

## ZUSAMMENFASSUNG

1. Die 1,2-Malonyl-pyrazolidine IV bis VIII und die 1,2-Malonyl-piperidazine IX–XIII wurden aus 3,5-Dioxypyrazolidinen durch cyclisierende Kondensation mit Dibrompropan bzw. -butan hergestellt. Als Nebenprodukte entstanden die Kondensate XVIII–XXII aus 2 Molekeln der 3,5-Dioxypyrazolidine und 1 Molekel Dibromderivat. Die 1,2-Malonyl- $\Delta^4$ -tetrahydropyridazine I–III sind aus  $\Delta^4$ -Tetrahydropyridazin und den entsprechenden Malonsäurechloriden zugänglich.

2. Einige der dargestellten Substanzen besitzen wie das Phenylbutazon eine gute entzündungswidrige und fiebersenkende Wirkung. Diese Eigenschaften bleiben erhalten trotz Änderung der Molekülgrösse, -form und -flexibilität des Phenylbutazons.

Pharmazeutisches Institut der Eidg. Technischen Hochschule, Zürich

## 6. Physikalisch-chemische Eigenschaften und Elektronenstruktur der Azo-Verbindungen

### Teil X<sup>1)</sup>: Über die Protonierung der Azo-Gruppe in *p'*- oder *m'*-substituierten Derivaten des *p*-Dimethylamino-azobenzols

von F. Gerson und E. Heilbronner

(4. XI. 61)

Die Struktur der konjugaten Säuren des *p*-Dimethylamino-azobenzols (I(H)) und seiner monosubstituierten Derivate I(X) ist Gegenstand zahlreicher Arbeiten<sup>2–7)</sup>, in denen für die einfach protonierte Stufe von I(X) die Ammonium-Form II(X) oder die Azonium-Form III(X) oder ein Gemisch der beiden vorgeschlagen wird. Wie LEWIS in einer kürzlich erschienenen Zusammenfassung<sup>7)</sup> gezeigt hat, lässt sich in mässig sauren Medien eindeutig aus den Absorptionsspektren des *p*-Dimethylamino-azobenzols I(H) und seiner substituierten Derivate erkennen, dass zwischen den beiden Formen II(X) und III(X) ein tautomeres Gleichgewicht besteht. Von den zwei langwelligeren Banden, die in den Spektren des Gemisches beobachtet werden, ist die längerwellige und meist intensivere Bande C<sup>8)</sup> der Azonium-Form III(X), die kürzerwellige und schwächere Bande A der Ammonium-Form II(X) zuzuordnen. In der Fig. 1

<sup>1)</sup> Teil IX: J. SCHULZE, F. GERSON, J. N. MURRELL & E. HEILBRONNER, *Helv.* **44**, 428 (1961).

<sup>2)</sup> I. M. KLOTZ, H. A. FLIESS, I. Y. CHEN-HO & M. MELLODY, *J. Amer. chem. Soc.* **76**, 5136 (1954); A. HANTZSCH & A. BURAWOY, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **63**, 1760 (1930).

<sup>3)</sup> M. T. ROGERS, T. W. CAMPBELL & R. W. MAATMAN, *J. Amer. chem. Soc.* **73**, 5122 (1951); G. M. BADGER, R. G. BUTTERY & G. E. LEWIS, *J. chem. Soc.* **1954**, 1888.

<sup>4)</sup> E. SAWICKI & F. RAY, *J. org. Chemistry* **19**, 1686 (1954); E. SAWICKI & D. GERBER, *ibid.* **21**, 410 (1956); E. SAWICKI, *ibid.* **21**, 605 (1956); **22**, 365, 1084 (1957); G. CILENTO, E. C. MILLER & J. A. MILLER, *J. Amer. chem. Soc.* **78**, 1718 (1956); G. CILENTO, *J. org. Chemistry* **24**, 2015 (1959); I. GRÄNACHER, H. SUHR, A. ZENHÄUSERN & H. ZOLLINGER, *Helv.* **44**, 313 (1961).

<sup>5)</sup> E. SAWICKI, *J. org. Chemistry* **22**, 621 (1957).

<sup>6)</sup> SI-JUNG YEH & H. H. JAFFÉ, *J. Amer. chem. Soc.* **81**, 3283 (1959).

<sup>7)</sup> G. E. LEWIS, *Tetrahedron* **10**, 129 (1960); dort weitere Literaturangaben.

<sup>8)</sup> Für die beiden Banden werden die Bezeichnungen von SAWICKI<sup>5)</sup> und JAFFÉ<sup>6)</sup> beibehalten.

sind als Beispiel die Absorptionskurven des *p*-Chlor-*p*-dimethylamino-azobenzols (I(*p*-Cl)) sowie eines Gleichgewichtsgemisches der konjugaten Säuren II(*p*-Cl) und III(*p*-Cl) dargestellt. Die Lage des tautomeren Gleichgewichtes wird durch die Konstante  $K_T$  charakterisiert, deren Betrag mittels der Formel (1) geschätzt werden kann.

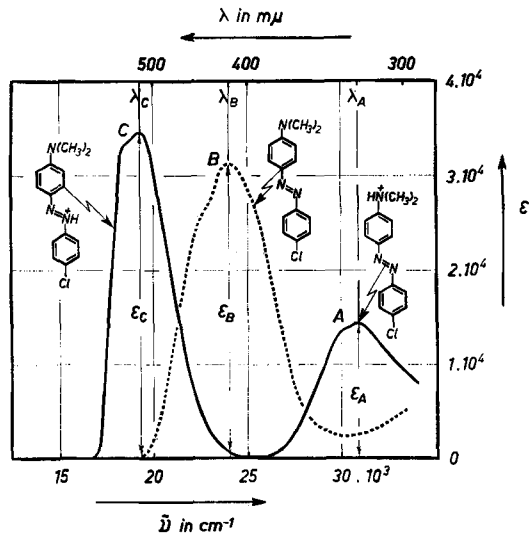
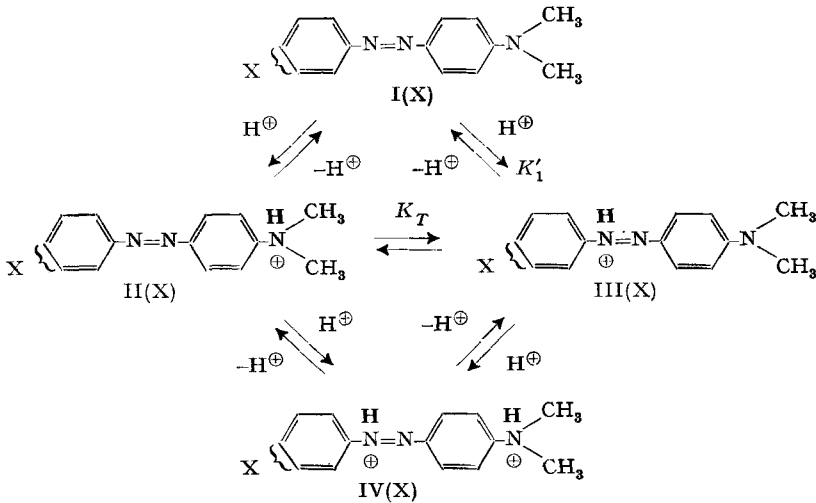


Fig. 1. Absorptionsspektrum des *p,p'*-Chlor-dimethylamino-azobenzols (charakteristische Daten in Tabelle 2)

Lösungsmittel: ..... Feinsprit  
 ————— Feinsprit/konz. Salzsäure (Vol.-Verh. 9:1)

In der Folge sind die Lagen der Extinktionsmaxima der Banden A und C mit  $\lambda_A$  und  $\lambda_C$  und die Absorptionskoeffizienten mit  $\epsilon_A$  und  $\epsilon_C$  bezeichnet (vgl. Fig. 1).  $\epsilon_{II}$  und  $\epsilon_{III}$  bedeuten die experimentell nicht zugänglichen Extinktionen des Ammonium-

Kationen II(X) bei  $\lambda_A$  bzw.  $\lambda_C$ ,  $\epsilon_{II}$  und  $\epsilon_{III}$  jene des Azonium-Kations III(X) bei den gleichen Wellenlängen. Für die Konzentrationen werden wie üblich eckige Klammern verwendet.

$$\lambda_A : \epsilon_{II} \text{ gross, } \epsilon_{III} \text{ klein}$$

$$\lambda_C : \epsilon_{III} \text{ gross, } \epsilon_{II} = 0$$

$$\epsilon_A = \epsilon_{II} [\text{II}] + \epsilon_{III} [\text{III}]$$

$$\epsilon_C = \epsilon_{III} [\text{III}]$$

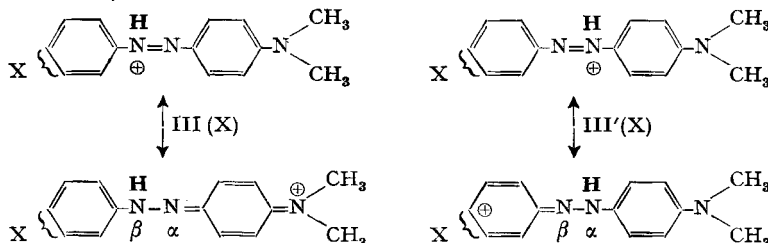
$$K_T = \frac{[\text{II}]}{[\text{III}]} = \left( \frac{\epsilon_{III}}{\epsilon_{II}} \right) \cdot \frac{\epsilon_A}{\epsilon_C} - \frac{\epsilon_{III}}{\epsilon_{II}} ; \quad (1)$$

$$K_T \approx \left( \frac{\epsilon_{III}}{\epsilon_{II}} \right) \frac{\epsilon_A}{\epsilon_C}, \text{ wenn } \epsilon_{III} \ll \epsilon_{II} \quad (1a)$$

Für das unsubstituierte *p*-Dimethylamino-azobenzol (I(H)) lässt sich aus den Daten von JAFFÉ<sup>6)</sup> durch einen Vergleich mit dem Absorptionskoeffizienten des *p*-Trimethylammonium-azobenzol-Kations das Verhältnis  $\epsilon_{III}/\epsilon_{II}$  schätzen (siehe exper. Teil). Unter der Annahme, dass dieser Quotient auch für die substituierten Derivate I(X) den ungefähr gleichen Wert von 3 aufweist, ist die Konstante  $K_T$  in erster Näherung dem Verhältnis  $\epsilon_A/\epsilon_C$  der beobachteten Extinktionen der beiden Banden A und C proportional. Der Betrag von  $\epsilon_A/\epsilon_C$  scheint wenig von der Acidität des Mediums und stark von Art und Stellung des Substituenten X abzuhängen.

Im allgemeinen verschieben Gruppen in der *p*'-Stellung mit -M-Effekt (*p*-NO<sub>2</sub>, *p*-CN, *p*-COOH usw.) das Gleichgewicht zugunsten der Azonium-Form III (X) ( $\epsilon_A/\epsilon_C$  klein), während solche mit +M-Effekt (*p*-CH<sub>3</sub>, *p*-Cl, *p*-OH usw.) die Bildung der Ammonium-Form II (X) begünstigen ( $\epsilon_A/\epsilon_C$  gross; vgl. Tab. 3). Die Einführung eines Substituenten in der *m*'-Stellung des *p*-Dimethylamino-azobenzols ändert den Betrag von  $\epsilon_A/\epsilon_C$  praktisch nicht ( $\epsilon_A/\epsilon_C \approx 0,3$ ). Es ist schwer, diesen Zusammenhang durch einen quantitativen Ausdruck zu beschreiben. Eine lineare Korrelation scheint zwischen dem Quotienten  $\epsilon_A/\epsilon_C$  und den TAF<sub>T</sub>'schen  $\sigma_R$ -Werten<sup>9)</sup> zu bestehen, nicht aber zwischen  $\epsilon_A/\epsilon_C$  und den HAMMETT'schen  $\sigma$ -Werten<sup>6)</sup>.

Die Möglichkeit der Bildung eines zweiten energetisch weniger günstigen Azonium-Kations III'(X), in welchem das Proton an das freie Elektronenpaar des  $\alpha$ -Azo-Stickstoffatoms gebunden wäre, ist hier nicht explizit berücksichtigt. Dass bei der Protonierung der Azo-Gruppe das  $\beta$ -Stickstoffatom bevorzugt wird, konnte experimentell durch spektroskopische Untersuchungen der konjugaten Säuren einiger ortho- oder ortho'-substituierter Derivate des *p*-Dimethylamino-azobenzols wahrscheinlich gemacht werden<sup>7)</sup>.



Es ist natürlich nicht ausgeschlossen, dass das Kation III'(X) in geringem Umfang am Gleichgewicht II(X)  $\rightleftharpoons$  III(X) beteiligt ist. Hingegen ist zu erwarten, dass die Lage und die Intensität der langwelligen Absorptionsbande von III'(X) sich nur wenig von jenen der Bande C des Kations

<sup>9)</sup> R. W. TAF<sub>T</sub>, JR., J. Amer. chem. Soc. 79, 104 (1957).

III(X) unterscheidet. Dies hat zur Folge, dass die beiden Azonium-Formen spektroskopisch praktisch nicht unterscheidbar sind. Da mit wachsendem basischem Charakter des Substituenten X die Stabilität von III'(X) relativ zu III(X) zunehmen sollte, könnte auch entsprechend der Anteil von III'(X) am Gleichgewicht  $\text{II(X)} \rightleftharpoons \text{III(X)}$  grösser werden [Grenzfall: bei  $\text{X} = p\text{-N(CH}_3)_2$  ist  $\text{III}'(p\text{-N(CH}_3)_2) \equiv \text{III}(p\text{-N(CH}_3)_2)$ ]. Eine solche Beziehung würde aber die Diskussion der spektroskopischen und basischen Eigenschaften nicht beeinflussen, da sie implizit berücksichtigt ist.

In Medien sehr hoher Acidität (konzentrierte Schwefelsäure oder Perchlorsäure) gehen sowohl II(X) als auch III(X) in die doppelt protonierte Form IV(X) über, deren langwellige Bande bei 400–450  $\mu\text{m}$  liegt. Die Bildung dreifach geladener Teilchen, in welchen neben dem Amino-Stickstoff auch die beiden Stickstoffatome der Azo-Gruppe protoniert wären, kann, wahrscheinlich aus elektrostatischen Gründen, selbst in den stärksten Säuren (z. B. Schwefelsäure-Monohydrat) nicht erzwungen werden.

Die Absorptionsspektren mehrerer  $p'$ - oder  $m'$ -substituierter Derivate des  $p$ -Dimethylamino-azobenzols in neutralen und sauren Medien sind bekannt<sup>2-6</sup>). Auch die Basizität einiger dieser Verbindungen ist in 50-proz. Äthanol gemessen worden<sup>3)5</sup>). Die Literaturwerte weisen jedoch oft eine grosse Streuung auf, die auf Unterschiede in den verwendeten Lösungsmitteln, Apparaturen und Messmethoden zurückzuführen ist. Diese  $\Delta pK'$ -Werte beziehen sich auf die «over-all»-Basizität und tragen dem Vorliegen zweier konjugater Säuren keine Rechnung. Wir haben die Absorptionsspektren des  $p$ -Dimethylamino-azobenzols I(H) und von zehn  $p'$ - oder  $m'$ -substituierten Verbindungen I(X) in Feinsprit sowie in einem Gemisch von Feinsprit/wässriger Salzsäure aufgenommen. Die relative Basizität wurde nach der spektrophotometrischen Methode in diesem Lösungsmittelsystem gemessen und die «individuellen»  $\Delta pK'_1(\text{X})$ -Werte der Azonium-Säuren III(X) geschätzt. Das verwendete Medium (ca. 85 Vol.-Proz. Alkohol) entspricht jenem, in dem die  $\Delta pK'(\text{X})$ -Werte der substituierten Phenyl-azo-azulene bestimmt wurden<sup>10)11)12)</sup>, so dass sich die dort aufgestellte  $H'_0$ -Funktion<sup>11)13)</sup> auch hier verwenden lässt. In der Tab. 1 sind die bathochromen Verschiebungen  $\Delta \tilde{\nu}_{BC}(\text{X})$ , welche die langwellige Bande der Verbindungen I(X) als Folge der Protonierung der Azo-Gruppe erleidet, sowie die  $\Delta pK'_1(\text{X})$ -Werte der konjugaten Säuren III(X), angegeben. (Detaillierte spektroskopische Daten und eine Beschreibung der Methode, nach welcher die relative Acidität von III(X) bestimmt wurde, finden sich im exper. Teil.) In der Tab. 1 sind auch die analogen Grössen zusammengefasst, die für die entsprechend substituierten Phenyl-azo-azulene gemessen wurden<sup>11)</sup> ( $\Delta \tilde{\nu}_{B,IT}(\text{X})$  und  $\Delta pK'(\text{X})$ ).

Bereits ein qualitativer Vergleich zeigt, dass die Verbindungen I(X) im sichtbaren Bereich ihres Absorptionsspektrums und in ihrem basischen Verhalten weitgehend mit den substituierten Derivaten des Phenyl-azo-azulens übereinstimmen. Dies ist zweifellos auf die nachstehend symbolisierte Analogie in der  $\pi$ -Elektronenstruktur zurückzuführen, die eine ähnliche Zuordnung der langwelligen Bande zu einem Über-

<sup>10)</sup> F. GERSON, J. SCHULZE & E. HEILBRONNER, *Helv.* **41**, 1464 (1958).

<sup>11)</sup> F. GERSON & E. HEILBRONNER, *Helv.* **42**, 1877 (1959).

<sup>12)</sup> F. GERSON, J. SCHULZE & E. HEILBRONNER, *Helv.* **43**, 517 (1960).

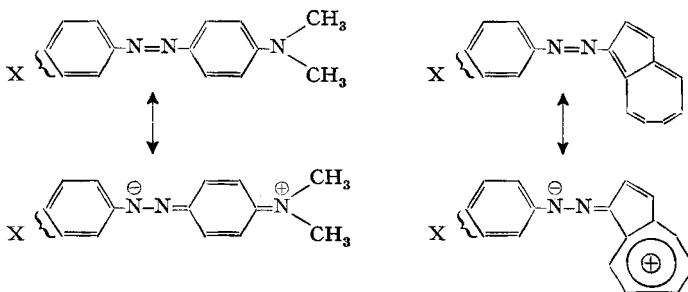
<sup>13)</sup> Als Indikatoren für die  $H'_0$ -Funktion wurden substituierte Phenyl-azo-azulene sowie Aryl-azo-azulene und Aryl-azo-guajazulene (Aryl = Naphtyl oder Anthryl) verwendet. Die Funktion bezogen auf den  $pK'(\text{H})$ -Wert des Phenyl-azo-azulens als Nullpunkt lässt sich wie folgt ausdrücken:  $H'_0(x) = -1,672 + 0,938 x - 0,356 (0,045)^x$ , worin  $x = -\log[\text{H}^+]$ . Genaueres über die Berechnung von  $H'_0$  findet sich unter <sup>11)</sup>.

Tabelle 1. Vergleich der analogen bathochromen Verschiebungen ( $\Delta\tilde{\nu}_{B,C}(X)$  und  $\Delta\tilde{\nu}_{B,II}(X)$  (in  $\text{cm}^{-1}$ ) sowie der relativen Basizität ( $\Delta pK_1'(X)$  und  $\Delta pK'(X)$ ) der substituierten Derivate des *p*-Dimethylamino-azobenzols und Phenyl-azo-azulens (vgl. Tab. 2 und 3 sowie<sup>10) 11) 12)</sup>)

Substituent X	<i>p</i> -Dimethylamino- azobenzol		Phenyl-azo-azulen	
	$\Delta\tilde{\nu}_{BC}(X)$	$\Delta pK_1'(X)$	$\Delta\nu_{B,II}(X)$	$\Delta pK'(X)$
<i>p</i> -NO <sub>2</sub>	-1350	-1,15	-2010	-0,57
<i>p</i> -CN	-2640	-1,08	-2800	-0,42
<i>p</i> -COCH <sub>3</sub>	-3100	-0,81	-3260	-0,22
<i>p</i> -COOH	-3820	-0,77	-3760	-0,16
<i>m</i> -NO <sub>2</sub>	-3190	-1,36	-3280	-0,79
<i>p</i> -N <sup>⊕</sup> (CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	-3300	-1,25	-3480	-0,69
<i>m</i> -Cl	-4290	-1,12	-3970	-0,44
<i>p</i> -Cl	-4790	-1,00	-4320	-0,24
H	-5040	-0,70	-4540	0,00
<i>p</i> -CH <sub>3</sub>	-5770	-0,63	-4840	+0,15
<i>p</i> -OH	-6370	-0,59	-5110	+0,29

$\Delta\tilde{\nu}_{BC} = \tilde{\nu}_C - \tilde{\nu}_B$  (vgl. Tab. 2).  
 $\Delta\tilde{\nu}_{B,II} = \tilde{\nu}_{B,II}$  (konjugate Säure) -  $\tilde{\nu}_{B,II}$  (Base).  
 B. II = Bande II des Phenyl-azo-azulens oder seiner substituierten Derivate<sup>10) 12)</sup>.

gang vom Ladungstransfer-Typus und eine vergleichbare relative Basizität erwarten lässt. Es lag daher nahe zu untersuchen, ob die in der Reihe der substituierten Phenyl-azo-azulene beobachteten und eingehend studierten Regelmässigkeiten<sup>10) 11) 12)</sup> auch in semiquantitativer Hinsicht auf die Derivate I(X) des *p*-Dimethylamino-azobenzols übertragbar sind. Eine solche Übereinstimmung könnte zu einem besseren Verständnis der physikalisch-chemischen Eigenschaften der Verbindungen I(X) führen.



Die Regressionsgleichung für die Verschiebungen  $\Delta\tilde{\nu}_{BC}(X)$  auf den analogen Verschiebungen  $\Delta\tilde{\nu}_{B,II}(X)$  der Bande II der entsprechend substituierten Phenyl-azo-azulene lautet:

$$\Delta\tilde{\nu}_{BC}(X) = 1973 - 1,579 \cdot \Delta\tilde{\nu}_{B,II}(X); \quad \text{in cm}^{-1}. \quad (2)$$

Zwischen den beiden Grössen besteht eine enge lineare Korrelation (Standard-Abweichung eines Einzelwertes von der Regressionsgeraden =  $165 \text{ cm}^{-1}$ ; Korrelationskoeffizient = 0,994).

Ein der Relation (2) analoger Zusammenhang ist auch für die relative Basizität der entsprechend substituierten Verbindungen der beiden Reihen zu erwarten, da, wie es im Falle der Derivate des Phenyl-azo-azulens gezeigt wurde<sup>11)</sup>, die Verschiebungen  $\Delta \tilde{\nu}_{B,II}(X)$  von den  $\Delta pK'(X)$ -Werten abhängen. In der Fig. 2, in welcher die

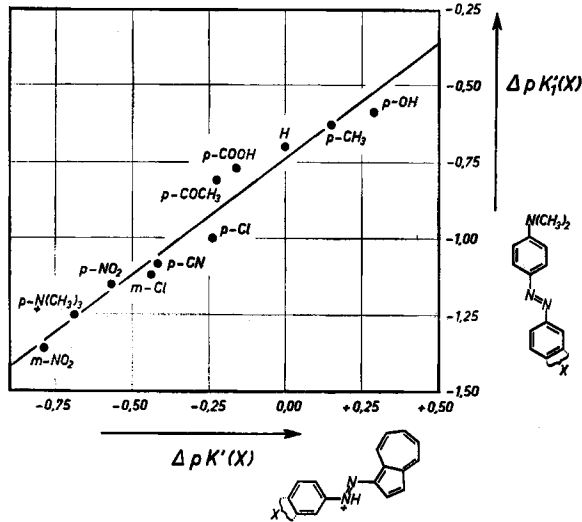


Fig. 2. Die relativen Aciditäten von Azonium-Kationen entsprechend substituierter Derivate des *p*-Dimethylamino-azobenzols und des Phenyl-azo-azulens (für Daten siehe Tabelle 1)

Regression der  $\Delta pK'_1(X)$ -Werte der Azonium-Kationen III(X) auf den  $\Delta pK'(X)$ -Werten der konjugierten Säuren der substituierten Phenyl-azo-azulene abgebildet ist, lässt sich tatsächlich ein solcher linearer Zusammenhang erkennen. Die Ausgleichsrechnung ergibt:

$$\Delta pK'_1(X) = -0,74 + 0,752 \cdot \Delta pK'(X) \quad (3)$$

mit der Standard-Abweichung eines Einzelwertes von der Regressionsgeraden von 0,06 und einem Korrelationskoeffizienten von 0,975 (mittlerer Fehler einer  $pK'$ -Messung =  $\pm 0,03$ ).

Die Substituenten X wirken sich also im gleichen Sinne auf die Basizität des *p*-Dimethylamino-azobenzols und des Phenyl-azo-azulens aus. Dies gilt auch für jene durch Gruppen mit -M-Effekt *p'*-substituierten Verbindungen, deren basisches Verhalten sich nicht durch die HAMMETT'sche  $\rho\sigma$ -Regel beschreiben lässt. Der Einfluss solcher Substituenten auf die Basizität des Phenyl-azo-azulens ist bereits früher diskutiert worden<sup>11)</sup>. Zu diesen gehört insbesondere die Nitro-Gruppe, von der bekannt ist, dass sie in der *m'*-Stellung des *p*-Dimethylamino-azobenzols eine grössere acidifizierende Wirkung ausübt als in der *p'*-Stellung<sup>8)</sup>.

Die Berechnung der  $\Delta pK'_1(X)$ -Werte setzt die Kenntnis der Tautomeriekonstanten  $K_T$  voraus, da sich die Aciditätskonstanten  $K'_1$  durch eine Multiplikation der gemessenen «over-all»-Werte mit dem Faktor  $1 + K_T$  ergeben. Als eine grobe Näherung für  $K_T \approx (\epsilon_{III}/\epsilon_{II}) (\epsilon_A/\epsilon_C)$  ist der dreifache Betrag des Quotienten  $\epsilon_A/\epsilon_C$  verwendet worden. Ein solches Verfahren liefert keine genauen  $K'_1$ -Werte, da die einzelnen Verbindungen ein Verhältnis  $\epsilon_{III}/\epsilon_{II}$  aufweisen können, das von 3 deutlich abweicht. Es lässt sich jedoch leicht zeigen, dass dadurch der Betrag der Kon-

stanten  $K_1'$  um höchstens 30% geändert wird, was einen Fehler in  $\Delta pK_1'(X)$ -Werten von  $\pm 0,1$  zur Folge hat. Die relative Sequenz der Werte und die Bedeutung der Relation (3) sollten also trotz der mangelhaften Kenntnis der Konstanten  $K_T$  erhalten bleiben (lediglich der Betrag der Standard-Abweichung eines Einzelwertes von der Regressionsgeraden wird dadurch beeinflusst). Die  $K_T$ -Werte selbst können natürlich keinen Anspruch auf Genauigkeit und allgemeine Verwendbarkeit erheben.

Der CIBA AKTIENGESELLSCHAFT in Basel und dem SCHWEIZERISCHEN NATIONALFONDS (Projekt 1918) danken wir für die Unterstützung vorliegender Arbeit. Ausserdem möchten wir Herrn Dr. J. SCHULZE für seine Hilfe bei der Darstellung der Verbindungen unseren herzlichsten Dank aussprechen.

### Experimenteller Teil

1. *Darstellung der Verbindungen.* Das *p*-Dimethylamino-azobenzol und seine 10 Derivate I(X) wurden durch die Kupplung der entsprechend substituierten diazotierten Aniline<sup>14)</sup> mit *N,N*-Dimethylanilin dargestellt. Die Schmelzpunkte der auf ihre Reinheit mikroanalytisch geprüften Produkte I(X) sind wie folgt<sup>15)</sup>:

X = *p*-OH *p*-CH<sub>3</sub> H *p*-Cl *m*-Cl *p*-COOH *m*-NO<sub>2</sub> *p*-COCH<sub>3</sub> *p*-CN *p*-NO<sub>2</sub> *p*-N<sup>⊕</sup>(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>  
 Smp. (°C) = 208 171 116 160 106 263<sup>16)</sup> 164 206 188 234 17)

2. *Aufnahme der Absorptionsspektren.* Die Absorptionsspektren der Verbindungen I(X) wurden mittels eines selbstregistrierenden ZEISS-Spektrophotometers (Modell RPQ 20 AV) aufgenommen, wobei als Lösungsmittel Feinsprit sowie reinste konzentrierte Salzsäure der Firma MERCK (Darmstadt, Deutschland) zur Anwendung kamen. Die charakteristischen Daten der Extinktionsmaxima für neutrale und salzsaure Lösungen im Gebiet 300–700 m $\mu$  sind in der Tab. 2 angegeben.

Tabelle 2. *Absorptionsmaxima der para'- oder meta'-substituierten Derivate des p-Dimethylamino-azobenzols*

Lösungsmittel: Feinsprit (Base) und Feinsprit/konz. Salzsäure (Vol.-Verh. 9:1) (konjugate Säure).  
 $\lambda$  in m $\mu$ ,  $\tilde{\nu}$  in cm<sup>-1</sup>; \*) Bandenschwerpunkt

Substituent X	Base			Konjugate Säure					
	Bande B			Bande A			Bande C		
	$\lambda_B$	$\tilde{\nu}_B$	$\epsilon_B$	$\lambda_A$	$\tilde{\nu}_A$	$\epsilon_A$	$\lambda_C$	$\tilde{\nu}_C$	$\epsilon_C$
<i>p</i> -NO <sub>2</sub> . . .	479	20880	33900	327	30580	8300	512	19530	63200
<i>p</i> -CN . . .	451	22170	33500	325	30770	7600	512	19530	56500
<i>p</i> -COCH <sub>3</sub> .	447	22370	33700	323	30960	8800	519	19270	56700
<i>p</i> -COOH . .	433	23090	33400	323	30960	9000	519	19270	53800
<i>m</i> -NO <sub>2</sub> . . .	435	22990	29800	310	32260	11200	505	19800	35800
<i>p</i> -N <sup>⊕</sup> (CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	435	22990	29900	313	31950	11000	508	19690	42800
<i>m</i> -Cl . . .	421	23750	30200	317	31550	11000	514	19460	35900
<i>p</i> -Cl . . .	417	23980	31400	323	30960	14200	521	19190	34500
H . . . . .	407	24570	28700	319	31350	11100	512	19530	37100
<i>p</i> -CH <sub>3</sub> . . .	407	24570	30100	333	30030	13400	532	18800	34400
<i>p</i> -OH . . .	405, 435	24100*)	29400, 23500	358	27930	18600	564	17730	20600

<sup>14)</sup> Für die Darstellung des (*p*-Trimethylammonium-anilin)-chlorids siehe <sup>13)</sup>.

<sup>15)</sup> Alle Smp. sind korrigiert. Die Analysen wurden in unserem Mikrolaboratorium (Leitung W. MANSER) durchgeführt.

<sup>16)</sup> Zersetzungspunkt (Decarboxylierung).

<sup>17)</sup> Die Verbindung I(*p*-N<sup>⊕</sup>(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)Cl wandelt sich beim Erhitzen unter Abspaltung von Methylchlorid in I(*p*-N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>) um.

3. Schätzung des Intensitätsverhältnisses  $\epsilon_{II}/\epsilon_{III}$  für das *p*-Dimethylamino-azobenzol

H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> Gew.-%	a) $\epsilon_A$ 316 m $\mu$	a) $\epsilon_C$ 516 m $\mu$	b) « $\epsilon_{II}$ » 316 m $\mu$	$\frac{\epsilon_A}{\epsilon_{II}}$	$\epsilon_{III}$	$\frac{\epsilon_{III}}{\epsilon_{II}}$	$\frac{\epsilon_{III}^{\text{kor.}}}{\epsilon_{II}}$
6,6	9260	33600	20300	0,456	61800	3,0	2,7
12,4	8440	35100	19900	0,424	60900	3,1	2,8
24,2	6630	39100	19900	0,333	58600	2,9	2,7
mittel						3,0	2,7

Die Daten der ersten 4 Spalten sind der Arbeit von SI-JUNG YEH und JAFFÉ<sup>6)</sup> entnommen. Das verwendete Lösungsmittelsystem ist Feinsprit/wässrige Schwefelsäure (Vol.-Verh. 1:1).

a) *p*-Dimethylamino-azobenzol.  
b) *p*-Trimethylammonium-azobenzol-Kation.

Der experimentell nicht zugängliche Absorptionskoeffizient  $\epsilon_{II}$  wird dem  $\epsilon$ -Wert des Maximums (316 m $\mu$ ) des *p*-Trimethylammonium-azobenzol-Kations gleichgesetzt. Danach ergibt sich der Anteil der Ammonium-Form II(H) am tautomeren Gleichgewicht II(H)  $\rightarrow$  III(H) als  $\epsilon_A/\epsilon_{II}$ , jener der Azonium-Form III(H) als  $1 - (\epsilon_A/\epsilon_{II})$ .  $\epsilon_{III}$  ist gleich dem Quotienten  $\epsilon_C/\{1 - (\epsilon_A/\epsilon_{II})\}$ .

Eine analoge Rechnung mit Berücksichtigung der Absorption  $\epsilon_{III}$  von III(H) bei der Wellenlänge  $\lambda_A = 316 \text{ m}\mu$  ( $\epsilon_{III}$  ca. 2000 nach WEPSTER<sup>18)</sup>) liefert einen um 10% kleineren  $\epsilon_{III}$ -Wert (als  $\epsilon_{III}^{\text{kor.}}$  bezeichnet). Für unsere grobe Schätzung darf diese Korrektur ausser acht gelassen werden.

4. Bestimmung der relativen Basizität. Die Berechnung der  $\Delta pK_1'(X)$ -Werte der konjugaten Säuren III(X) ist nur mit einigen vereinfachenden Annahmen leicht durchführbar (vgl. Protonierungsschema S. 43).

a) Die zweifach protonierte Form IV(X) kann ausser Betracht gesetzt werden, da, wie bereits erwähnt, die Addition des zweiten Protons in II(X) oder III(X) bei einer Acidität erfolgt, die sich um einige Zehnerpotenzen von jener der ersten Protonierungsstufe unterscheidet.

b) Die Konstante  $K_T = [\text{II}(X)]/[\text{III}(X)] \approx 3$  ( $\epsilon_A/\epsilon_C$ ) des Tautomerie-Gleichgewichtes ist in der ersten Annäherung für einen Messbereich von ca. 1,0 bis 1,5 p*K'*-Einheiten unabhängig von der Säurekonzentration.

c) Die Extinktion  $\epsilon_{II}$  des Ammonium-Kations II(X) darf bei der Wellenlänge  $\lambda_C$  (Maximum der Bande C) gleich Null gesetzt werden.

Für die Konzentrationen der drei Teilchen I(X), II(X) und III(X) lassen sich nach Schema S. 43 die folgenden Beziehungen formulieren:

$$K_1' = \frac{[\text{I}][\text{H}^+]}{[\text{III}]} \quad K_T = \frac{[\text{II}]}{[\text{III}]} \quad (3)$$

$$\text{oder } [\text{I}] = \frac{K_1'}{[\text{H}^+]} [\text{III}] \quad [\text{II}] = K_T [\text{III}] \quad (3a)$$

Die Gesamtkonzentration  $M$  und die optische Dichte  $D$  einer Lösung des Gemisches von I(X), II(X) und III(X) setzen sich additiv aus den Anteilen der einzelnen Teilchen zusammen:

$$[\text{I}] + [\text{II}] + [\text{III}] = M \quad (4)$$

$$\epsilon_I [\text{I}] + \epsilon_{II} [\text{II}] + \epsilon_{III} [\text{III}] = D \quad (\text{für alle } \lambda). \quad (5)$$

Insbesondere für  $\lambda = \lambda_C$  nach der Annahme c) reduziert sich (5) zu:

$$\epsilon_I [\text{I}] + \epsilon_{III} [\text{III}] = D. \quad (5a)$$

<sup>18)</sup> Private Mitteilung von Prof. B. M. WEPSTER an Prof. H. H. JAFFÉ<sup>6)</sup>.



Die Elimination von [I], [II] und [III] aus (5a) mittels der Relationen (3a) und (4) ergibt:

$$D = M \cdot \frac{\epsilon_{\text{III}}}{1 + K_T} - \frac{K_1'}{1 + K_T} \cdot \frac{D - D_0}{[\text{H}^+]}, \quad (6)$$

$$y_i = \frac{a}{b} - \frac{x_i}{x_i}$$

worin  $D_0 = \epsilon_1 \cdot M$  die optische Dichte der neutralen Lösung bei  $\lambda_C$  ist.

Da  $K_T$  für eine Verbindung sowie  $M$  und  $D_0$  für eine Messreihe konstant bleiben, erlaubt die Gleichung (6), aus den Messungen von  $D$  bei variabler Konzentration  $[\text{H}^+]$  die  $K_1'$ - und  $\epsilon_{\text{III}}$ -Werte zu berechnen. Dies geschieht zweckmässig durch eine lineare Regression, deren Ergebnisse in der Tab. 3 zusammengefasst sind. Die  $\Delta pK_1'(X)$ -Werte der vorletzten Spalte beziehen sich auf die bereits erwähnte  $H_0'$ -Funktion<sup>13)</sup>.

Tabelle 3.  $\Delta pK_1'(X)$ -Werte der konjugaten Säuren III(X) der  $p'$ - oder  $m'$ -substituierten Derivate des  $p$ -Dimethylamino-azobenzols

Lösungsmittel: Feinsprit/wässrige Salzsäure, Vol.-Verh. 9:1

Substituent X	$\frac{K_1' \cdot 10^2}{1 + K_T}$	$\frac{\epsilon_{\text{III}}}{1 + K_T}$	$\frac{\epsilon_A}{\epsilon_C}$	$K_T \approx 3 \frac{\epsilon_A}{\epsilon_C}$	$K_1' \cdot 10^2$	$-\log K_1'$	$\Delta pK_1'(X)$	$\epsilon_{\text{III}}$
$p$ -NO <sub>2</sub> . . . . .	17,7	65300	0,13	0,39	24,6	0,61	-1,15	90700
$p$ -CN . . . . .	14,9	63400	0,13	0,39	20,7	0,68	-1,08	88100
$p$ -COCH <sub>3</sub> . . . . .	7,71	58800	0,16	0,48	11,4	0,94	-0,81	87000
$p$ -COOH . . . . .	7,08	56000	0,17	0,51	10,7	0,97	-0,77	84600
$m$ -NO <sub>2</sub> . . . . .	19,5	39500	0,31	0,93	37,6	0,43	-1,36	76200
$p$ -N <sup>+</sup> (CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> . . . . .	17,0	46600	0,26	0,78	30,3	0,52	-1,25	82900
$m$ -Cl . . . . .	11,8	39900	0,31	0,93	22,8	0,64	-1,12	77000
$p$ -Cl . . . . .	8,05	35500	0,41	1,23	17,9	0,75	-1,00	79100
H . . . . .	4,67	39500	0,30	0,90	8,87	1,05	-0,70	75100
$p$ -CH <sub>3</sub> . . . . .	3,48	36000	0,39	1,17	7,55	1,12	-0,63	78100
$p$ -OH . . . . .	1,89	20600	0,90	2,70	6,99	1,16	-0,59	76200

#### SUMMARY

The absorption spectra and relative basicities of  $p$ -dimethylamino-azobenzene and of ten of its  $p'$ - or  $m'$ -substituted derivatives have been determined. The bathochromic shift of the long-wave  $\pi \rightarrow \pi^*$ -transition on protonation of the azo link and the  $pK_1'$  values for this particular acid-base equilibrium have been compared with the respective values found previously for correspondingly substituted phenylazo-azulenes.

The  $K_1'$  values for the protonation of the azo link are based on the overall equilibrium constants and an approximate value for the constant  $K_T$  of the tautomeric equilibrium azonium cation  $\rightleftharpoons$  ammonium cation.

Organisch-chemisches Laboratorium  
der Eidg. Technischen Hochschule, Zürich