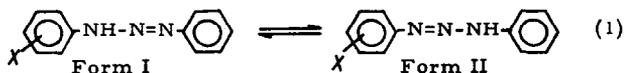


DAS TAUTOMERIEGLEICHGEWICHT
SUBSTITUIERTER DIAZOAMINOBEZOLE

Siegfried Weckherlin und Wolfgang Lüttke

Organisch-chemisches Institut der Universität Göttingen
(Received 9 May 1964)

Seit der Entdeckung der Diazoaminobenzole durch P. GRIESS (1,2) ist die Frage der Tautomerie unsymmetrisch substituierter Diazoaminobenzole wiederholt diskutiert worden (3-19). Einen schlüssigen Beweis für die Tautomerie der unsubstituierten Grundverbindungen (X=H) erbrachte erst SCHEMYPKIN (20) durch Darstellung von zentral und kernständig einfach ¹⁵N-markiertem Diazoaminobenzol und anschließender massenspektroskopischer Analyse des ¹⁴N/¹⁵N-Verhältnisses der Spaltprodukte.

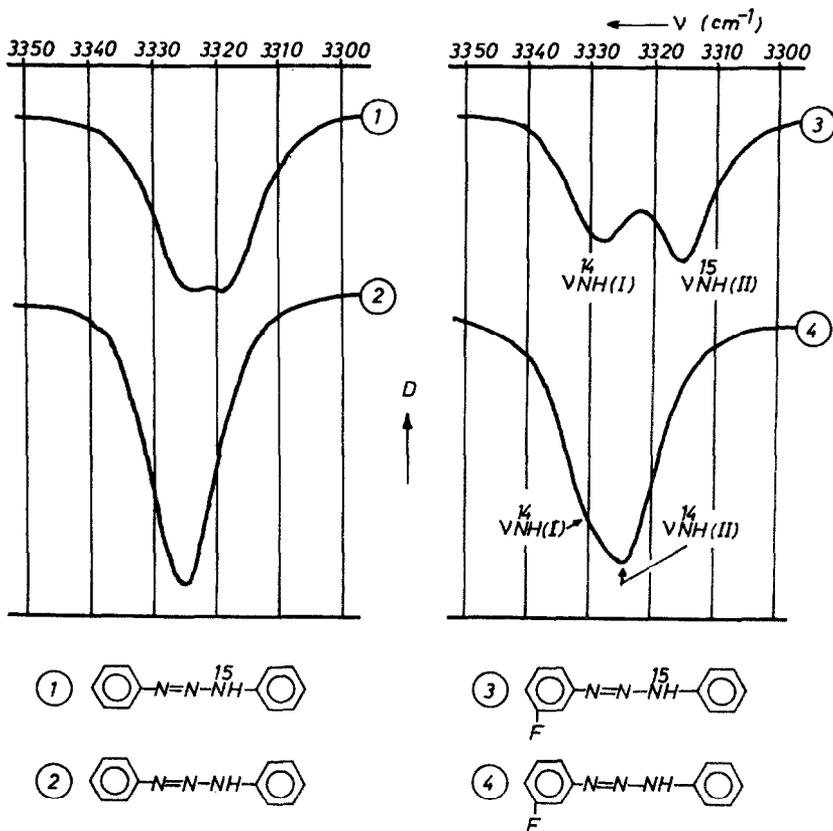


Für die Bestimmung des Tautomeriegleichgewichtes (1) in Abhängigkeit vom Substituenten X muss diese Methode versagen, da jeder chemische Eingriff zur Darstellung definierter Spaltprodukte das Gleichgewicht (1) unkontrollierbar beeinflusst (4-11). Wie wir fanden (21), ließ sich dieses Problem jedoch IR-spektroskopisch folgendermaßen lösen:

Im IR-Spektrum verschieden substituierter Diazoaminobenzole beobachtet man nur eine NH-Valenzschwingung, allenfalls eine Bande mit Schulter (mit Ausnahme der p-Nitroverbindung, bei der zwei $\nu^{14}\text{NH}$ -Banden im Abstand von 11 cm^{-1} auftreten). Markierung des einen kernständigen Stickstoffatoms mit ^{15}N führt zur Aufspaltung von νNH in zwei einander stark überlappende Banden $\nu^{14}\text{NH}$ und $\nu^{15}\text{NH}$; hierdurch wird die Zuordnung der νNH -Schwingungen zu Form I bzw. II möglich (s. Fig. 1).

FIGUR I

IR-Spektren von Diazoaminobenzol und m-Fluordiazoaminobenzol



Nun lässt sich durch quantitative Intensitätsmessungen der beiden Teilbanden das Konzentrationsverhältnis der Tautomeren bestimmen. Da die Teilbanden der Tautomeren eine Halbwertsbreite von ca. 10 cm^{-1} und einen Abstand von maximal 9 cm^{-1} haben, konnten ihre Intensitäten nur mit einem numerischen Verfahren (22) zur Trennung von Bandenkomplexen bestimmt werden. Die Genauigkeit dieses Verfahrens bei der Bestimmung des Konzentrationsverhältnisses ergab sich durch Testmessungen an o-Xylol/o-Dichlorbenzol- und o-Xylol/o-Chlortoluol-Mischungen (ν_{CH} -Banden; in CS_2) zu 4.5 %.

Zur Messung sämtlicher Diazoaminobenzole (1 mm Schichtdicke, ca. 10^{-2} molare Lösungen in CCl_4) wurde das Infrarot-Spektralphotometer Perkin-Elmer Modell 125 verwendet (Spaltprogramm 3: spektrale Spaltbreite = 0.75 cm^{-1} bei 3330 cm^{-1}). Für die Berechnung der Einzelbanden aus den Bandenkomplexen nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate erstellten wir ein Programm für den elektronischen Rechner IBM 7090.

Weiterhin untersuchten wir die Frage, ob die ν_{NH} -Banden der beiden Formen I und II - wenn sie getrennt gemessen werden könnten - die gleiche und vom Substituenten X unabhängige molare Extinktion besitzen. Messungen der ν_{NH} -Bande an den π -isoelektronischen Phenylhydrazonen zeigten jedoch, daß dort der Logarithmus der molaren Maximalextinktion linear von den entsprechenden HAMMETT-Konstanten σ_x abhängt (s. Tab. I). Die an den substituierten Phenylhydrazonen ermittelte Differenz der "Reaktionskonstanten" $\rho_{\text{I}} - \rho_{\text{II}} = -0.16$ wurde bei der Berechnung der Gleichgewichtskonstanten k der Diazoaminobenzole berücksichtigt, ebenso der Umstand, daß der eingesetzte schwere Stickstoff nur 96.7 Atom% ^{15}N enthielt. Dann lässt sich aus den nach der Methode

der kleinsten Fehlerquadrate gewonnenen Maximaextinktionen ϵ_I und ϵ_{II}
die Gleichgewichtskonstante k der Reaktion (1) berechnen:

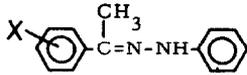
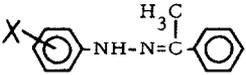
$$k = \frac{100 \epsilon_{II}}{96.7 \epsilon_I - 3.3 \epsilon_{II}} 10^{\sigma_x (\rho_I - \rho_{II})} \quad (2)$$

TABELLE 1

Molare Maximaextinktionen substituierter Phenylhydrazone

$$1 : \epsilon_{\max} \cdot 10^4 \quad (\text{cm}^2 \text{ Mol}^{-1}) \quad 2 : \log \epsilon_{\max}$$

Die σ -Werte sind der Arbeit von BROWN (23) entnommen

							
Subst. X	1	2	σ_x	Subst. X	1	2	σ_x
p-Fluor	4.92	4.692	0.062	H	5.58	4.747	0.000
p-Chlor	5.79	4.763	0.227	p-Chlor	7.03	4.847	0.227
p-Brom	6.11	4.686	0.332	p-Brom	6.63	4.822	0.332
p-Methyl	4.74	4.645	-0.170	p-Methyl	4.51	4.655	-0.170
p-Methoxy	4.70	4.672	-0.268	m-Nitro	9.51	4.978	0.710
m-Methyl	5.22	4.718	-0.069	m-Chlor	6.81	4.833	0.373
m-Methoxy	5.26	4.721	0.115				
m-Nitro	7.30	4.863	0.710				

Es zeigt sich (Tab. 2), daß bei p-ständigen Elektronendonatoren Form II gegenü
Form I überwiegt (z. B. liegt die p-Chlorverbindung zu 60 % als II vor). Steht
jedoch in p-Stellung zur Triazenkette ein starker Elektronenakzeptor, so wird
Form I begünstigt (68 % I bei der p-Nitroverbindung); in den m-Derivaten ist
stets Form II bevorzugt ($k > 1$ für alle X). Bei den p-Verbindungen sind also

in erster Linie die mesomeren, bei den m-Derivaten die induktiven Einflüsse der Substituenten für die Lage des Gleichgewichts verantwortlich.

TABELLE 2

Das Verhältnis der Maximalextinktionen ϵ_{II}/ϵ_I einiger substituierter Diazoaminobenzole (eingeklammerte Werte s. (24) und die Gleichgewichtskonstante k der Reaktion (1)

Subst. X	ϵ_{II}/ϵ_I	k	Subst. X	ϵ_{II}/ϵ_I	k
p-Fluor	1.87	2.02	m-Fluor	1.22	1.12
p-Chlor	1.45 (2.27)	1.46	m-Chlor	1.35 (1.33)	1.33
p-Brom	1.74	1.69	m-Brom	1.31	1.28
p-Methyl	1.64 (1.64)	1.91	m-Methyl	1.10	1.19
p-Nitro	0.61 (0.48)	0.47	m-Nitro	2.06 (1.85)	1.74

Zu qualitativ gleichen Ergebnissen gelangten T. MITSUHASHI und O. SIMAMURA (24) in einer soeben erschienenen Arbeit. Diese Autoren diskutieren jedoch die Gleichgewichtslage (eingeklammerte Werte der Tab. 2) nur auf Grund der abgelesenen Maximalextinktionen und Halbwertsbreiten (spektrale Spaltbreite = 1.6 cm^{-1} , korrigiert nach RAMSAY (25), $\Delta\nu_{1/2} = 10\text{cm}^{-1}$); sie berücksichtigen jedoch weder die starke Bandenüberlappung noch den Einfluss der HAMMETT-Konstanten und des ^{15}N -Gehaltes auf die Gleichgewichtslage gemäss der hier entwickelten Beziehung (2).

Orientierende Messungen der Temperaturabhängigkeit des Gleichgewichtes, die wir zur Zeit weiterführen, ergaben für m-Nitrodiazoaminobenzol eine Enthalpieänderung von $H = -0.2 \text{ Kcal/Mol}$ und eine Entropievergrößerung von $S = 0.3 \text{ Cl}$ für die Reaktion (1).

Aus MO-Rechnungen (JACOBI-Programm für IBM 7090) nach HÜCKEL (26) und mit Variation der Coulombintegrale nach STREITWIESER (27-30) folgen für die beiden Tautomeren relativ geringe Energieunterschiede (0.1 bis 0.4 Kcal/Mol). Daraus war bisher noch keine befriedigende Korrelation zwischen den experimentell bestimmten Gleichgewichtskonstanten und den quantenmechanisch berechneten Energieunterschieden zu gewinnen.

LITERATUR

- 1) P. Griess, Annalen 121, 257 (1862)
- 2) P. Griess, Ber. 7, 1618 (1874)
- 3) C. Laar: Ber. 19, 736 (1886)
- 4) E. Nölting u. F. Binder: Ber. 20, 3004 (1887)
- 5) R. Meldola u. F. W. Streatfield: J. Chem. Soc. 49, 624 (1886)
- 6) R. Meldola u. F. W. Streatfield: J. Chem. Soc. 51, 102, 434 (1887)
- 7) R. Meldola u. F. W. Streatfield: J. Chem. Soc. 57, 789 (1890)
- 8) H. Goldschmidt u. E. Molinari: Ber. 21, 2557 (1888)
- 9) A. Hantzsch u. F. M. Perkin: Ber. 30, 1394 (1897)
- 10) O. Dimroth: Ber. 38, 670 (1905)
- 11) O. Dimroth: Ber. 40, 2390 (1907)
- 12) G. S. Hartley: Nature 140, 281 (1937)
- 13) G. S. Hartley: J. Chem. Soc. 1938, 633
- 14) Le Fevre, R. J. W. u. H. Vine: J. Chem. Soc. 1937, 1805
- 15) B. F. Day, T. W. Campbell u. G. M. Coppinger: Am. Soc. 73 4687 (1951)
- 16) V. C. Farmer, R. L. Hardie u. R. H. Thomson: Hydrogen Bonding 1957, 475
- 17) V. C. Farmer u. R. H. Thomson: Spectro Chim. Acta 16, 559 (1960)
- 18) L. K. Dyllal: Austr. J. Chem. 13, 230 (1960)
- 19) I. D. Brown u. J. D. Dunitz: Acta Cryst. 14, 480 (1961)
- 20) M. M. Shemyakin: J. General Chemistry USSR 27, 1906 (1957)
- 21) S. Weckherlin; Dissertation 1964, Göttingen
- 22) H. J. Stone: J. of the optical Society of America 52, 998 (1962)
- 23) C. H. Brown u. Y. Okamata: J. Am- Chem. Soc. 80, 4979 (1958)
- 24) T. Mitsuhashi u. O. Simamura: Chem. and Ind. 1964, 578

- 25) D. A. Ramsay: J. Am. Chem. Soc. 74, 72 (1952)
- 26) E. Hückel: Z. Physik 70, 204 (1931)
- 27) A. Streitwieser jr.: Tetrahedron 5, 149 (1959)
- 28) A. Streitwieser jr.: J. Am. Chem. Soc. 82, 4123 (1960)
- 29) A. Streitwieser jr.: Tetrahedron 16, 153 (1961)
- 30) A. Streitwieser jr.: "Molecular Orbital Theory for Organic Chemists."
(J' Wiley u. Sons, New York, London 1961)