

## SUMMARY

A series of *d,l*- and *meso*-1,3-diaryl-4,5-diphenylimidazolidines (II) has been prepared by condensation of formaldehyde with the corresponding *d,l*- or *meso*-1,2-diarylamino-1,2-diphenylethanes (I). Similarly, several *d,l*-1,3-diaryl-4,5-diphenyl-2-methylimidazolidines (III) have been synthesized from acetaldehyde and diamines *d,l*-I.

Significant differences in melting points and UV. spectra have been found to exist between the *d,l* and *meso* forms of the imidazolidines II.

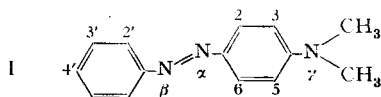
Lausanne, Laboratoire de Chimie organique de l'université

### 39. Untersuchung des Tautomeriegleichgewichtes der konjugaten Säure von 4-Dimethylamino-azobenzol mit Kernresonanz<sup>1)</sup>

von Iris Gränacher, H. Suhr, A. Zenhäusern und Hch. Zollinger

(30. XII. 60)

Seit 1930<sup>2)</sup> befassen sich mehrere Forschergruppen mit der Struktur und dem tautomeren Gleichgewicht der konjugaten Säure von 4-Amino-azobenzol-Derivaten<sup>3)</sup>. Dieses Problem ist vor allem für die theoretische organische Chemie wichtig. Ob es, wie vermutet<sup>4)</sup>, auch mit der carcinogenen Wirkung derartiger Verbindungen in *direktem* Zusammenhang steht, erscheint uns hingegen noch nicht gesichert.



Neben der Diskussion von Aciditätskonstanten ist die Struktur der konjugaten Säure von 4-Dimethylamino-azobenzol (I; DAB; Buttergelb) vor allem auf Grund der Spektren im ultravioletten und sichtbaren Bereich diskutiert worden. Beim Ansäuern der Lösung von I verschiebt sich das Absorptionsmaximum nach längeren Wellen. HANTZSCH und BURAWOY<sup>2)</sup> nahmen an, dass das Kation ein tautomeres Gleichgewicht bildet zwischen den beiden Protonakzeptoren  $\beta$ -N und  $\gamma$ -N, wobei dieses Gleichgewicht auf der Seite von  $\beta$ -N liegt. Eine rein farbentheoretische Erklärung für die bathochrome Verschiebung des Absorptionsmaximums findet sich z. B. in den Arbeiten von WIZINGER<sup>5)</sup>.

<sup>1)</sup> Vorläufige Mitteilung.

<sup>2)</sup> A. HANTZSCH & A. BURAWOY, Ber. 63, 1760 (1930).

<sup>3)</sup> G. E. LEWIS, Tetrahedron 10, 129 (1960). In dieser Arbeit ist der grösste Teil der bisher erschienenen Literatur über das vorliegende Problem zusammengestellt.

<sup>4)</sup> A. & B. PULLMAN, Cancérisation par les substances chimiques et structure moléculaire, Masson, Paris 1955, p. 264–276.

<sup>5)</sup> R. WIZINGER, Med. vlaamse chem. Vereniging 19, No. 3, 65 (1957). Wir danken Prof. WIZINGER, Universität Basel, für anregende Diskussionen.

In der Folge gelang es verschiedenen Autoren, dieses Gleichgewicht auf Grund der Extinktionen im ultravioletten und im sichtbaren Gebiete abzuschätzen<sup>6)</sup>. Zu ähnlichen Resultaten kam PULLMAN<sup>7)</sup>, indem er die Elektronendichte an den in Frage stehenden N-Atomen nach der MO-Methode berechnete.

Da von verschiedener Seite<sup>8)</sup> die auf Grund spektrophotometrischer Untersuchungen erreichten Ergebnisse<sup>2)6)</sup> bestritten wurden, ist es von Interesse, das Problem der Protonierung von 4-Dimethylamino-azobenzol mit einer grundsätzlich neuen Methode zu untersuchen. Dazu scheint uns die Kernresonanz gut geeignet zu sein.

Im Kernresonanzspektrum von 4-Dimethylamino-azobenzol (I) bewirkt ein Proton eine Verschiebung der N-CH<sub>3</sub>-Banden und der Ringprotonen in 2,6; 3,5-Stellung (A<sub>2</sub>B<sub>2</sub>-Spektrum). Wir haben nun diese Verschiebungen (chemical shifts) bei verschiedenen Derivaten von I gemessen (siehe Tabelle).

Die Kernresonanzspektren des Salzes und der betreffenden Base zeigen sowohl in der Lage der N-CH<sub>3</sub>-Protonenresonanz als auch im Abstand zwischen den Ringpro-

Kernresonanz-Spektren von 4-Dimethylamino-azobenzol (DAB)-Derivaten

Verbindung	Kernresonanzmessungen <sup>a)</sup>		Proton am $\gamma$ -N (in %)		
	b)	c)	d)	e)	f)
3'-NO <sub>2</sub> -3-Mc-DAB . . . . .	-0,85				
— fluoroborat . . . . .	-1,35				
2', 4', 6'-Tri-Cl-DAB . . . . .	-1,12	0,99	60 ± 8%		ca. 50–70%
— fluoroborat . . . . .	-1,42	0,34			
3'-Cl-DAB . . . . .	-1,10	0,99		36 ± 6%	22%
— fluoroborat . . . . .	-1,45	0,60			
DAB . . . . .	-1,10	0,99		30 ± 6%	10–23%
— fluoroborat . . . . .	-1,45	0,67			

a) Die Messungen wurden von Herrn P. CASAGRANDE auf einem V-4311-Gerät der Firma VARIAN ASSOCIATES bei einer Frequenz von 56,4 MHz mit 3-proz. Lösungen der genannten Verbindungen in wasserfreiem Acetonitril durchgeführt.

b) Shift der N-CH<sub>3</sub>-Bande in p.p.m., gemessen in Bezug auf die CH<sub>3</sub>-Bande von Acetonitril.

c) Abstand der 3,5; 2,6-Protonbanden in p.p.m.

d) %-Gehalt an Protonen am  $\gamma$ -N, berechnet aus b) unter der Annahme, dass bei 3'-NO<sub>2</sub>-3-Mc-DAB das Gleichgewicht zu 99% auf der Seite des  $\gamma$ -N liegt.

e) %-Gehalt an Protonen am  $\gamma$ -N, berechnet aus c).

f) Werte nach SAWICKI *et al.*<sup>6)</sup> auf Grund der Extinktion der Absorptionsbanden im ultravioletten und sichtbaren Spektralbereich. SAWICKI nahm die Spektren bei verschiedenen Säurekonzentrationen in verdünntem Alkohol auf; die berechneten Tautomeriegleichgewichtskonstanten sind von der Acidität abhängig.

<sup>6)</sup> E. SAWICKI, G. CILENTO, E. C. MILLER & J. A. MILLER, siehe unter <sup>3)</sup>.

<sup>7)</sup> B. PULLMAN & J. BAUDET, C. r. hebd. Séances Acad. Sci. 238, 2529 (1954).

<sup>8)</sup> H. H. JAFFÉ, J. chem. Physics 21, 415 (1953); I. M. KLOTZ, H. A. FIESS, I. Y. CHEN-HO & M. MELLODY, J. Amer. chem. Soc. 76, 5136 (1954); W. S. MCGUIRE, T. F. IZZO & S. ZUFFANTI, J. org. Chemistry 21, 632 (1956); L. PENTIMALLI, Tetrahedron 5, 27 (1959).

tonen in 3,5; 2,6 reproduzierbare Unterschiede. Die  $\text{CH}_3$ -Linie des Salzes liegt gegenüber ihrer Lage in der Base bei tieferem Feld, was möglicherweise dem Einfluss der positiven Ladung bei  $\gamma$ -N zuzuschreiben ist. Die Verschiebung beträgt rund 0,5 p.p.m.

Wegen der geringen Verschiebung wirkt sich hier ein Fehler so gross aus, dass keine gültigen Aussagen über die Lage des Gleichgewichtes gemacht werden können.

Aus den aufgenommenen Spektren ist eindeutig ersichtlich, dass bei der Protonierung von 4-Dimethylamino-azobenzol das Gleichgewicht nach  $\beta$ -N verschoben ist, und dass bei 3'-Nitro-3-methyl-4-dimethylamino-azobenzol, dessen Dimethylamino-gruppe wegen des benachbarten Substituenten aus der Ebene des aromatischen Ringes abgedreht ist, das Proton vorwiegend an  $\gamma$ -N gebunden sein muss.

Eine N-H-Bande konnte in den Spektren nicht aufgefunden werden. Möglicherweise wird sie durch die Bande des Acetonitrils verdeckt. Wir vermuten jedoch, eher, dass sie infolge des raschen Protonenaustausches nicht beobachtet werden kann<sup>9)</sup>.

Die Resultate dieser Untersuchung (siehe Tabelle, Kolonnen d und e) zeigen, dass sich Kernresonanzspektren zur Bestimmung der Lage von solchen Prototropie-Gleich-eigenen, bei denen das tautomeriefähige Proton in beiden Isomeren an Stickstoff ge-bunden ist und sich keine N-H-Banden nachweisen lassen. Diese Möglichkeit ist unseres Wissens bis jetzt kaum ausgenützt worden.

#### SUMMARY

By evaluation of nuclear magnetic resonance spectra it is possible to determine the equilibrium of the tautomeric conjugate acids of 4-dimethylamino-azobenzene derivatives.

Physikalische Anstalt der Universität Basel (I. G.)  
und  
Technisch-chemisches Laboratorium der ETH  
Zürich (H. S., A. Z. und H. Z.)

---

<sup>9)</sup> H. H. JAFFÉ fand im IR.-Spektrum von Azobenzolperchlorat auch keine N-H-Bande: *J. org. Chemistry* 24, 717 (1959); G. V. D. TIERS, S. PLOVAN & S. SEARLES, *ibid.* 25, 285 (1960), fanden im Kernresonanzspektrum eines Formazanderivates ebenfalls keine N-H-Bande.