

DIE UMSETZUNG VON DIAZOVERBINDUNGEN MIT AZOVERBINDUNGEN.  
V. MITTEILUNG: <sup>1)</sup> DIE BILDUNG VON DIBENZOYLHYDRAZONEN BEI DER  
UMSETZUNG VON DIAZOKETONEN MIT AZODIBENZOYL.

E.Fahr und K.Königsdorfer

Institut für Organische Chemie der Universität Würzburg

(Received 18 February 1966)

Diazoketone bilden mit Azodicarbonsäureestern die Hydrazondicarbonsäureester I<sup>2)</sup>. Bei der Umsetzung der Diazoketone IIa - IIc mit Azodibenzoyl erhielten wir Substanzen, für die die Strukturen III und IV<sup>3)</sup> in Betracht gezogen werden müssen. Auf folgendem Wege konnten wir nachweisen, daß den Reaktionsprodukten die Dibenzoylhydrazon-Struktur III zukommt.

IR-Spektroskopische Untersuchung: Die Reaktionsprodukte zeigen in KBr eine Bande zwischen 1739 und 1698  $\text{cm}^{-1}$  sowie eine Doppelbande zwischen 1634 und 1608  $\text{cm}^{-1}$ . Letztere läßt sich bei IIIb und IIIc nur bei Verwendung einer Gitteroptik und hinreichendem Zerkleinerungsgrad auflösen. Die Bande zwischen 1739 und 1698  $\text{cm}^{-1}$  ist der Gruppierung Ar-CO, die Doppelbande zwischen 1634 und 1608  $\text{cm}^{-1}$  der  $\text{N}(\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_5)_2$ -Gruppierung zuzuordnen. Das Vorliegen der Hydrazon-Struktur III beweist weiter die Beeinflussung der Banden der  $\text{N}(\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_5)_2$ -Gruppierung durch den Substituenten im Ar-CO-Teil.

die nur bei dem geschlossenen mesomeriefähigen System des Hydrazons III, nicht aber bei der Oxidiazolin-Struktur IV mit tetragonaler Anordnung am C-5-Atom möglich ist. So wird die Doppelbande der  $N(\text{CO-C}_6\text{H}_5)_2$ -Gruppierung mit abnehmender mesomerer Negativierung der C=O-Gruppe im Ar-CO-Teil zu höheren Frequenzen verschoben (s. Tabelle).

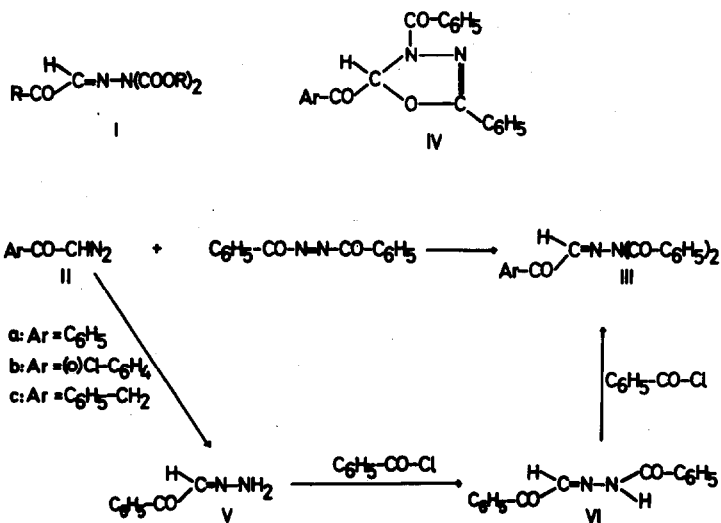
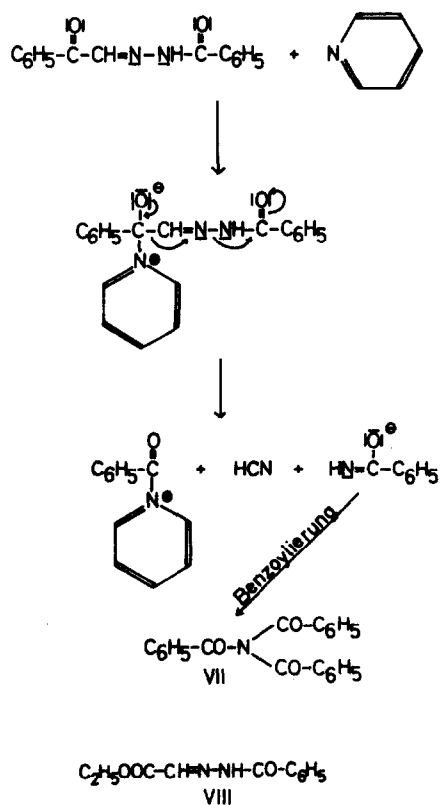


TABELLE: Lage der C=O-Valenzschwingungsbanden der Dibenzoylhydrazone IIIa - c (aufgenommen in KBr)<sup>4)</sup>.

Substanz	Ar-CO-	N(CO-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	
IIIa	1698	1631	1608
IIIb	1718	1626	1613
IIIc	1739	1634	1629

Chemische Untersuchung: Das durch Reduktion von Benzoyldiazomethan dargestellte Phenylglyoxalhydrazon V gibt bei Raumtemperatur mit einem Mol Benzoylchlorid das Phenylglyoxal-benzoyl-hydrazon VI, das auch durch Umsetzen von Phenylglyoxal mit Benzhydrazid dargestellt werden kann. VI geht in Pyridin-Lösung beim Behandeln mit weiterem Benzoylchlorid in das Dibenzoylhydrazon IIIa über, das mit dem Reaktionsprodukt der Umsetzung von Benzoyldiazomethan und Azodibenzoyl identisch ist. IIIa bildet sich neben Tribenzamid VII auch bei der Umsetzung von V mit 2 Molen Benzoylchlorid in Pyridin-Lösung bei 60-70°.

Die auffällige Bildung des Tribenzamids bei der Umsetzung des Monobenzoylhydrazons VI mit Benzoylchlorid ist auf folgende Fragmentierung zurückzuführen:



Eine analoge Fragmentierung beobachteten wir bei der Umsetzung des Glyoxylsäureäthylester-monobenzoylhydrazons VIII mit Benzoylchlorid in Pyridin. Hier entsteht das Tri-benzamid in einer Ausbeute von 87 % d.Th.; beim Ansäuern der Reaktionslösung entweicht Blausäure.

Wir danken dem Fonds der Chemischen Industrie für die freundliche Gewährung von Forschungsbeihilfen.

1. IV. Mitteilung: E.Fahr, K.Döppert und F. Scheckenbach, Liebigs Ann. Chem. im Druck; III. Mitteilung: E.Fahr, K.Königsdorfer und F. Scheckenbach, ebenda, im Druck; II. Mitteilung: E.Fahr, K.Döppert und F.Scheckenbach, Angew. Chem. 75,670 (1963).
2. E.Fahr und F.Scheckenbach, Liebigs Ann. Chem. 655,86 (1962).
3. Bei der Umsetzung von Diazoessigsäureestern mit Azodibenzoyl wurde das entsprechende Oxdiazolin-Derivat erhalten; s. dazu R.Breslow, C.Yaroslavsky und S.Yaroslavsky, Chem. and Ind. 1961,1961, sowie K.Königsdorfer, Dissertation Univ. Würzburg 1965.
4. Die angegebenen Bandenlagen gelten nur für die Aufnahme in KBr. In  $\text{CCl}_4$ -Lösung wurden folgende Werte gefunden:  
IIIa: 1709, 1631; IIIb: 1718, 1631; IIIc: 1739, 1634, 1629  $\text{cm}^{-1}$ .  
Läßt man die  $\text{CCl}_4$ -Lösungen der Dibenzoyl-hydrazone IIIa. und IIIc einige Zeit stehen, so kommt es zu irreversiblen Veränderungen des IR-Spektrums; und zwar zeigen sich neue Banden zwischen 1862 und 1724  $\text{cm}^{-1}$ .