

TAUTOMERIE VON 4-HYDROXY-AZOBENZOLEN

Edgar Hofer und Helmut Uffmann

Institut für Org.Chemie, TU Hannover

(Received in Germany 14 July 1971; received in UK for publication 24 July 1971)

Das in der Literatur¹⁻⁴⁾ häufig diskutierte Tautomeren- und Stereoisomeren-
gleichgewicht 4-Hydroxy-azobenzol (I) \rightleftharpoons 1.4-Benzochinon-1-phenylhydrazon (II)



I = Azophenolform

II = Chinonphenylhydrazonform

konnte mit Hilfe der Protonenresonanz aufgeklärt werden. Durch weitgehende Substitution des Ringes A mit Elektronenacceptoren und Substitution des Ringes B mit Elektronendonatoren wurden Substanzen hergestellt, deren Protonenresonanzspektren sich, bis auf wenige Ausnahmen, vollständig analysieren ließen. Zwischen benzoider und chinoider Struktur, und damit zwischen "Azophenolform" (I) und "Chinonphenylhydrazonform" (II), kann bei Methylsubstitution im Ring B durch Messung der "Long range"-Kopplungen bequem unterschieden werden^{5,6)}. Bei chinoider Struktur treten allylische Kopplungskonstanten $J=1,4$ Hz auf, bei aromatischer Struktur wird keine Aufspaltung beobachtet.

Abb.1 gibt das 100 MHz-Protonenresonanzspektrum des 2'4'6'-Trinitro-3.6-dimethyl-4-hydroxy-azobenzol gemessen in Deuteriochloroform wieder. Die Zuordnung der Resonanzabsorptionssignale zur Azophenolform und zur Chinonphenylhydrazonform ist in Abb.1 angegeben und erfolgt auf Grund der Kopplungen und Integrationskurven. Für zahlreiche Verbindungen wurde auf diesem Wege die Lage des Tautomerengleichgewichts in Deuteriochloroform bestimmt. (Tab.1 Verb.III bis XX; δ = (PPM) bezogen auf Tetramethylsilan = 0 (Innerer Standard)).

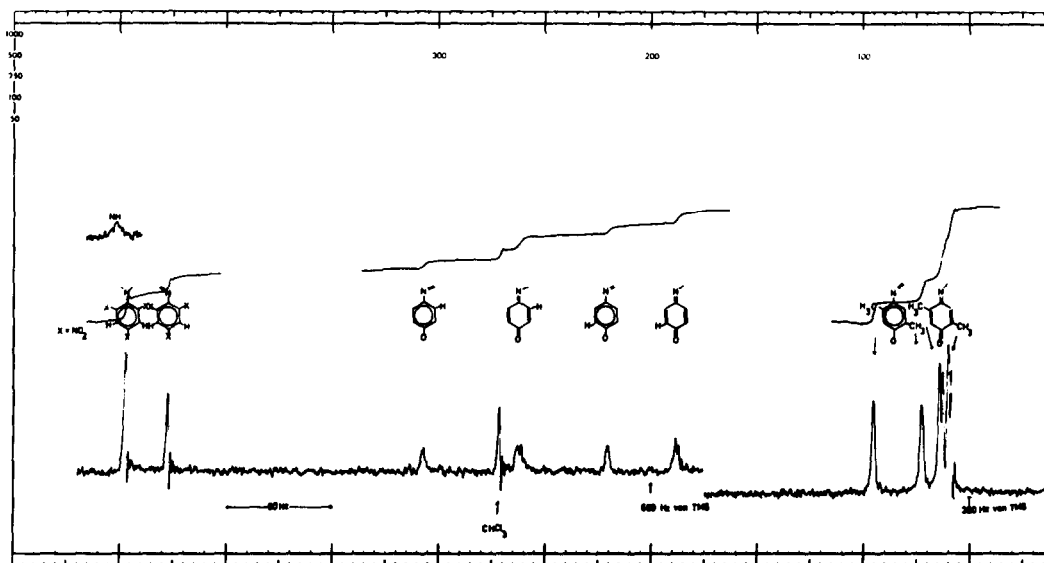


Abb.1 100 MHz-Spektrum von III in Deuterochloroform

Elektronenacceptoren in Ring A und Elektronendonatoren in Ring B begünstigen die Chinonphenylhydrazonform (II). In gleicher Richtung wirkt eine sterische Abschirmung der Sauerstoffgruppe in 4-Stellung. Eine Chelatbindung des N-H Protons mit einer Nitrogruppe in 2' bzw. 6'-Stellung ist wahrscheinlich ⁷⁾. Dafür spricht der hohe Chinonphenylhydrazonanteil bei XV im Vergleich zu XVIII, (XV = 80 %; XVIII = 0 %) und die Lage des N-H Resonanzabsorptionssignals bei $\delta = 11,8 - 12,0$ (PPM) in Fällen mit Chelatisierungsmöglichkeit und bei $\delta = 9,0 - 10,0$ (PPM) in Fällen ohne diese Möglichkeit. (XIX $\delta = 9,12$ (PPM) in CDCl_3 ; XX $\delta = 9,69$ (PPM), XVIII $\delta = 10,0$ (PPM) in Nitrobenzol- d_5). Eine Chelatisierung ist aber keine notwendige Voraussetzung für das Auftreten der Chinonphenylhydrazonform.

Der Einfluß sogen. polarer Lösungsmittel auf die Lage des Tautomerengleichgewichts ist nicht einheitlich. Lösungsmittel mit hoher Donizität ⁸⁾, wie Aceton und Dimethylsulfoxid, begünstigen die Azophenolform (I). In Tab.2 sind für VIII und IX die Prozentgehalte an Azophenolform für verschiedene Lösungsmittel aufgeführt. Der Einfluß der Donizität des Lösungsmittels kann durch sterische Abschirmung der Hydroxylgruppe zurückgedrängt werden. So liegt XI auch in DMSO zu 100 % als Chinonphenylhydrazon vor.

Tab.1 Chinonphenylhydrazonanteil in Prozent in Deuteriochloroform
aus Protonenresonanzspektren

Nr.	Substituenten in Ring A	Substituenten in Ring B	Chinonphenyl- hydrazon %	δ_{N-H} PPM
III	2'3'6'-Trinitro	3,6-Dimethyl	61	12,02
IV	"	3,5-Dimethyl	74	11,90
V	"	3,5-Dimethyl-6-chlor	78	11,96
VI	2'4'-Dinitro-5'-chlor	3-Methyl	69	11,89
VII	"	3,6-Dimethyl	100	11,85
VIII	"	3,5-Dimethyl	100	11,81
IX	"	3,5,6-Trimethyl	100	11,85
X	"	3,5-Dimethyl-6-chlor	100	11,88
XI	"	3,5-Di-tert. butyl	100	11,94
XII	2'4'-Dinitro	3-Methyl	65	11,94
XIII	"	3,5-Dimethyl	95	11,90
XIV	"	3,5-Dimethyl-6-chlor	100	12,02
XV	2'-Nitro	3,5-Dimethyl-6-chlor	85	11,86
XVI	4'-Nitro	3-Methyl	0	-
XVII	"	3,5-Dimethyl	0	-
XVIII	"	3,5-Dimethyl-6-chlor	0	-
XIX	"	3,5-Di-tert. butyl	35	9,12
XX	---	3,5-Di-tert. butyl	0	-

Tab.2 Azophenolform in Prozent aus Protonenresonanzspektren

Nr.	Lösungsmittel			
	Chloroform-d ₁	Aceton-d ₆	Dioxan-d ₈	DMSO-d ₆
VIII	0	60	65	100
IX	0	25	21	100

Tab.3 Chinonphenylhydrazonform in Prozent aus Protonenresonanzspektren

Nr.	Lösungsmittel		
	Tetrachlorkohlenstoff	Chloroform-d ₁	Nitrobenzol-d ₅
XIX	0	35	95

Andererseits begünstigt eine hohe Dielektrizitätskonstante (DEK) des Lösungsmittels die Chinonphenylhydrazonform. Für XIX sind die Prozentgehalte an Chinonphenylhydrazonform in Lösungsmitteln verschiedener DEK in Tab.3 zusammengefaßt. Durch sterische Abschirmung der Sauerstofffunktion in 4-Stellung von Ring B ist der Einfluß der Lösungsmitteldonizität praktisch ausgeschlossen.

Im Infrarotspektrum (in CCl_4 -Lösung) erkennt man die Azophenolform bei XX durch eine scharfe OH-Valenzbande bei 3620 cm^{-1} , die Chinonphenylhydrazonform bei XI durch eine etwas verbreiterte NH-Valenzbande bei 3300 cm^{-1} , die auch bei allen anderen Verbindungen mit merkbaren Anteilen an Chinonphenylhydrazonform nachgewiesen wird. Die Zuordnung von Morgan wird damit bestätigt ⁴). Im Festzustand, als Suspension in Paraffinöl gemessen, liegt XX als Azophenol vor (OH-Valenzbande bei 3620 cm^{-1}), XIX und XI als Chinonphenylhydrazon (NH-Valenzbande bei 3300 cm^{-1}). Brückengebundene OH-Valenzschwingung kann wegen sterischer Hinderung durch die beiden tert. Butylgruppen ausgeschlossen werden.

Eine ausführliche Diskussion der Tautomerie, der Stereoisomerie und der Isomerisierung bei Chinonphenylhydrazonen und Chinon-N-methyl-phenylhydrazonen wird demnächst an anderer Stelle publiziert.

Literatur

1. R. Kuhn, F. Bär, Liebigs Ann. Chem. 516, 143 (1935)
2. D. Hadzi, J. chem. Soc. (London) 1956, 2143
3. L. J. Smith, W. B. Irwin, J. Amer. chem. Soc. 63, 1063 (1941)
4. K. J. Morgan, J. chem. Soc. (London) 1961, 2151
5. S. Sternhell, Rev. Pure Appl. Chem. 14, 15 (1964)
6. H. Uffmann, Z. Naturforschg. 22 b, 491 (1967)
7. K. Venkataraman et. al. Tetrahedron Letters (London) 1966, 3897
8. V. Gutmann, Chemistry in Britain 7, 102 (1971)