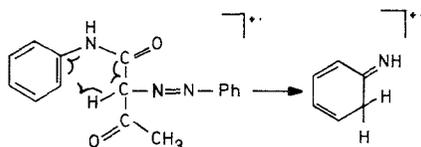
Tabelle 2. *Molekülpeaks und relative Intensitäten in den Massenspektren der 2,3-Dioxobutyranilid-2-phenylhydrazone*

Nr.*	m/e	I (%)
1	281	32,5
2	326	34,0
3	326	33,5
4	326	35,7
5	314	32,0
6	315	26,8
7	315	30,5
8	311	100,0
9	311	47,4
10	311	100,0
11	295	57,5
12	295	45,8
13	297	59,3
14	325	45,3
15	385	82,0
16	311	49,4
17	340	38,8
18	340	40,5

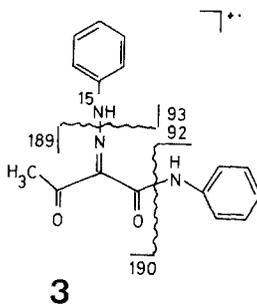
* R^1, R^2 wie in Tab. 1.

Wie aus zahlreichen Untersuchungen an Acetamiden¹², Acetaniliden¹³, Acetoacetaniliden¹⁴ und Benzoylacetaniliden¹⁵ hervorgeht, besitzt das Ion der Masse 93 Anilinstruktur. Seine Entstehung wird durch eine *McLafferty*-Umlagerung erklärt:

Schema 1



Der in Schema 1 formulierte Mechanismus erlaubt die Fragmentierung eines Anilinkations nur aus der Azo—Keto-Form der dargestellten Verbindung. Die großen Intensitäten der Anilinkomponenten lassen auf einen durchweg hohen Azo-Anteil schließen.



Wie Formel 3 verdeutlicht, führt die ¹⁵N-Markierung dieser Verbindung zur Unterscheidung der Bruchstücke ($M^+ - 93$), mit der Massenzahl 189 und ($M^+ - 92$) mit der Massenzahl 190 auf diese Weise zur Unterscheidung der zur Diskussion stehenden Abbauewege.

Kobayashi et al.¹⁶ gehen bei der massenspektroskopischen Untersuchung „gelber Monoazopigmente“, die den von uns dargestellten 2,3-Dioxobutyranilid-2-phenylhydrazonen entsprechen, aber mit einer Ausnahme ($R^1 = R^2 = H$) unterschiedlich substituiert sind, nur von einer Fragmentierung der Azoform aus.

Betrachtet man jedoch das Molekülion des unsubstituierten Kuppelungsproduktes in der Hydrazoneform, so bieten sich zwei Möglichkeiten der $PhNH^+$ -Abspaltung an, entweder an der endständigen Phenylcarbonylgruppe oder an der mittelständigen Hydrazonegruppe.

Die unter gleichen Aufnahmebedingungen erhaltenen Massenspektren von markierter und unmarkierter Substanz erlauben einen Vergleich der relativen Intensitäten verwandter Bruchstücke (Tab. 3).

Das Signal der Massenzahl 189 im Spektrum des unmarkierten Phenylhydrazons resultiert somit zu etwa 75% aus dem Bruch der Amidbindung. Die restlichen 25% müssen der Primärfragmentierung der Hydrazongruppe zugeordnet werden, wodurch ein erster Hinweis auf die Existenz der Hydrazonform in der Gasphase gegeben ist.

Tabelle 3. *Relative Intensitäten vergleichbarer Fragmente des ^{15}N -markierten und unmarkierten Phenylhydrazons $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{H}$ (^{13}C -korr.)*

m/e	$I, \%$ ^{15}N -markiert	$I, \%$ unmarkiert
M^+ 282	32,2	—
M^+ 281	—	32,5
189	0,7	2,4
190	1,8	—
92	11,0	21,0
93	100,0	100,0
94	15,0	9,5

Eine systematische Untersuchung führte uns zu dem Ergebnis, daß alle präparierten Farbstoffe in Abhängigkeit von den Substituenten R^1 Fragmente unterschiedlicher Intensität der Azo- und Hydrazontautomeren aufweisen¹⁷.

Das Auftreten der Umlagerungsprodukte mit Phenylisocyanatstruktur ($\text{R}^2\text{—C}_6\text{H}_4\text{—NCO—}$; $\text{R}^2 = \text{H}$, m/e 119; $\text{R}^2 = \text{p-OCH}_3$, m/e 149; $\text{R}^2 = \text{p-CH}_3$, m/e 133) und einfacher Spaltprodukte ($\text{R}^2\text{—C}_6\text{H}_4\text{—NH—CO}$) mit den Massenzahlen 120, 150 und 134 verdeutlicht die Ähnlichkeit einiger Abbaureaktionen der Phenylhydrazone mit denen entsprechender β -Ketosäureamide.

Als typisch für mittelständig substituierte und unsubstituierte β -Diketone hat sich die Abspaltung der terminalen CH_3CO -Gruppe (m/e 43) erwiesen^{14, 16, 18}.

Auch bei den Phenylhydrazonen ist diese Reaktion dominierend (metastabiles Übergangssignal bei m/e 234,8; $\text{R}^1 = \text{m-Cl}$, $\text{R}^2 = \text{H}$). Verbindungen mit Nitrogruppen zeigen die relativ höchsten ($M^+ - 43$)-Peaks (Tab. 4).

Von vier Ausnahmen abgesehen ($\text{R}^1 = \text{p-OCH}_3$, o-OH , o-COOH , $\text{p-C}_6\text{H}_5\text{—N}_2$), findet man in den übrigen Massenspektren stets ein Signal,

Tabelle 4. Primär- und Sekundär-Fragmente der Acylgruppenabspaltung

Nr. *	$M^+ - 43$ = M_1	$I, \%$	$m/e = 43, M_1 - 28$ $I, \%$	$M_1 - 28$ = M_2	$I, \%$	$M_1 - 119/20$	$I, \%$
1	238	1,4	30,8	210	1,4	118	7,8
2		6,0	34,5		1,3		1,9
3	283	10,2	53,3	255	3,1	164	1,6
4		8,8	41,9		2,1		3,0
5	271	1,5	18,8	243	1,7		4,0
6	272	2,8	27,7	244	1,9	152	3,1
7	272	3,0	30,3	244	2,2		5,0
8		—	43,5		—		70,6
9	268	1,8	29,1	240	1,3	148	14,9
10		6,8	72,2		3,1		51,9
11		1,0	17,9		1,1		21,0
12	252	1,4	26,3	224	1,6	132	11,4
13	254	22,5	29,0	226	—	134	21,9
14	282	5,0	27,8	254	—	162	3,0
15	342	0,6	63,1	314	—	222	34,8
16	268	0,8	23,5	240	0,7	118	1,2
17		3,6	20,9		1,3		—
18	297	7,1	22,2	269	1,8	177	—

* R^1, R^2 wie in Tab. 1.Tabelle 5. Intensitätsvergleich zwischen ^{15}N -dotiertem und undotiertem Phenylhydrazon: Fragmente der CH_3CO - und CO -Abspaltung

	^{15}N -dotiert		undotiert	
	m/e	$I (\%)$	m/e	$I (\%)$
$M_1 = M^+ - 43$	239	1,2	238	1,4
$M_1 - 28$	211	1,3	210	1,4
$M_1 - 29$	210			

das 28 Masseneinheiten unterhalb des jeweiligen ($M^+ - 43$)-Signals liegt (metastabiles Übergangssignal bei m/e 218,8, $R^1 = m\text{-Cl}$). Da eine Äthylen-Abspaltung aus energetischen Gründen ausgeschlossen werden kann, muß eine CO - oder eine N_2 -Eliminierung vermutet werden.

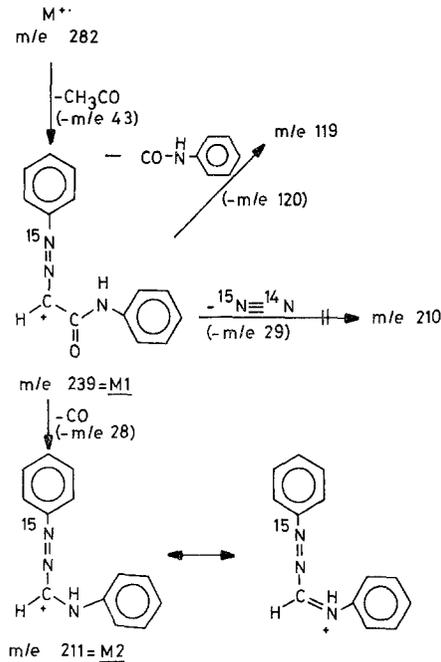
Im Falle des unsubstituierten Phenylhydrazons bietet wiederum die ^{15}N -dotierte Verbindung eine Unterscheidungsmöglichkeit (Tab. 5).

Die ^{15}N -dotierte Substanz müßte nach einer ($^{15}\text{N} \equiv ^{14}\text{N}$)-Eliminierung ein ($M_1 - 29$)-Signal (m/e 210) erzeugen, während die CO -Eliminierung ein Signal der Massenzahl 211 ergäbe (Schema 2).

Auf Grund dieser Überlegungen führt der Intensitätsvergleich nach Tab. 5 zu dem Schluß, daß es sich bei dem (*M* 1—28)-Prozeß um eine CO-Eliminierung handelt.

Inwieweit sich die substituierten Phenylhydrazone analog verhalten, bleibt letztlich unbeantwortet. Grundsätzlich kann die alternative N₂-Eliminierung nicht ausgeschlossen werden.

Schema 2



Eine indirekte Stützung findet die oben postulierte CO-Abspaltung durch weitere Bruchstücke, die den Reaktionen (*M* 1—120), bzw. (*M* 1—119) bei den Nitro-Derivaten, zugeordnet werden könnten. Der Abbau der Phenylcarbamoylgruppe aus den (M^+ —43)-Fragmenten wäre dann direkt oder über die CO-Eliminierung möglich (Tab. 4).

Die IR-Spektren der Phenylhydrazone

Die IR-Spektren der 2,3-Dioxobutyranilid-2-phenylhydrazone unterscheiden sich wesentlich von den Spektren der als Ausgangssubstanzen vergleichbaren Acetoacetanilide.

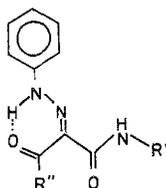
Zunächst wird bei keiner Verbindung eine freie N—H-Valenzschwin-

gung beobachtet. Vielmehr zeigen sich um 3200 cm^{-1} und 3170 cm^{-1} schwache Absorptionen, die den Schwingungen assoziierter N—H-Gruppen zuzuordnen sind.

Weiterhin wurde im Bereich von $1600\text{--}1700\text{ cm}^{-1}$ nur eine starke Bande beobachtet. Sie liegt bei den Phenylhydrazonen mit unsubstituiertem Phenylcarbamoylrest zwischen 1636 cm^{-1} ($R^1 = \text{o-OH}$) und 1665 cm^{-1} ($R^1 = \text{o-NO}_2$).

Eine schwache bis mittelstarke Bande zwischen 1622 cm^{-1} und 1635 cm^{-1} ist bei einigen Verbindungen nur als Schulter erkennbar, bei anderen zeigt sie sich sehr deutlich.

Yagi^{9, 20} ordnet aus seinen Messungen an „Phenylazoacetoacetaniliden“ der intensiven Absorption um 1650 cm^{-1} die $\nu\text{ C=O}$ -Schwingungen der Amidgruppe zu und der Bande um 1630 cm^{-1} die C=O -Schwingung der Acylgruppe. Ihre starke bathochrome Verschiebung führt Yagi auf die Hydrazonestruktur mit einer starken N—H...O-Brücke zurück (s. Formel 4).



4

In analoger Weise schlagen Shawali²¹⁻²³ und Drozd²⁴ bei verwandten Reaktionsprodukten die (*E*)-Konfiguration vor, wobei Shawali die extrem niederfrequente Lage der Carbonylbände der Acylgruppe als Konjugationseffekt zwischen Carbonyldoppelbindung und der C=N -Bindung deutet, deren Absorption bathochrom verschoben bei 1530 cm^{-1} zu finden sein soll.

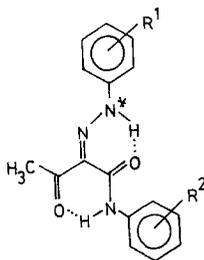
Die Interpretation der IR-Spektren von Yagi und Shawali kann jedoch nicht völlig befriedigen, da die vorgeschlagene (*E*)-Anordnung der Hydrazone eine freie, nur durch Kristalleffekte beeinflusste N—H-Valenzschwingung über 3300 cm^{-1} und eine in gleicher Weise beeinflussbare Amidbande I erwarten lassen müßten. Eine freie $\nu\text{ N—H}$ -Schwingung war aber sowohl im Festkörper als auch in Lösung (Dichlormethan) nicht zu beobachten.

Daß es sich bei dem starken Signal im Carbonylschwingungsbereich um die von Yagi vorgeschlagene Amidbande I handeln muß, konnte von uns durch einen Vergleich mit den IR-Spektren der 1,5-Diphenyl-3-phenylcarbamoylformazane und der als Nebenprodukte bei der Form-

azandarstellung isolierten Glyoxylanilid-2-phenylhydrazone bestätigt werden²⁵.

Im Vergleich zur Lage der Amidbande I des Acetoacetanilids (1670 cm^{-1}) beträgt die Verschiebung zu niedrigeren Frequenzen dieser Bande in den Spektren der Hydrazone $5\text{--}21\text{ cm}^{-1}$.

Im Zusammenhang mit den beobachteten Absorptionen im Bereich der $\nu\text{N—H}$ -Schwingungen erscheint das Vorliegen intramolekularer Brückenbindungen unter Einbeziehung der Acetylgruppe *und* der Carbamoylgruppe denkbar, was in der „bicyclischen“ (Z)-Form (**5**) möglich ist:



5

Um den vorgestellten Strukturvorschlag **5** ($R^1 = R^2 = \text{H}$) zu erhärten, haben wir von dem unsubstituierten Phenylhydrazon, das in der Hydrazongruppe durch ein ^{15}N -Atom markiert ist, ein IR-Spektrum aufgenommen und mit dem Spektrum der unmarkierten Verbindung verglichen.

Dieses Verfahren wandten *Bekarek* und *Slouka*²⁶ bei der Untersuchung von 2-Cyanoglyoxylcarbamat-2-phenylhydrazonen an, die in festem und gelöstem Zustand ein dem in **5** gezeigten ähnlich chelatisiertes Hydrazonsystem bilden können.

Im Frequenzbereich der aromatischen C—H-Schwingungen registrierten wir in den verglichenen Spektren zwei schwache Banden, die jeweils bei 3032 cm^{-1} und 3057 cm^{-1} lagen. Als ebenfalls lagekonstant erwies sich die Absorption bei 3220 cm^{-1} .

Dagegen konnten wir weitere Banden der unmarkierten Verbindung bei 3177 cm^{-1} mit einer Schulter bei 3186 cm^{-1} im Vergleichsspektrum erst — um fünf Wellenzahlen verschoben — bei 3172 cm^{-1} und 3181 cm^{-1} wiederfinden. Desgleichen war eine ähnliche Verschiebung der Bande bei 3137 cm^{-1} zu beobachten. Diesen Absorptionsbanden müßten Schwingungen zuzuordnen sein, an denen das markierte bzw. unmarkierte Stickstoffatom der Hydrazongruppe mitbeteiligt ist. Wir vermuten, daß man der schwachen Bande bei 3220 cm^{-1} wegen des fehlenden Isotopen-

effektes die ν N—H-Schwingung der assoziierten Amidgruppe zuordnen kann und den verschobenen Banden um 3170 cm^{-1} die ν N—H-Schwingung der chelatisierten Hydrazongruppe, wobei möglicherweise Kristalleffekte zu zahlreichen Schultern führen.

Auch in anderen Wellenlängenbereichen waren beachtenswerte Bandenverschiebungen und Aufspaltungen erkennbar. So zeigt sich eine auffällige Verlagerung der starken und breiten Bande bei 1522 cm^{-1} mit Schultern bei 1530 cm^{-1} , 1534 cm^{-1} und 1537 cm^{-1} um 12 Wellenzahlen. *Bekarek*²⁶ machte für eine ähnliche Verschiebung bei 1556 cm^{-1} die Deformationsschwingung der N—H-Gruppe des Hydrazonsystems verantwortlich, während *Arnold*²⁷ in dem Spektrum des Benzaldehydphenylhydrazons eine starke Absorption bei 1521 cm^{-1} als N—H-Deformationsschwingung ansieht.

Bei den von uns dargestellten Phenylhydrazonen muß zusätzlich bedacht werden, daß die Amidbande II, die im Acetoacetanilid bei 1540 cm^{-1} lokalisiert wurde, infolge der vermuteten Brückenbildung eine bathochrome Verschiebung zeigen kann. Wir nehmen daher an, daß unter Berücksichtigung des genannten Isotopeneffektes das intensitätsstarke Bandensystem um 1520 cm^{-1} den Deformationsschwingungen beider NH-Gruppen zugeordnet werden kann.

Die Identifizierung der C=N-Schwingung ist für die Unterscheidbarkeit von Azo- und Hydrazontautomeren von großer Bedeutung. *Shagalov*²⁸ zeigte an isolierten (*E*)- und (*Z*)-Isomeren von Naphthylhydrazonen der Brenztraubensäure die unterschiedliche Lage der C=N-Schwingung.

Andere Arbeitsgruppen geben von vergleichbaren Verbindungen mit chelatisierter Hydrazonstruktur ebenfalls Wellenzahlen der C=N-Bande an, die in der Nähe von 1560 cm^{-1} liegen^{27, 28}.

Wir registrierten in diesem Bereich ebenfalls eine starke Bande bei 1555 cm^{-1} , die keine Isotopenverschiebung zeigt und sehr wahrscheinlich der C=N-Gruppe zugeordnet werden kann. Die relativ niedrige Frequenz der Valenzschwingung ist mit der vorgeschlagenen (*Z*)-Anordnung vereinbar, denn Wechselwirkungen der π -Elektronen von C=N- und C=O-Gruppe können den Bindungsgrad und somit die Kraftkonstante der C=N-Bindung erniedrigen.

In tiefer liegenden Spektralbereichen findet man im Spektrum der unmarkierten Verbindung eine hohe Absorption bei 1281 cm^{-1} , die im Vergleichsspektrum der markierten Verbindung in zwei Einzelbanden aufgespalten ist, mit Maxima bei 1275 cm^{-1} und 1290 cm^{-1} . *Bekarek*²⁶ machte eine ähnliche Beobachtung bei 1297 cm^{-1} und hält in diesem Frequenzbereich Valenzschwingungen der N—N-Gruppe und der C—N-Gruppe für wahrscheinlich.

Die Deutungen der Bandenverschiebungen bei 811, 588, 548 und

479 cm^{-1} ($\Delta \nu = 2-3 \text{ cm}^{-1}$) sind ebenso mit großer Unsicherheit behaftet. *Bekarek*²⁷ ordnet einer Bande bei 587 cm^{-1} die γ (NH . . . O=C)-Schwingung („out of plane“-Deformationsschwingung) des chelatisierten Hydrazonringes zu, wobei er sich auf eigene Untersuchungsergebnisse, zum Teil an anderen Verbindungstypen, stützt, die ebenfalls Wasserstoffbrücken bilden können^{29, 30}. Manche Interpretationen der beobachteten Isotopeneffekte können nur spekulativen Charakter haben. Dennoch

Tabelle 6. Bandenzuordnung der IR-Spektren der Phenylhydrazone

Nr. *	Amid I	$\nu \text{ C}=\text{O}$	$\nu \text{ C}=\text{C}_{\text{arom.}}$	$\nu \text{ C}=\text{N}$	Amid II $\delta \text{ N}-\text{H}$	$\nu \text{ C}=\text{C}_{\text{arom.}}$
1	1665	1627	1593	1555 s	1522 s	1495 s
2	1662 m	1632 w	1592 m	1555 m	1510 s	1495 sh
3	1663 m	1629 w	1595 s	1552 s	1515 s	1496 s
4	1665 s	1633 w	1593 s	1552 s	1505 sh	1496 sh
5	1659 s	1630 sh	1592 s	1548 m	1518 sh	1488 s
6	1654 s	1628 w	1589 s	1547 m	1517 s	1494 s
7	1651 s	1630 w	1593 s	1556 s	1515 s	1493 s
8	1649 s	1627 w	1589 s	1555 m	1507 s	1489 s
9	1653 s	1622 w	1588 s	1547 m	1512 s	1492 s
10	1656 m	1631 w	1590 m	1551 m	1512 s	1493 s
11	1656 s	1630 sh	1589 s	1551 m	1515 s	1490 s
12	1658 s	1626 w	1592 s	1564 w	1520 sh	1499 s
13	1636 s	1610 m	1588 s	1544 m	1512 sh	1490 s
14	1664 s	1635 w	1588 m	1546 m	1502 s	1490 s
15	1657 s	1628 w	1591 s	1552 m	1515 s	1489 s
16	1657 s	1630 w	1595 s	1557 s	1520 s	1491 s
17	1663 s	1635 sh	1595 s	1550 m	1512 s	1490 sh
18	1672 s	1635 sh	1595 s	1545 m	1516 s	1503 s

* R^1, R^2 wie in Tab. 1.

nehmen wir an, daß das diskutierte Absorptionsverhalten der Phenylhydrazone im infraroten Spektralbereich im Einklang mit der vorgeschlagenen Struktur steht.

Im Jahre 1968 veröffentlichte *Mez*³¹ die Ergebnisse einer Röntgenstrukturanalyse des Kupplungsproduktes aus Acetoacetanilid und diazotiertem 2-Nitro-4-chloranilin. Danach liegt dieser Farbstoff in einer völlig planaren (*Z*)-Form vor.

Der Autor nimmt zusätzlich an, daß auch andere Verbindungen vom Typ des untersuchten Farbstoffes, wie z. B. Hansagelb ($\text{R}^1 = \text{H}$, $\text{R}^2 = \text{p-CH}_3$), die gleiche Struktur besitzen. Damit scheinen wir eine Bestätigung für unsere aus IR-spektroskopischen Daten gewonnene

Annahme zu haben, daß alle untersuchten 2,3-Dioxobutyranilid-2-phenylhydrazone als Festkörper in der durch Wasserstoffbrückenbindungen stabilisierten (*Z*)-Anordnung auftreten.

Die NMR-Spektren der Phenylhydrazone

Von den NMR-Spektren der dargestellten Phenylhydrazone erhofften wir uns eine Aufklärung über die in Lösung vorliegenden Isomerie- und Tautomerieformen.

Die fast ausschließlich in Dioxan- d_8 aufgenommenen Spektren sind durch drei Signalgruppen charakterisiert:

Um $\delta = 2,5$ ppm erscheint das Singulett der terminalen Methylgruppe, das in vielen Fällen von einem zusätzlichen Signal unterschiedlicher Intensität bei 2,4 ppm oder 2,0 ppm begleitet wird.

Zwischen 6,5 ppm und 8,0 ppm befinden sich das Multiplett der aromatischen Ringprotonen.

Diesem Bereich schließt sich in tieferem Feld ein Signalpaar im Intensitätsverhältnis von 1 : 1 an, dessen verbreiterte Resonanzen um 11,4 und 14,7 ppm liegen.

Allgemein werden Signale freier Amidprotonen bei etwa 9,0—9,5 ppm beobachtet^{32, 14}, während freie Hydrazonprotonen je nach Art und räumlicher Orientierung benachbarter Molekülgruppen zwischen 7,5 und 10,0 ppm auftreten können^{33–35}. Aus der überprüften Konzentrationsunabhängigkeit der Resonanzlagen im tiefen Feld ist nach einem Vergleich mit den oben genannten Resonanzlagen freier NH-Protonen auf das Vorliegen intramolekularer Brückenbindungen zu schließen. Die stark entschirmten Protonen können daher chelatisierten NH- oder OH-Gruppen zugehörig sein.

Grundsätzlich sind aus der Isomerie von Azo- und Hydrazonstrukturen die bereits beschriebenen (*E*)- und (*Z*)-Isomeren denkbar, die wiederum in verschiedenen rotationsisomeren und tautomeren Formen existieren können. Unter Ausnutzung der sich optimal bietenden Chelatisierungsmöglichkeiten sind die in Abb. 1 dargestellten Azo- und Hydrazoneformen diskutierbar.

Die Azo—Ketoform **A 1** kann von vornherein ausgeschlossen werden, da in keinem Spektrum ein bei 5—6 ppm zu erwartendes C—H-Singulett auftritt^{36, 32}.

Die untersuchten Phenylhydrazone zeigen keine Farbreaktion mit FeCl_3 , die enolisierbare 1,3-Diketone charakterisiert, wodurch zumindest das Auftreten der Enolform **A 2** auszuschließen ist.

Die Azoform **A 4** und die Hydrazonform **H 2** müßten im NMR-Spektrum durch das Signal eines freien Amidprotons erkennbar sein. Da

ein derartiges Signal in keinem Fall zu registrieren war, scheinen auch diese beiden Stereoisomere in Lösung nicht zu existieren.

Dagegen sprechen alle bisherigen spektroskopischen Befunde für die verbleibenden Formen **A 3** und **H 1**. Sie ermöglichen die Interpretation

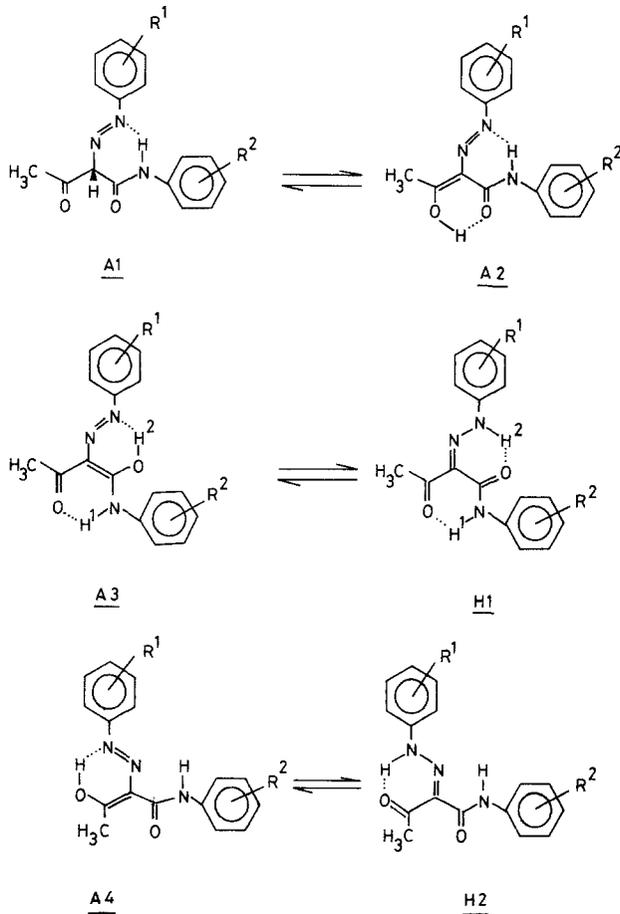


Abb. 1

der Resonanzsignale bei 14,7 ppm als OH- oder NH-Signale einer starken N—H...O-Brückenbindung zwischen dem Azo- oder Hydrazonsystem und der Amidcarbonylgruppe. Weiterhin wäre die Entschirmung des Amidprotons durch eine vergleichsweise schwächere Assoziation mit der Acetylcarbonylgruppe erklärbar.

Die Annahme einer chelatisierten Hydrazonestruktur wird aus NMR-spektroskopischen Untersuchungsergebnissen bei Diazoniumkupplungsprodukten mit 1,3-Diketonen^{37, 38} ebenfalls gemacht. Bei Kupplungsprodukten mit Benzoyl- und Acetoacetaniliden herrscht in der Literatur keine einheitliche Auffassung vor. *Shawali*²¹ nimmt eine der Form **H 2** entsprechende Struktur an und befindet sich damit in Übereinstimmung mit einer russischen Arbeitsgruppe²⁴, die auch das unsubstituierte 2,3-Dioxobutyranilid-2-phenylhydrazon untersuchte. Dagegen schlägt *Kaul*¹⁰ im Rahmen einer Betrachtung von Azophenolen und Phenylazopyrazolonen für diese Verbindung die Struktur **H 1** vor.

Um zu einer eindeutigen Aussage über die zur Diskussion stehenden Strukturen zu gelangen, haben wir das bereits in anderen Zusammenhängen genannte ¹⁵N-markierte 2,3-Dioxobutyranilid-2-phenylhydrazon (**5**) dargestellt.

Dazu wurde ¹⁵N-Anilin (¹⁵N-Gehalt: 96,3%) diazotiert und mit Acetoacetanilid umgesetzt. Unter den gewählten Reaktionsbedingungen kann ein Platzwechsel des ¹⁵N-Atoms ausgeschlossen werden³⁹⁻⁴¹.

Die Gegenüberstellung der in CH₂Cl₂-*d*₂ aufgenommenen NMR-Spektren der markierten und unmarkierten Substanz macht deutlich, daß das breite Singulett des unmarkierten Hydrazons bei 14,6 ppm im Spektrum des unmarkierten Hydrazons durch ein scharfes Dublett mit einem Schwerpunkt bei 14,6 ppm ersetzt worden ist, während die übrigen Signale der Ring- und Methylprotonen unverändert geblieben sind.

Die Lage des Dubletts und die hohe Kopplungskonstante von $J_{15\text{NH}} = 96 \text{ Hz}$ beweisen eindeutig die Bindung des Protons einer stabilen Wasserstoffbrücke an das ¹⁵N-Atom^{42, 48}. Nach der von *Binsch*⁴⁹ formulierten Beziehung zwischen Größe der Kopplungskonstanten und Bindungshybridisierung errechnet sich für die ¹⁵N—H-Bindung ein prozentualer s-Charakter von 35,3%, woraus auf eine trigonal-planare sp²-Hybridisierung des Stickstoffatoms geschlossen werden kann. Aus der Kenntnis der Lage des markierten N-Atoms im Farbstoffmolekül und unter Berücksichtigung der eingangs diskutierten Strukturmöglichkeiten sind die erhaltenen NMR-spektroskopischen Meßdaten nur mit der Hydrazonestruktur **H 1** vereinbar (Abb. 1).

Durch die Mitbeteiligung der Phenylcarbamoylgruppe an dem Wasserstoffbrückensystem wird nicht nur die chemische Verschiebung des Hydrazon- und des Amidprotons beeinflußt, sondern auch zusätzlich in geringem Masse die Protonenresonanz der Acylgruppe, die gegenüber dem CH₃-Signal des Acetoacetanilids³² um 0,3 ppm zu tieferem Feld verschoben gefunden wird.

Die in den meisten Spektren erkennbare Aufspaltung des CH₃-Signals kann nur als Lösungsmittelleffekt verstanden werden, denn beide NH-Signale stehen in jedem Fall nur mit einem CH₃-Singulett im Inten-

sitätsverhältnis von 1 : 3. Die zuerst aufkommende Vermutung, es könnte sich um die Resonanzen einer freien, nicht intermolekular gebundenen Acylgruppe handeln, trifft nicht zu, da keine korrespondierenden Signale freier NH-Gruppen zu beobachten sind.

Der gleiche Effekt wurde auch mit Pyridin- d_5 erzeugt.

Tabelle 7. Die chemischen Verschiebungen in den NMR-Spektren der Phenylhydrazone

Nr. *	δ (NH 1)	δ (NH 2)	(ppm)		δ (R $\frac{1}{2}$)	
			δ (Acyl)			
1	14,61	11,43	—	2,47		
2**	—	—	2,57	2,38		Pyridin- d_5
3	14,65	11,32	2,58	2,41		
4	15,64	11,23	2,56			CD $_2$ Cl $_2$
5	14,59	11,36	2,48	2,41		
6	14,53	11,38	2,53	2,44		
7	14,96	11,36	2,53	2,46		
8	14,65	11,45	2,58	2,46	2,29	
9	14,53	11,38	—	2,43	2,29	
10	14,70	11,47	2,51	—	3,79	
11	14,59	11,41	2,48	—	3,79	
12	14,62	11,39	2,47	2,39	3,88	
13	14,70	11,43	2,48	—	—	
14	15,45	11,21	2,62	2,09	5,03	DMF- d_7
15	14,31	11,25	—	2,09		DMF- d_7
16	14,66	11,28	2,47	2,01	3,72	
17	14,7	11,3	2,58	—	2,37	Pyridin- d_5
18	15,63	11,19	2,52	—	2,31	

* R 1 , R 2 wie in Tab. 1.

** Probe sehr schwer löslich; wenn nicht anders angegeben: Lösungsmittel Dioxan- d_8 , TMS innerer Standard, 60 MHz.

Somit sind alle erhaltenen Spektren der dargestellten 2,3-Dioxobutyranilid-2-phenylhydrazone im Sinne des Strukturmodells **H 1** interpretierbar.

Die intermolekularen N—H . . . O-Brückenbindungen stabilisieren diese Hydrazonform derart, daß auch in anderen Lösungsmitteln unterschiedlicher Polarität als Dioxan, wie DMF- d_7 , CD $_2$ Cl $_2$, Pyridin- d_5 , CCl $_4$ und CS $_2$, keine anderen Stereoisomere nachzuweisen sind.

Die Tab. 7 gibt die gemessenen chemischen Verschiebungen der einzelnen Spektren wieder.

Vergleicht man die aufgeführten δ -Werte der NH-Resonanzen untereinander, so fällt eine gewisse Abhängigkeit von der Art und Stellung

der Substituenten R^1 auf. Um zu überprüfen, ob die beobachteten relativ geringen Lageunterschiede systematisierbaren Substituenteneffekten unterliegen, die über eine Änderung der Elektronendichte am α -ständigen

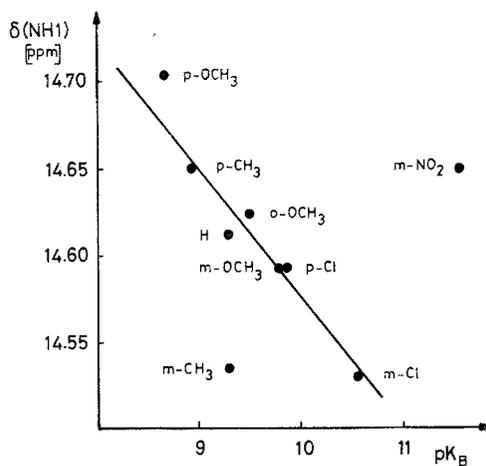


Abb. 2

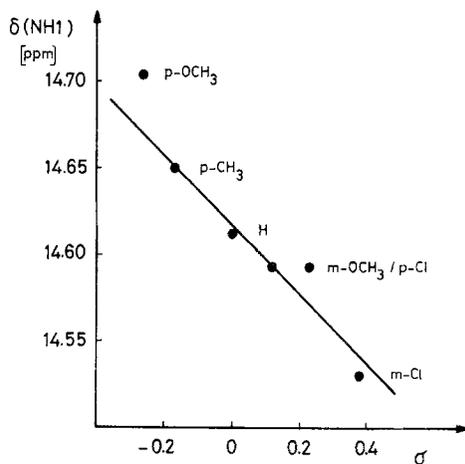


Abb. 3

N-Atom wirksam werden, haben wir zunächst die chemischen Verschiebungen der NH-1-Protonen gegen die pK_B -Werte der den Phenylhydrazone resten entsprechenden freien Aniline $R^1-C_6H_4-NH_2$ aufgetragen.

Dabei erhielten wir die in Abb. 2 dargestellte lineare Abhängigkeit.

Von den Streuungen der Wertepaare des m -NO₂- und m -CH₃-Derivates abgesehen, zeigt sich eine lineare Beziehung.

Besonders auffällig erscheint die Abweichung der p -OCH₃-Verbin-

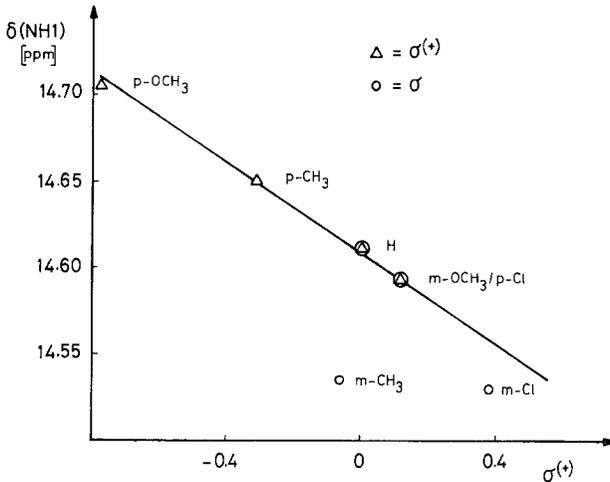


Abb. 4

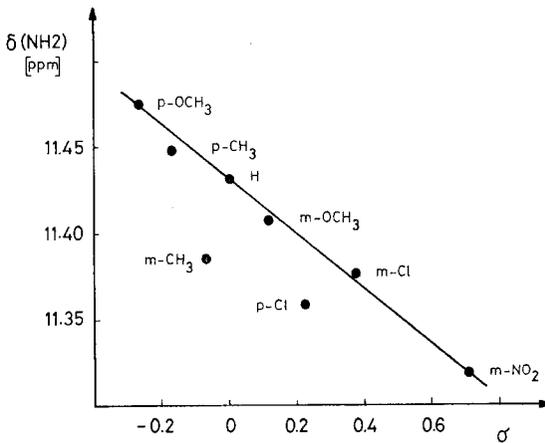


Abb. 5

ding, was gleichermaßen in der Korrelation der δ (NH-1)-Werte mit den *Hammettschen* Substituentenkonstanten σ zu beobachten ist (Abb. 3).

Dagegen fügt sich die chemische Verschiebung des p -OCH₃-Derivates exakt in die Linearität mit den anderen para- und meta-substituierten

Verbindungen bei der Auftragung gegen die Substituentenkonstanten σ^+ ein (Abb. 4), die insbesondere weitreichende mesomere Wechselwirkungen berücksichtigen.

Offenbar führen elektronenschiebende Substituenten über eine Polarisierung der C=O-Bindung zur Stärkung der N—H . . . O-Brückenbindung, woraus eine erhöhte Entschirmung des Protons resultiert^{45, 50}, während elektronenziehende Substituenten die Protonenacceptoreigenschaft des Sauerstoffatoms und damit die Stärke der Brückenbindung schwächen.

Der gezeigte Substituenteneinfluß beschränkt sich jedoch nicht nur auf den oben betrachteten Chelatring. Auch die Signallagen um 11,40 ppm der Protonen des zweiten Chelatringes unterliegen, zwar geringfügig, aber doch eindeutig, dem Einfluß der Phenylringsubstituenten, was die dargestellten Zuordnungen mit den Substituentenkonstanten σ zeigen (s. Abb. 5).

Nach den beschriebenen spektroskopischen Untersuchungsergebnissen können die Moleküle der dargestellten Verbindungen als ausge dehnte π -Elektronen-Resonanzsysteme betrachtet werden.

Dies gilt in besonderem Maße für die Phenylhydrazone mit den ortho-ständigen Gruppen NO₂ und COOH, deren zusätzliche Koordination sich im NMR-Spektrum durch eine ungewöhnlich starke Entschirmung des Protons NH-1 auswirkt (s. Tab. 7).

Abschließend kann gesagt werden, daß die untersuchten Farbstoffe vom Typ der Hansagelb-Pigmente sowohl im kristallinen als auch im gelösten Zustand eine Phenylhydrazone-Struktur besitzen, die in einer bis-chelatisierten (Z)-Form fixiert ist.

Dem Land Nordrhein-Westfalen sowie dem Fonds der chemischen Industrie danken wir für die finanzielle Förderung dieser Untersuchungen. Herrn Prof. Dr. H. Specker, Lehrstuhl für Anorganische Chemie I der Ruhr-Universität Bochum, danken wir für die experimentelle Unterstützung dieser Arbeit.

Literatur

- ¹ M. Grote, Dissertation, Ruhr-Universität Bochum, 1975.
- ² H. Zollinger, Chemie der Azofarbstoffe. Basel-Stuttgart: Birkhäuser, 1958.
- ³ H. Fierz-David und E. Ziegler, Helv. Chim. Acta **11**, 776 (1928).
- ⁴ L. Knorr und B. Reuter, Ber. dtsh. chem. Ges. **27**, 1169 (1894).
- ⁵ V. Macháček, J. Panchartek und V. Stěrba, Coll. Czechoslov. Chem. Commun. **35**, 844 (1970).
- ⁶ S. Parmeter, Org. Reactions **10**, 1 (1959).
- ⁷ E. Enders, Herstellung von Arylhydrazonen durch Kupplungsreaktionen, Houben-Weyl „Methoden“¹¹ **10/3**.

- ⁸ R. Andrisano, Boll. sci. facoltà chim. ind. Bologna **7**, 58 (1949); Chem. Abstr. **43**, 7929 hi.
- ⁹ Y. Yagi, Bull. Chem. Soc. Japan **36**, 487 (1963).
- ¹⁰ B. Kaul, P. Nair, A. Rao und K. Venkataraman, Tetrahedron Letters **32**, 3897 (1966).
- ¹¹ R. Pütter, Aromatische Diazoniumsalze, Houben-Weyl: Methoden der org. Chemie, **10/3**, 4. Aufl. Stuttgart: Thieme. 1965.
- ¹² H. Budzikiewicz, C. Djerassi und D. H. Williams, Interpretation of Mass Spectra of Organic Compounds. San Francisco: Holden-Day. 1965.
- ¹³ A. A. Gamble, J. R. Gilbert und J. G. Tillett, Org. Mass. Spectrom. **3**, 1223 (1970).
- ¹⁴ A. Kettrup und M. Grote, Mh. Chem. **104**, 1333 (1973).
- ¹⁵ W. R. Oliver und L. R. Hamilton, Tetrahedron Letters **21**, 1837 (1971).
- ¹⁶ K. Kobayashi und K. Hirose, Bull. Chem. Soc. Japan **45**, 1700 (1972).
- ¹⁷ A. Kettrup und M. Grote, in Vorbereitung.
- ¹⁸ L. Zawir, B. S. Jensen und E. Lørsen, Org. Mass Spectrom. **2**, 49 (1969).
- ¹⁹ D.R.P. 257, 488 (Friedlaender XI, 1909) CIBA.
- ²⁰ Y. Yagi, Bull. Chem. Soc. Japan **36**, 492 (1963).
- ²¹ A. Shawali, A. Dewidar und M. Naoum, Indian J. Chem. **10**, 464 (1972).
- ²² A. Shawali, M. Ali, M. Naoum und A. Elansari, Tetrahedron **28**, 3805 (1972).
- ²³ A. Shawali, A. Mansour, I. Abbas und A. Taha, Indian J. Chem. **12**, 298 (1974).
- ²⁴ V. Drozd, V. Sheichenko und V. Postnov, Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim. **10**, 1855 (1965).
- ²⁵ A. Kettrup und M. Grote, in Vorbereitung.
- ²⁶ V. Bekarek und J. Slořka, Coll. Czechoslov. Chem. Commun. **39**, 566 (1974).
- ²⁷ G. Arnold und C. Schiele, Spectrochim. Acta **25**, 661 (1969).
- ²⁸ L. Shagalov, V. Eraksina und T. Tkachenko et al., Zh. Org. Khim. **8**, 2310 (1972).
- ²⁹ V. Bekarek und J. Slořka, Coll. Czechoslov. Chem. Commun. **35**, 2936 (1970).
- ³⁰ V. Bekarek und Z. Stránsky, Coll. Czechoslov. Chem. Commun. **38**, 62 (1973).
- ³¹ H. C. Mez, Ber. Bunsenges. **72**, 389 (1968).
- ³² A. Kettrup und H. Marsmann, Z. Anal. Chem. **260**, 243 (1972).
- ³³ G. Karabatsos und R. Taller, J. Amer. Chem. Soc. **85**, 3624 (1963).
- ³⁴ F. Venien und M. Lefevre, Org. Magn. Res. **5**, 113 (1973).
- ³⁵ C. Reichardt und K. Halbritter, Chem. Ber. **106**, 1661 (1973).
- ³⁶ A. Kettrup und M. Grote, Z. Anal. Chem. **269**, 118 (1974).
- ³⁷ H. C. Yao, J. Org. Chem. **29**, 2959 (1964).
- ³⁸ M. Popova, W. Schischkina und C. Kislizina, Khim. Technol. **16**, 1051 (1973).
- ³⁹ E. Lewis und J. Insole, J. Amer. Chem. Soc. **86**, 32 (1964).
- ⁴⁰ E. Lewis und P. Kotcher, Tetrahedron **25**, 4873 (1969).
- ⁴¹ A. Bose und I. Kugajevsky, J. Amer. Chem. Soc. **88**, 2325 (1966).
- ⁴² G. Dudek und E. Dudek, J. Amer. Chem. Soc. **86**, 4283 (1964).
- ⁴³ G. Dudek und E. Dudek, J. Amer. Chem. Soc. **88**, 2407 (1966).
- ⁴⁴ G. Dudek und E. Dudek, Chem. Commun. **19**, 464 (1965).
- ⁴⁵ G. Dudek und E. Dudek, Tetrahedron **23**, 3245 (1967).

- ⁴⁶ *S. Bloom* und *G. Dudek*, *J. Org. Chem.* **36**, 235 (1971).
⁴⁷ *C. Reichardt* und *W. Grahn*, *Chem. Ber.* **103**, 1065 (1970).
⁴⁸ *C. Reichardt* und *W. Grahn*, *Tetrahedron* **27**, 3745 (1971).
⁴⁹ *G. Binsch*, *J. Lambert*, *B. Roberts* und *J. Roberts*, *J. Amer. Chem. Soc.* **86**, 5564 (1964).
⁵⁰ *N. Shapet'ko*, *Org. Magn. Resonance* **5**, 368 (1973).

Korrespondenz und Sonderdrucke:

Prof. Dr. A. Kettrup
Fachbereich 13
Gesamthochschule Paderborn
Fürstenuweg 15-17
D-4790 Paderborn
Bundesrepublik Deutschland