

hang gebracht, wonach bei der Titration von freier Polysäure der bei gegebenem Neutralisierungsgrade festgestellte pH-Wert durch Zusatz schon geringer Menge von Neutralsalz stark erhöht wird.

Als Übergang vom Verhalten der mechanisch nicht beanspruchten zum Verhalten der mechanisch gedehnten Gelfäden wird die zusätzliche Quellung festgestellt, welche die nicht oder teilweise neutralisierten Gelfäden bei einer mechanischen Dehnung erfahren.

Überraschenderweise zeigt sich, dass die nicht neutralisierten, aus Polyvinylalkohol und Polyacrylsäure bestehenden Gelfäden bei der mechanischen Dehnung in Wasser an Stelle einer Querschnittsverminderung eine *Querschnittsvergrößerung* erfahren. [Die Fäden werden beim Dehnen in Wasser dicker anstatt dünner (!)]. Die Fäden stellen damit den ersten bisher bekannten Körper dar, welcher eine *negative* POISSON'sche Zahl besitzt. Der Effekt wird durch die mit der Wasseraufnahme verbundene Erhöhung der elektrolytischen Dissoziation der im Faden enthaltenen Polyacrylsäure, bzw. durch das Expansionsbestreben der dabei entstehenden H<sup>+</sup>-Ionen gedeutet. Bei den zu 10 bis 80% neutralisierten Folien ist die POISSON'sche Zahl praktisch gleich null; d. h. es bleibt bei der mechanischen Dehnung dieser Folien der Querschnitt (infolge von Wasseraufnahme aus der umgebenden Lösung) konstant.

Physikalisch-Chemisches Institut der Universität Basel

## 67. Elektronenstruktur und physikalisch-chemische Eigenschaften von Azo-Verbindungen

### Teil VII<sup>1)</sup>: Notiz über das Absorptions-Spektrum und die Basizität des p-Trimethylammonium-phenyl-azo-azulen-Kations

von F. Gerson, J. Schulze und E. Heilbronner

(21. XII. 59)

Im Teil V<sup>2)</sup> dieser Reihe wurden die relative Basizität  $\Delta pK'(X)$  und der Umfang der bathochromen Verschiebung  $\Delta \tilde{\nu}_{B, II}(X)$ , welche die Bande II der substituierten Phenyl-azo-azulene I(X)<sup>3)</sup> bei der Protonisierung erleidet, untersucht. Unter den Substituenten X in para-Stellung des Benzol-Kerns von I(H) konnten zwei Arten unterschieden werden:

1. Substituenten p-X ohne -M-Effekt ( $\sigma_{p-X} - \sigma'_X \leq 0^4)$ , deren Einfluss auf  $\Delta pK'(X)$  und  $\Delta \tilde{\nu}_{B, II}(X)$  sich durch die HAMMETT'sche  $\rho\sigma$ -Regel unter Verwendung der üblichen  $\sigma_{p-X}$ -Werte<sup>5)</sup> beschreiben lässt, und

<sup>1)</sup> A. MÖRIKOFER & E. HEILBRONNER, *Helv.* 42, 1909 (1959).

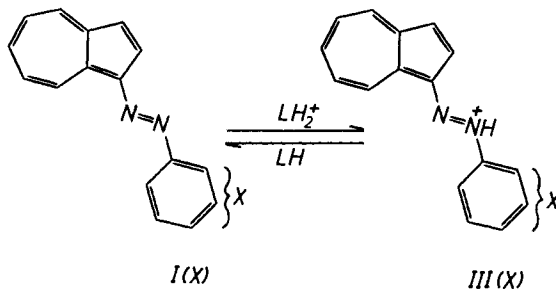
<sup>2)</sup> F. GERSON & E. HEILBRONNER, *Helv.* 42, 1877 (1959). Erratum: Seite 1898, obere Tabelle: Gerade 2, lies  $-4143 \text{ cm}^{-1}$ , statt  $-4339 \text{ cm}^{-1}$ . Vgl. Formel (2) der vorliegenden Arbeit.

<sup>3)</sup> Für Verbindungen, Absorptions-Banden und physikalisch-chemische Grössen werden die gleichen Symbole wie im Teil V<sup>2)</sup> verwendet.

<sup>4)</sup> J. D. ROBERTS & W. T. MORELAND, *J. Amer. chem. Soc.* 75, 2167 (1953). (vgl. Tab. 3 des Teils V).

<sup>5)</sup> H. H. JAFFÉ, *Chem. Reviews* 53, 1951 (1953).

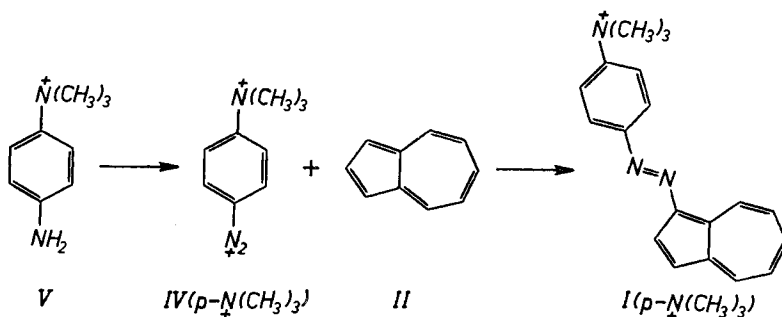
2. solche mit -M-Effekt ( $\sigma_{p-X} - \sigma'_X > 0^4$ ), für welche lediglich ein linearer Zusammenhang zwischen ihren  $\Delta pK'(p-X)$ -Werten und den Verschiebungen  $\Delta \tilde{\nu}_{B, II}(p-X)$  beobachtet wird.



Es war nun, zur Stützung der damals gezogenen Schlüsse, von Interesse, die Eigenschaften einer Verbindung zu untersuchen, deren Substituent X einen stark acidifizierenden Einfluss, aber keinen -M-Effekt besitzt. Eine solche Verbindung liegt im Falle von  $X = p-N^{\oplus}(CH_3)_3$  vor ( $\sigma_{p-N^{\oplus}(CH_3)_3} - \sigma'_{N^{\oplus}(CH_3)_3} \approx 0^4$ <sup>6)</sup>?).

### 1. Darstellung und Eigenschaften

Das p-Trimethylammonium-phenyl-azo-azulen-chlorid  $I(p-N^{\oplus}(CH_3)_3) Cl$  wurde wie die anderen Verbindungen I (X) durch die Kupplung des entsprechend substituierten Phenyl-diazonium-Ions IV (X) mit Azulen II erhalten. Die Diazokomponente V konnte über mehrere Stufen durch Methylierung von p-Dimethylamino-anilin dargestellt werden (siehe exper. Teil).



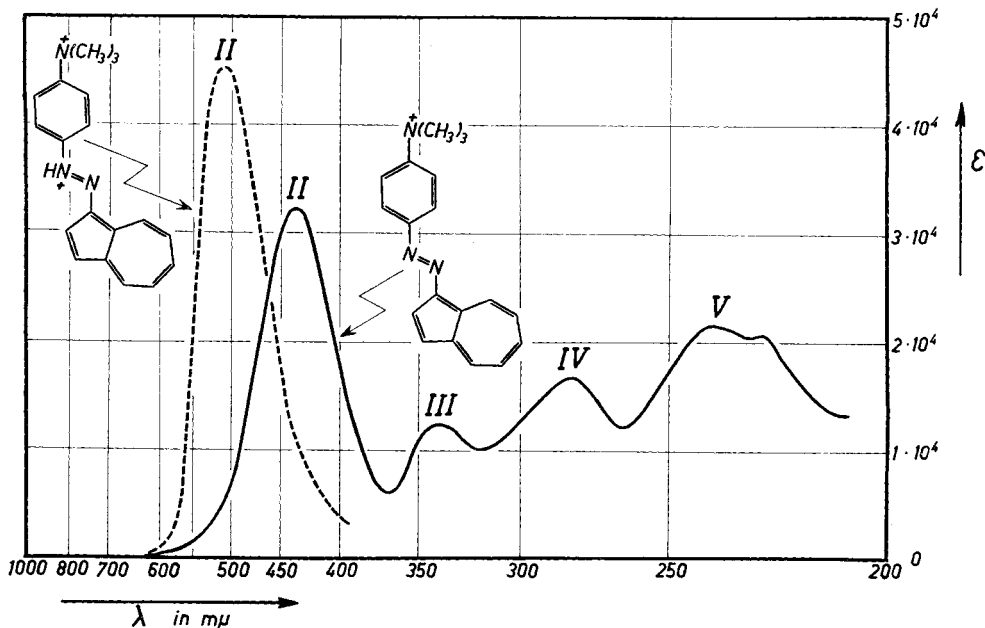
*Absorptions-Spektren* von  $I(p-N^{\oplus}(CH_3)_3)$  (gelöst in Feinsprit) und seiner konjugaten Säure  $III(p-N^{\oplus}(CH_3)_3)$ , gelöst in Äthanol/Salzsäure: s. Fig. Die Lage und Intensität der Bandenmaxima sind in der Tab. 1 angegeben. Da in Lösungsmitteln hoher Dielektrizitätskonstante die Feinstruktur der längstwelligen und intensitätsschwachen Bande I<sup>8)</sup> nicht erfasst werden kann, ist nur die Existenz dieser Bande für  $I(p-N^{\oplus}(CH_3)_3)$  im Gebiet 550–650  $\mu$  gesichert<sup>9)</sup>.

<sup>6)</sup> J. D. ROBERTS, R. A. CLEMENT & J. J. DRYSDALE, J. Amer. chem. Soc. 73, 2181 (1951).

<sup>7)</sup> Vgl. H. A. STAAB, Einführung in die theoretische organische Chemie, Weinheim 1959, Seite 586.

<sup>8)</sup> Vgl. z. B. Fig. 1 des Teils V<sup>2)</sup>.

<sup>9)</sup> Während hier neben Feinsprit auch Wasser als Lösungsmittel zur Anwendung gelangte, musste aus Löslichkeitsgründen auf Aufnahmen in Cyclohexan oder in anderen unpolaren Lösungsmitteln verzichtet werden.



Absorptions-Spektrum des *p*-Trimethylammonium-phenyl-azo-azulens und seiner konjugaten Säure (Lösungsmittel: Feinsprit bzw. Feinsprit/Salzsäure)

Tabelle 1.<sup>3)</sup> Maxima der Banden II bis V des *p*-Trimethylammonium-phenyl-azo-azulens-Kations I (*p*-N(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), sowie der Bande II\*) seiner konjugaten Säure III (*p*-N(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)

Lösungsm.	Bande:	V		IV	III	II	II*)
Feinsprit	$\lambda_{\max}(\text{m}\mu)$	226	238	281	340	436	514
	$\epsilon_{\max}$	20600	21600	16700	12300	32400	45300
Wasser	$\lambda_{\max}(\text{m}\mu)$	226	237	283	342	454	506 <sup>10)</sup>
	$\epsilon_{\max}$	20000	20500	16000	10900	29600	42600

\*) Lösungsmittel: Alkohol/Salzsäure bzw. reine Salzsäure.

Tabelle 2.<sup>3)</sup> Verschiebungen  $\Delta\tilde{\nu}_{B, II}$  (*p*-N(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>) und Basizität von I (*p*-N(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)

$$\left. \begin{aligned} \Delta\tilde{\nu}_{B, II}(X) &= \tilde{\nu}_{B, II} \{III(X)\} - \tilde{\nu}_{B, II} \{I(X)\} \\ \Delta pC_{1/2}(X) &= pC_{1/2}(X) - pC_{1/2}(H) = pC_{1/2}(X) - 1,78 \\ \Delta pK'(X) &= pK'(X) - pK'(H) \end{aligned} \right\} X = p\text{-N}(\text{CH}_3)_3$$

Lösungsmittel	$\tilde{\nu}_{B, II}(X)$		$\Delta\tilde{\nu}_{B, II}(X)$	$C_{1/2} = [\text{HCl}]_{1/2}$	$pC_{1/2}(X)$	$\Delta pC_{1/2}(X)$	$\Delta pK'(X)$	$pK(X)$
	I (X)	III (X)						
Alkohol (70-90%) Salzsäure	22940	19460	-3480	$8,53 \cdot 10^{-2}$	1,07	-0,71	-0,69	-
Reine Salzsäure	22030 <sup>10)</sup>	19760	-2270	$6,25 \cdot 10^{-4}$	3,20	-	-	3,20

In der ersten Zeile der Tab. 2 sind jene charakteristischen Daten für I(p-N(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)<sup>⊕</sup> enthalten ( $\Delta pK'(X)$ ,  $\Delta \tilde{\nu}_{B, II}(X)$ ), die nach dem identischen Verfahren wie für die übrigen wasserunlöslichen Verbindungen I(X) im Lösungsmittelsystem Äthanol (70–96-proz.)/Salzsäure gemessen wurden. In der zweiten Zeile der Tab. 2 finden sich die analogen Werte für rein wässrige Lösungen von I(p-N(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)<sup>⊕</sup> angegeben, wobei in diesem Fall der  $pC_{1/2}(p-N(CH_3)_3)^{\oplus} = pH$ -Wert direkt dem  $pK(p-N(CH_3)_3)^{\oplus}$ -Wert gleichgesetzt werden konnte.

## 2. Diskussion der Resultate

Im Teil V wurde der Zusammenhang zwischen den Verschiebungen  $\Delta \tilde{\nu}_{\max}(p-X)$  und den  $\Delta pK'(p-X)$ -Werten für die para-substituierten Phenyl-azo-azulene durch zwei Regressionsgerade wiedergegeben:

Gerade 1 (Substituent p-X ohne-M-Effekt;  $\sigma_{p-X} - \sigma'_X \leq 0$ )

$$\Delta \tilde{\nu}_{B, II}(X) = -4622 - 1528 \Delta pK'(X) \text{ in cm}^{-1}; \text{ St.-Abw.: } 119 \text{ cm}^{-1}; \quad (1)$$

Gerade 2 (Substituent p-X mit -M-Effekt;  $\sigma_{p-X} - \sigma'_X > 0$ )

$$\Delta \tilde{\nu}_{B, II}(X) = -4339 - 4143 \Delta pK'(X) \text{ in cm}^{-1}; \text{ St.-Abw.: } 195 \text{ cm}^{-1}; \quad (2)$$

Der Entscheid, zu welcher Art der Substituenten p-X die p-N(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>-Gruppe gehört, kann leicht durch Einsetzen von  $\Delta pK'(p-N(CH_3)_3)^{\oplus} = -0,69$  in die Gleichungen (1) und (2) und die Berechnung von  $\Delta \tilde{\nu}_{B, II}(p-N(CH_3)_3)^{\oplus}$  getroffen werden. Der Vergleich der so berechneten Verschiebungen  $\Delta \tilde{\nu}_{B, II}(p-N(CH_3)_3)^{\oplus}$  (ber. nach (1):  $-3570 \text{ cm}^{-1}$ ; ber. nach (2):  $-1480 \text{ cm}^{-1}$ ) mit dem experimentellen Wert von  $-3480 \text{ cm}^{-1}$  lässt eindeutig erkennen, dass ihrem rein induktiven Effekt entsprechend, die p-N(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>-Gruppe zu jenen para-Substituenten gezählt werden darf, deren basisches Verhalten sich durch die übliche HAMMETT'sche  $\rho\sigma$ -Regel beschreiben lässt.

Die Lage des Wertepaar  $\Delta pK'(p-N(CH_3)_3)^{\oplus}$  und  $\Delta \tilde{\nu}_{B, II}(p-N(CH_3)_3)^{\oplus}$  symbolisierenden Punktes auf der Regressionsgeraden (1)<sup>11</sup>, deutet jedoch darauf hin, dass der von H. H. JAFFÉ aus mehreren Reaktionen berechnete Mittelwert  $\sigma_{p-N(CH_3)_3}^{\oplus} = +0,859 \pm 0,149^5$  in unserem Fall (I(p-N(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)<sup>⊕</sup> + H<sup>⊕</sup>  $\rightleftharpoons$  III(p-N(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)<sup>⊕</sup> zu gross ausfällt<sup>6</sup>). Ein hier adäquater  $\sigma_{p-N(CH_3)_3}^{\oplus}$ -Wert lässt sich bestimmen, wenn man für die Verbindungen I(m-X) und solche I(p-X) negativer Differenz  $\sigma_{p-X} - \sigma'_X$  die im Teil V angegebenen Beziehungen (3) und (4) verwendet.

$$\Delta pK'(X) = -0,046 - 1,015 \sigma_X \quad (3a)$$

$$\sigma_X = (1/1,015) (-0,046 - \Delta pK'(X)) \quad (3b)$$

$$\Delta \tilde{\nu}_{B, II}(X) = -4552 + 1578 \sigma_X \text{ in cm}^{-1} \quad (4a)$$

$$\sigma_X = (1/1578) (4552 + \Delta \tilde{\nu}_{B, II}(X)) \quad (4b)$$

<sup>10</sup> Die  $\lambda_{\max}$ -Werte für die Bande II von III(p-N(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)<sup>⊕</sup> sind von der Salzsäure-Konzentration der Lösung abhängig. Sie betragen bei pH = 2 (schon vollständiger Umschlag) 504 m $\mu$  und nehmen mit abnehmendem pH etwas zu, so dass bei pH = 0 das Bandenmaximum bei 508 m $\mu$  liegt.

<sup>11</sup> Dieser Punkt (X = p-N(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)<sup>⊕</sup> liegt zwischen jenen für X = m-Cl ( $\sigma_{m-Cl} = +0,373$ ) und X = m-NO<sub>2</sub> ( $\sigma_{m-NO_2} = +0,710$ ).

Die nach den Formeln (3b) und (4b) mit  $\Delta pK'(p\text{-N}(\text{CH}_3)_3) = -0,69$  und  $\Delta \tilde{\nu}_{\text{B. II}}(p\text{-N}(\text{CH}_3)_3) = -3480 \text{ cm}^{-1}$  berechneten  $\sigma_{p\text{-N}(\text{CH}_3)_3}$ -Werte betragen  $+0,635$  bzw.  $+0,679$ , was einen mittleren Wert von  $+0,657$  ergibt.

Zum Einfluss der Polarität des Lösungsmittels auf das Absorptions-Spektrum und die Basizität von  $\text{I}(p\text{-N}(\text{CH}_3)_3)$  lässt sich auf Grund der experimentellen Daten der Tab. 1 und 2 folgendes bemerken:

1. Die Erhöhung der Polarität des Lösungsmittels (Ersatz von Feinsprit durch Wasser) wirkt sich deutlich nur auf die Bande II (K-Bande) von  $\text{I}(p\text{-N}(\text{CH}_3)_3)$  aus, indem diese Bande erwartungsgemäss eine beträchtliche bathochrome Verschiebung um  $-910 \text{ cm}^{-1}$  ( $+18 \text{ m}\mu$ ) erleidet, welche mit einer Intensitätsabnahme um ca. 10% bei gleichzeitiger Zunahme der Halbwertsbreite verbunden ist.

2. Der Umfang der Verschiebung  $\Delta \tilde{\nu}_{\text{B. II}}(p\text{-N}(\text{CH}_3)_3)$ , welche bei der Protonisierung der Azo-Gruppe von  $\text{I}(p\text{-N}(\text{CH}_3)_3)$  auftritt, ist in rein wässrigen Lösungen kleiner als im 70–96-proz. Alkohol ( $-2270 \text{ cm}^{-1}$  gegenüber  $-3480 \text{ cm}^{-1}$ ), was zum grösseren Teil auf die oben erwähnte starke bathochrome Verschiebung der Bande II von  $\text{I}(p\text{-N}(\text{CH}_3)_3)$  und zum kleineren Teil auf die hypsochrome Verschiebung dieser Bande von  $\text{III}(p\text{-N}(\text{CH}_3)_3)$  ( $+300 \text{ cm}^{-1} = -8 \text{ m}\mu$ ) zurückzuführen ist.

3. Die für einen 50-proz. Umschlag ( $[\text{I}(p\text{-N}(\text{CH}_3)_3)] = [\text{III}(p\text{-N}(\text{CH}_3)_3)]$ ) benötigte Salzsäurekonzentration ( $C_{1/2} = [\text{HCl}]_{1/2}$ ) ist im reinen Wasser um ca. 2 Zehnerpotenzen kleiner als im 70–96%-Äthanol ( $pC_{1/2} = -\log C_{1/2}$ : Äthanol: 1,07; Wasser: 3,20).

Für die übrigen wasserunlöslichen Phenyl-azo-azulene I (X) lassen sich zwar keine analogen Messungen durchführen, man kann jedoch aus qualitativen Versuchen schliessen, dass alle Verbindungen I (X) ein ähnliches Verhalten beim Lösungsmittelwechsel Äthanol  $\rightarrow$  Wasser aufweisen würden<sup>12</sup>.

Zum Schluss sei noch erwähnt, dass die Bande II der konjugaten Säure  $\text{III}(p\text{-N}(\text{CH}_3)_3)$  des p-Trimethylammonium-phenyl-azo-azulen-Kations bezüglich ihrer

	$\text{I}(p\text{-N}(\text{CH}_3)_2)$	$\text{III}(p\text{-N}(\text{CH}_3)_2)$	$\text{III}(p\text{-HN}(\text{CH}_3)_2)$	$\text{I}(p\text{-N}(\text{CH}_3)_3)$	$\text{III}(p\text{-N}(\text{CH}_3)_3)$
$\lambda_{\text{max}}$ in $\text{m}\mu$ :	477	671	513	436	514
$\epsilon_{\text{max}}$ :	37100	42600	46800	32400	45300

<sup>12</sup> Die bathochrome Verschiebung der Bande II der Basen I (X) mit steigender Polarität des Lösungsmittels wird durch allmähliche Wasserzugabe zur Feinsprit-Lösung erkennbar. Die analoge hypsochrome Verschiebung der Bande II der konjugaten Säuren III (X) lässt sich direkt messen, da die Verbindungen I (X) in ca. 0,1 bis 10 N Salzsäure löslich sind. Von solchen sauren Lösungen ausgehend kann man auch durch sukzessives Verdünnen das ungefähre Umschlagsgebiet, also  $pK(X) = pH$  abschätzen.

Lage und Intensität praktisch identisch mit jener der doppelt protonisierten Stufe III(p-HN(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)<sup>⊕</sup> des p-Dimethylamino-phenyl-azo-azulens ist. Damit kann die im Teil V getroffene und im Schema auf Seite 321 angeführte Zuordnung der beiden Protonisierungsstufen eindeutig bestätigt werden.

### 3. Experimentelles

*p*-Acetamido-*N,N*-dimethylanilin<sup>13</sup>): 10 g p-Amino-*N,N*-dimethylanilin wurden in einem heissen Gemisch von 4 g Eisessig und 1 g Acetanhydrid ca. 30 Min. stehen gelassen, die dunklen Kristalle der Aceto-Verbindung abfiltriert und aus Benzol/Feinsprit umkristallisiert.

*p*-Acetamido-*N,N,N*-trimethylanilinium-jodid<sup>13</sup>): 10 g p-Acetamido-*N,N*-dimethylanilin wurden mit 8,5 g Methyljodid in 100 ml Benzol 10 Std. unter Rückfluss gekocht. Das ausgeschiedene quaternäre Ammoniumsalz ergab nach dreimaliger Umkristallisation aus Methanol 9 g blaue Kristalle vom Smp. 182° (korr.).

*p*-Ammonium-*N,N,N*-trimethylanilinium (*V*)-dichlorid<sup>13</sup>): Die Lösung von 5 g p-Acetamido-*N,N,N*-trimethylaniliniumjodid in 50 ml konz. Salzsäure wurde zwecks Desacetylierung zum Sieden erhitzt und langsam eingedampft. Um die Reste des Jodids vollständig ins Chlorid überzuführen, musste durch die eiskalte Methanol-Lösung des Dihalogenids dreimal, während je 30 Min., Chlorwasserstoff durchgeleitet werden, wobei man jeweils die mit Gas gesättigte Methanol-Lösung unter vermindertem Druck eindampfte. Schliesslich wurde das Produkt durch zweimaliges Auflösen in Methanol und Fällen mit Äther gereinigt; die hellblauen Nadelchen (2,5 g) schmolzen bei 217° (korr.).

*p*-Trimethylammonium-phenyl-azo-azulen (*I*(p-N(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)<sup>⊕</sup>)-chlorid: Die Lösung von 1,115 g p-Ammonium-*N,N,N*-trimethylanilinium-dichlorid in 15 ml Wasser und 2,5 ml konz. Salzsäure wurde mit 0,345 g Natriumnitrit (in 2 ml Wasser) diazotiert. Nach der Kupplung mit 0,640 g Azulen in 15 ml Eisessig/Äther (Vol.-Verh. 1:1) liess man das Reaktionsgemisch 5 Std. stehen und neutralisierte dann vorsichtig mit 6 g Soda bis zum Verschwinden der roten Färbung. Die ausgeschiedene rohe Azo-Verbindung (ca. 1,4 g) konnte abgesaugt und mit wenig Wasser sowie mit Aceton und viel Äther gewaschen werden. Dreimalige Umkristallisation aus Feinsprit ergab 0,65 g feinkristallines Reinprodukt. Die Kristalle wurden 4 Tage bei Zimmertemperatur und 0,01 Torr über Phosphorpentoxyd getrocknet.

C <sub>19</sub> H <sub>20</sub> N <sub>3</sub> Cl	Ber. C	70,03	H	6,19	N	13,41	Cl	10,88%
	Gef. „	69,97	„	6,29	„	13,41	„	10,84%

Die Verbindung I(p-N(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)<sup>⊕</sup>Cl<sup>⊖</sup> ist nur in polaren Lösungsmitteln, wie Wasser und Alkohol, löslich, unlöslich dagegen in Benzol, Äther und Petroläther. Die trockenen Kristalle sind hygroskopisch und nehmen schon nach relativ kurzer Zeit an der Luft einige Gewichtsprocente Wasser auf. Bei höheren Temperaturen (über 100°) spaltet das p-Trimethylammonium-phenyl-azo-azulen-chlorid Methylchlorid ab und kann im Vakuum bei Sublimationsbedingungen (0,01 Torr) quantitativ in die Dimethylamino-Verbindung<sup>14</sup>) I(p-N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>) umgewandelt werden<sup>15</sup>). Der Schmelzpunkt (Zersetzungspunkt beim Atmosphärendruck) liegt bei 189° (korr.).

*Aufnahme der Absorptions-Spektren und Basizitätsmessung.* Das Spektrum von I(p-N(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)<sup>⊕</sup> wurde mittels eines BECKMAN-Recording-Spectrophotometers (Modell DK 1) aufgenommen. Die Bestimmung der relativen Basizität (pC<sub>1/2</sub> = -log[HCl]<sub>1/2</sub>) erfolgte nach dem im Teil I<sup>16</sup>) beschriebenen spektrophotometrischen Verfahren, wonach der gefundene pC<sub>1/2</sub>(p-N(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)<sup>⊕</sup>-Wert

<sup>13</sup>) J. PINNOW & E. KOCH, Ber. deutsch. chem. Ges. 30, 2860 (1898).

<sup>14</sup>) Die Verbindung I(p-N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)<sup>⊕</sup> wurde durch Schmelzpunkt (125°) und Absorptions-Spektrum identifiziert (vgl. Teil II, F. GERSON, J. SCHULZE & E. HEILBRONNER, Helv. 41, 1463 (1958)).

<sup>15</sup>) Das Gleichgewicht I(p-N(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)<sup>⊕</sup>Cl<sup>⊖</sup> ⇌ I(p-N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>) + CH<sub>3</sub>Cl liegt bei Temperaturen von 120–150° noch nicht völlig auf der rechten Seite, durch kontinuierliches Absaugen des gebildeten Methylchlorids im Vakuum wird jedoch die Entmethylierung vollständig.

<sup>16</sup>) F. GERSON & E. HEILBRONNER, Helv. 41, 1444 (1958).

mit Hilfe der im Anhang 2 des Teiles V<sup>2)</sup> angegebenen  $H_0'$ -Funktion auf  $\Delta pK'(p-N(CH_3)_3)$  umgerechnet wurde. Das gleiche Verfahren konnte auch für die Messung von  $pK(p-N(CH_3)_3)$  in Wasser angewandt werden, wobei sich jedoch in diesem Fall eine Umrechnung erübrigte.

Der CIBA AKTIENGESELLSCHAFT in Basel danken wir für die Unterstützung der vorliegenden Arbeit.

## SUMMARY

The spectroscopic properties and the basicity of p-trimethylammonium-phenyl-azo-azulene support the conclusions drawn in a previous paper concerning the influence of  $-M$  and  $+M$  active substituents on the spectrum of phenyl-azo-azulene. They also verify the structure previously assigned to the protonated p-dimethylamino-phenyl-azo-azulene. A  $\sigma_p$ -value of  $0.66 \pm 0.03$  for the trimethylammonium substituent has been obtained.

Organisch-chemisches Laboratorium  
der Eidg. Technischen Hochschule, Zürich

## 68. Eine einfache Methode zur Herstellung von in Ring A ungesättigten 9,11-Dehydro-16 $\alpha$ -methyl-steroiden

Über Steroide, 162. Mitteilung<sup>1)</sup>

von P. Wieland, K. Heusler und A. Wettstein

(18. XI. 59)

Ein wichtiges Zwischenprodukt zur Gewinnung 9-fluorierter 16 $\alpha$ -Methylcorticoide aus Hecogenin stellt das 11 $\alpha$ -Hydroxy-diketon IIa dar, dessen Herstellung wir bereits früher beschrieben haben<sup>2)3)</sup>. In diesem konnte die 11 $\alpha$ -Hydroxylgruppe leicht abgespalten und das erhaltene Monoen I mit Selendioxyd zum Trien V dehydriert werden<sup>3)</sup>. Im Verlaufe der weiteren Untersuchungen konnte nun die Umwandlung von IIa in V beträchtlich verbessert und vereinfacht werden.

Während wir früher, wie gesagt, zuerst die 9,11-Doppelbindung einführten und dann den Ring A dehydrierten, versuchten wir nun die Einführung der Doppelbindungen in umgekehrter Reihenfolge. Dabei wurde gefunden, dass sich die Einführung der 1,2- und 4,5-Doppelbindungen besonders vorteilhaft durch Bromierung und Dehydrobromierung mit Lithiumbromid und Lithiumcarbonat in Dimethylformamid durchführen lässt<sup>4)</sup>. Neben geringen Mengen eines halogenhaltigen Nebenproduktes (vgl. unten) entstand aus IIa in ca 70-proz. Ausbeute das Dien IVa<sup>5)</sup>,

<sup>1)</sup> 161. Mitt.: J. SCHMIDLIN & A. WETTSTEIN, *Helv.* **42**, 2636 (1959).

<sup>2)</sup> K. HEUSLER, J. KEBRLE, CH. MEYSTRE, H. UEBERWASSER, P. WIELAND, G. ANNER & A. WETTSTEIN, *Helv.* **42**, 2043 (1959).

<sup>3)</sup> L. EHMANN, K. HEUSLER, CH. MEYSTRE, P. WIELAND, G. ANNER & A. WETTSTEIN, *Helv.* **42**, 2548 (1959).

<sup>4)</sup> R. JOLY, J. WARNANT, G. NOMINÉ & D. BERTIN, *Bull. Soc. chim. France* **1958**, 366.

<sup>5)</sup> E. P. OLIVETO, R. RAUSSER, L. WEBER, A. L. NUSSBAUM, W. GEBERT, C. T. CONIGLIO, E. B. HERSHBERG, S. TOLKSDORF, M. EISLER, P. L. PERLMAN & M. M. PECHET, *J. Amer. chem. Soc.* **80**, 4431 (1958), geben für IVa einen bedeutend höheren Smp. an. Die UV.-Absorption unseres Diens IVa ist jedoch in guter Übereinstimmung mit dem von den amerikanischen Autoren für IVa gefundenen Wert.