

- (1a): R' = OC₂H₅; (2a): R = R' = OR''; (3a): R = R' = OR''; (5a): R = OR''; (7a): R = CH₃;
 (1b): R' = CH₃; (2b): R = CH₃, R' = OC₂H₅; (3b): R = R' = CH₃; (5b): R = CH₃; R'' = C₂H₅; (7b): R = C₆H₅;
 (1c): R' = C₆H₅; (2c): R = OC₂H₅, R' = CH₃; (3c): R = C₆H₅, R' = CH₃;
 (2d): R = R' = CH₃; (3d): R = CH₃, R' = C₆H₅;
 (2e): R = C₆H₅, R' = CH₃; (3e): R = R' = C₆H₅;
 (2f): R = CH₃, R' = C₆H₅;
 (2g): R = R' = C₆H₅;

darauf zurückzuführen, daß das Silbersalz in der Lactim-Struktur (1) (Fehlen jeglicher Carbonyl-Valenzschwingungsbanden [6]), das Kaliumsalz in der Struktur (7) (Lage der Carbonyl-Valenzschwingungsbande wie bei den Mono-acylhydrazonen selbst) vorliegt.

Eingegangen am 30. Mai 1963 [Z 523]

[1] E. Fahr, Angew. Chem. 73, 536 (1961).

[2] R. Breslow, C. Yaroslavsky u. S. Yaroslavsky, Chem. and Ind. 1961, 1961.

[3] K. Döppert, in Arbeit befindliche Dissertation, Universität Würzburg. Das Verfahren zur Darstellung der Oxidiazoline (2) aus den Silbersalzen (1) ist dem durch Umsetzen von Diazofluoren mit α,α' -Dicarbonyl-azo-Verbindungen im allgemeinen vorzuziehen, da Dicarbonyl-azo-Verbindungen oft nur schwer rein darzustellen sind. Weiterhin ist eine gezielte Synthese der unsymmetrisch substituierten Oxidiazoline [z. B. (2e) und (2f)] über Dicarbonyl-azo-Verbindungen nicht möglich.

[4] Zur Benennung von (3) s. R. Huisgen u. A. Eckell, Tetrahedron Letters 1960, 5; R. Huisgen, R. Grashey, P. Laur u. H. Leiermann, Angew. Chem. 72, 416 (1960).

[5] Durch Kreuzversuche konnte eine zwischenmolekulare Übertragung der R-CO-Gruppe ausgeschlossen werden.

[6] Beim Vorliegen des Silbersalzes in einer anionischen Oxidiazolin-Struktur wäre die Ring-N=C-O-Bande zwischen 5,95 und 6,10 μ zu erwarten.

Wechselwirkung von Triphenylmethyl und quarternären Cycloimmonium-Salzen mit Pyridin, aromatischen und aliphatischen Aminen

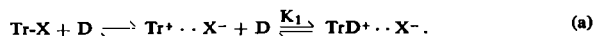
Von Prof. Dr. G. Briegleb, Dr. W. Rüttiger und Dipl.-Chem. W. Jung

Institut für Physikalische Chemie der Universität Würzburg

Prof. Dr. F. Kröhnke zum 60. Geburtstag gewidmet

n-Elektronen-Donatoren (D) wie Pyridin lagern sich an Triphenylmethyl-Kationen (Tr^+), die in Lösungsmitteln höherer DK ohne ausgesprochene n-Donator-Eigenschaft aus Triphenylhalogenmethanen entstehen [1], an und bringen deren

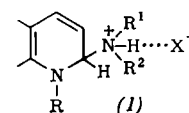
charakteristische Absorption im Sichtbaren („Halochromiebanden“ bei 435 und 415 m μ) zum Verschwinden [2]:



Es handelt sich um reversible, konzentrations- und temperaturabhängige Gleichgewichte, wie am Triphenylbrommethan absorptionspektroskopisch und leitfähigkeitsmäßig gezeigt wurde [2]. Die $\text{TrD}^+ \cdots \text{X}^-$ -Bildungskonstante bei 20 °C in sym. Tetrachloräthan beträgt $K_1 \approx 1,1 \cdot 10^5$ bis $6,6 \cdot 10^5$ l/Mol. Das Triphenylmethyl-pyridinium-bromid ($\text{TrPyr}^+\text{Br}^-$) läßt sich als farbloses Salz isolieren.

Zur Untersuchung der Elektronen-Acceptor-Fähigkeit weiterer resonanzstabilisierter aromatischer Kationen wurde das N-2,6-Dichlorbenzyl-chinolinium-Kation (N-2,6-DCIBCh^+) verwendet. Aromatische Amine, selbst das Tetramethyl-p-phenyldiamin, zeigen mit N-2,6-DCIBCh⁺ optisch erst bei sehr hohen Konzentrationen Elektronen-Donator-Acceptor-Wechselwirkung (reversible, konzentrationsabhängige Rotfärbung z. B. in CHCl_3 und CH_3CN , bei $c_{\text{Salz}} = 3 \cdot 10^{-3}$ Mol/l; $c_{\text{Amin}} = 2 \cdot 10^{-1}$ bis $1 \cdot 10^0$ Mol/l).

Aliphatische Amine (n-Butylamin, Äthanolamin, Piperidin, Triäthylamin, Triisooamylamin) dagegen liefern mit N-2,6-DCIBCh⁺ in CHCl_3 außerordentlich leicht und vollständig reversible Addukte (1) [3,4]. Es handelt sich um lösungsmittel- und konzentrationsabhängige Gleichgewichte, die bei HCl-, CH_3OH - oder H_2O -Zusatz zu Gunsten des freien Kations verschoben werden. Bei Zugabe steigender n-Butylamin-Mengen zu Lösungen der N-2,6-DCIBCh⁺X⁻-Salze in



CHCl_3 nimmt die für das Kation charakteristische Bande bei 317 m μ nach Maßgabe der Adduktbildung ab. Es entsteht eine neue langwellige Bande (340 m μ) des Addukts (1) mit zwei scharfen isobestischen Punkten (341 und 291 m μ). Das UV-Spektrum der Addukte ist weitgehend vom Lösungsmittel und vom Amin unabhängig und dem der 1,2-Dihydrochinoline [5] außerordentlich ähnlich [6].

