

123. Elektronenstruktur und physikalisch-chemische Eigenschaften von Azo-Verbindungen

Teil XII¹⁾: Protonierung des *m*-Dimethylaminophenyl-azo-azulens

von F. Gerson

(20. III. 63)

In einer früheren Arbeit dieser Reihe²⁾ wurde gezeigt, dass das *p*-Dimethylaminophenyl-azo-azulen (I(*p*-N(CH₃)₂)) in schwach sauren Medien fast ausschliesslich als das Azonium-Kation II(*p*-N(CH₃)₂⁺) vorliegt. Die langwellige Absorption (671 m μ) von II(*p*-N(CH₃)₂⁺) stimmt mit der Relation (1) überein, die für *p*- oder *m*-substituierte Phenyl-azo-azulene I(X) und ihre konjugaten Säuren II(X) gilt²⁾:

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

X = Substituent B. II = Bande II

$$\Delta\tilde{\nu}_{B, II}(X) = \tilde{\nu}_{B, II}\{II(X)\} - \tilde{\nu}_{B, II}\{I(X)\}$$

σ_X = HAMMETT'scher σ -Wert des Substituenten X

Die Relation (1) verknüpft die bathochrome Verschiebung, welche die Bande II (K-Bande³⁾) der Verbindungen bei der Protonierung der Azo-Gruppe erleidet, mit der Basizität, charakterisiert durch den σ_X -Wert. Der Zusammenhang zwischen der relativen Basizität ($\Delta pK'(X)$ -Wert⁴⁾) der Verbindungen I(X) und den Konstanten σ_X ist²⁾:

$$\Delta pK'(X) = -0,046 - 1,015 \sigma_X \quad (2)$$

Durch spektroskopische Untersuchungen am *p*-Trimethylammoniumphenyl-azo-azulen-Kation (I(*p*-N⁺(CH₃)₃)) konnte die Zuordnung der Bande bei 671 m μ zum Azonium-Kation II (*p*-N(CH₃)₂⁺) bestätigt werden⁵⁾.

Dass die Azo-Gruppe in I(*p*-N(CH₃)₂) basischer ist als die Dimethylamino-Gruppe, kann wie folgt erklärt werden: Erstens bewirkt der Einfluss des Azulenkernes, dass die Azo-Gruppe der Verbindungen I(X) bereits in Medien protoniert wird, deren Acidität um ca. vier Zehnerpotenzen geringer ist als für ihre Protonierung im Azobenzol. Zweitens führt der starke +M-Effekt des *p*-Dimethylamino-Substituenten zu einer Erhöhung der Elektronendichte an der Azo-Gruppe auf Kosten derjenigen des Amino-Stickstoffs. (Dies kommt im stark negativen $\sigma_{p\text{-N(CH}_3)_2}$ -Wert von $-0,972$ ⁶⁾ zum Ausdruck, der nach Relation (1) auch für die langwellige

¹⁾ Teil XI: F. GERSON & E. HEILBRONNER, Helv. 45, 51 (1962).

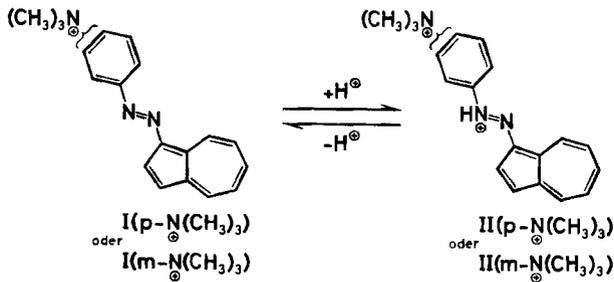
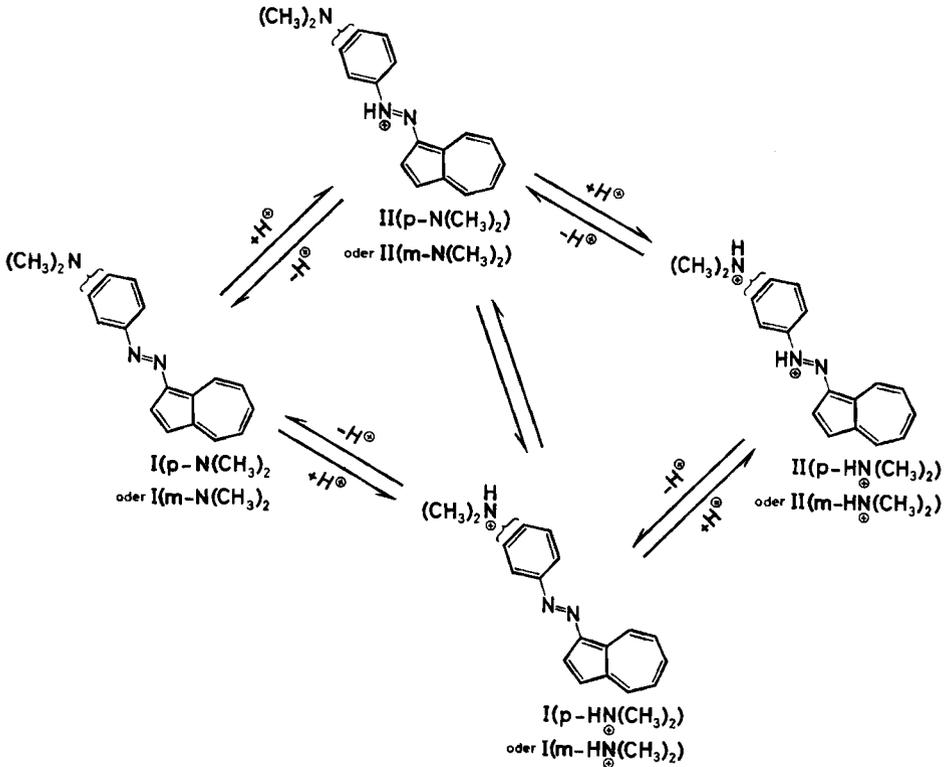
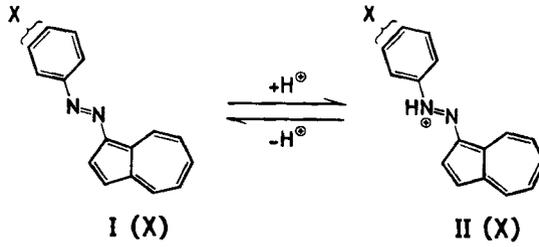
²⁾ Teil V: F. GERSON & E. HEILBRONNER, Helv. 42, 1877 (1959).

³⁾ A. BURAWOY, J. chem. Soc. 1939, 1177.

⁴⁾ Im Anhang 2 des Teils V²⁾ ist eine HAMMETT'sche Säurefunktion H'_0 für das System Äthanol (70–95-proz.)/Salzsäure bestimmt worden. Die $\Delta pK'(X)$ -Werte beziehen sich auf den $pK'(H)$ -Wert des unsubstituierten Phenyl-azo-azulens als den Nullpunkt der H'_0 -Funktion.

⁵⁾ Teil VII: F. GERSON, J. SCHULZE & E. HEILBRONNER, Helv. 43, 517 (1960).

⁶⁾ Der σ -Wert von $-0,972$ ist nicht der mittlere, sondern der grösste der von H. H. JAFFÉ⁷⁾ angegebenen $\sigma_{p\text{-N(CH}_3)_2}$ -Werte. Dieser Wert schien am besten geeignet zu sein, um den Einfluss des *p*-Dimethylamino-Substituenten auf alle spektroskopischen und basischen Eigenschaften des Phenyl-azo-azulens quantitativ zu beschreiben²⁾.



Absorption des Kations II (*p*-N(CH₃)₂) verantwortlich ist.) Befindet sich der Dimethylamino-Substituent in *m*-Stellung zur Azo-Gruppe, so sind, dem viel geringeren + M-Effekt entsprechend ($\sigma_{m-N(CH_3)_2} = -0,2117$), andere Verhältnisse zu erwarten. Um diese zu untersuchen, wurde das isomere *m*-Dimethylaminophenyl-azo-azulen (I(*m*-N(CH₃)₂)) sowie das *m*-Trimethylammoniumphenyl-azo-azulen-chlorid (I(*m*-N[⊕](CH₃)₃)Cl[⊖]) dargestellt. Im experimentellen Teil, wo die Darstellung der beiden Verbindungen beschrieben wird, sind ihre charakteristischen spektroskopischen Daten zusammengefasst (Tab. 1 und 2). Auf die graphische Abbildung der Gesamtspektren wurde verzichtet, da die Extinktionskurven in ihrem Typus jenen der anderen substituierten Phenyl-azo-azulene I(X) sehr ähnlich sind⁸).

Absorptionsspektren im sichtbaren Bereich. Fig. 1 zeigt einige der im Gebiet 400–600 $m\mu$ aufgenommenen Extinktionskurven des *m*-Dimethylaminophenyl-azo-azulens, gelöst in Feinsprit sowie in Äthanol (70–95-proz.)/Salzsäure. Die Lage und Intensität der Banden von I(*m*-N(CH₃)₂), I(*m*-HN[⊕](CH₃)₂), II(*m*-N(CH₃)₂) und II(*m*-HN[⊕](CH₃)₂) sind in Fig. 1 angegeben. Die Daten, welche die neutrale Base I(*m*-N(CH₃)₂) und das zweifach geladene Kation II(*m*-HN[⊕](CH₃)₂) betreffen, können den Spektren der neutralen bzw. stark sauren Lösungen entnommen werden (Tab. 1). Die analogen Werte für das einfach protonierte Teilchen I(*m*-HN[⊕](CH₃)₂) dürften mit ausreichender Genauigkeit jenen des *m*-Trimethylammoniumphenyl-azo-azulen-Kations I(*m*-N[⊕](CH₃)₃) im selben Medium entsprechen (Tab. 2). Die Lage der Bande des Azonium-Kations II (*m*-N(CH₃)₂) lässt sich über die Relation (1) schätzen. Der $\sigma_{m-N(CH_3)_2}$ -Wert = $-0,2117$ ergibt nach (1) die Verschiebung $\Delta\tilde{\nu}_{B, II(m-N(CH_3)_2)} = -4885 \text{ cm}^{-1}$, und das Absorptionsmaximum der Bande II, $\tilde{\nu}_{B, II}\{II(m-N(CH_3)_2)\} = \tilde{\nu}_{B, II}\{I(m-N(CH_3)_2)\} + \Delta\tilde{\nu}_{B, II}(m-N(CH_3)_2)$, sollte danach bei 19020 cm^{-1} ($526 \text{ m}\mu$) liegen. (Für die Intensität der Bande II von II(*m*-N(CH₃)₂) darf der durchschnittliche Extinktionswert der konjugaten Säuren II(X) der substituierten Phenyl-azo-azulene⁸) als grobe Näherung gelten.)

Eine Betrachtung der Extinktionskurven der Fig. 1 zeigt, dass im Falle des *m*-Dimethylaminophenyl-azo-azulens – im Gegensatz zur isomeren *p*-Verbindung – in schwach sauren Medien beide einfach geladene Teilchen I(*m*-HN[⊕](CH₃)₂) und II(*m*-N(CH₃)₂) in messbaren Mengen vorliegen. Eine Bestimmung der relativen Gleichgewichtskonzentration beider Kationen ist schwierig, weil erstens die Absorptionsmaxima von I(*m*-N(CH₃)₂) und I(*m*-HN[⊕](CH₃)₂) sowie von II(*m*-N(CH₃)₂) und II(*m*-HN[⊕](CH₃)₂) zu nahe beieinander liegen und zweitens die Umschlagsbereiche neutral/einfach protoniert und einfach/doppelt protoniert, auf die Aciditätsskala bezogen, nicht weit genug getrennt sind. Es lässt sich lediglich folgendes feststellen:

1) Die Protonierung der ersten Stufe findet vorwiegend an der *m*-Dimethylamino-Gruppe statt, da in schwach saurem Gebiet (Kurven 2 und 3 der Fig. 1) die Extinktion bei $526 \text{ m}\mu$ [Azonium-Kation II (*m*-N(CH₃)₂)] viel schwächer ist als bei $440 \text{ m}\mu$ [Ammonium-Kation I(*m*-HN[⊕](CH₃)₂)].

⁷) H. H. JAFFÉ, Chem. Reviews 53, 191 (1953).

⁸) Teil II: F. GERSON, J. SCHULZE & E. HEILBRONNER, Helv. 41, 1463 (1958).

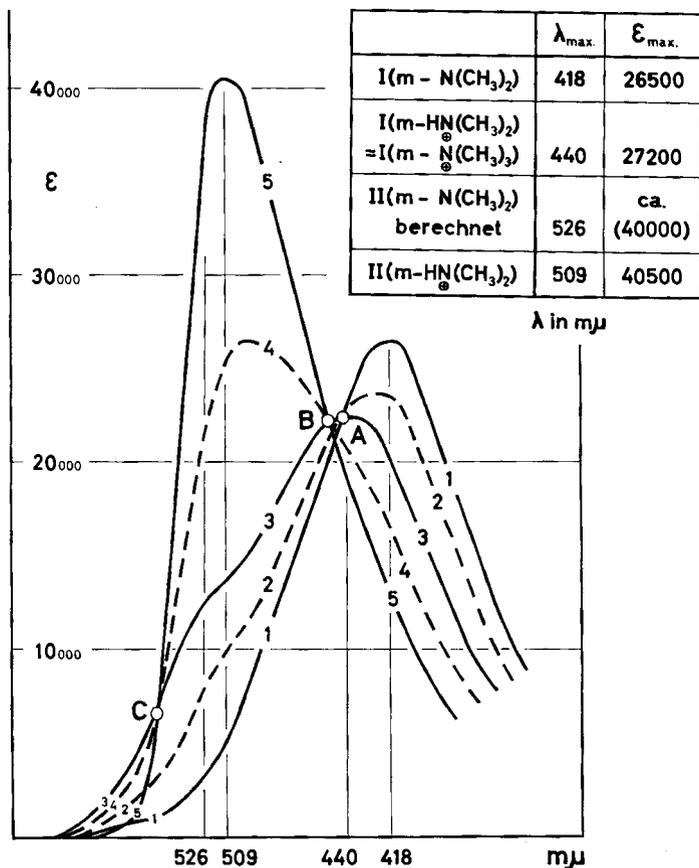


Fig. 1. Bande II der Gleichgewichtsgemische der protonierten Spezies von *m*-Dimethylamino-phenyl-azo-azulen

Lösungsmittel	Feinsprit	Äthanol (70-95-proz./Salzsäure)			
Kurve	1	2	3	4	5
$-\log [\text{HCl}]$		2,38	1,78	1,18	< 0,60
$\text{H}_0^{(4)}$		0,56	0	-0,57	< -1,16

2) Das intermediäre Auftreten des Azonium-Kations II (*m*-N(CH₃)₂) scheint gesichert zu sein. Da die nach (1) berechnete Lage des Absorptionsmaximums von II(*m*-N(CH₃)₂) nur wenig von jener des Maximums des zweifach geladenen Teilchens II(*m*-HN[⊕](CH₃)₂) abweicht, könnte die Vermutung naheliegen, dass die Absorption bei 526 $m\mu$ ausschliesslich durch II(*m*-HN[⊕](CH₃)₂) bedingt ist (Kurven 4 und 5 der Fig. 1). Für das Vorliegen von II(*m*-N(CH₃)₂) sprechen hingegen:

a) Das Erscheinen eines langwelligen Ausläufers bei $\lambda > 600 m\mu$, der nur der Bande von II(*m*-N(CH₃)₂) angehören kann, da er für schwache Acidität (Kurve 3

der Fig. 1) die höchste Extinktion aufweist und in stärker sauren Medien wieder an Intensität verliert (Kurven 4 und 5).

b) Das Auftreten des isobestischen Punktes C (Fig. 1), der dem Gleichgewicht $\text{II}(m\text{-N}(\text{CH}_3)_2) + \text{H}^\oplus \rightleftharpoons \text{II}(m\text{-HN}^\oplus(\text{CH}_3)_2)$ zugeordnet werden muss, während die beiden anderen, A und B, den Gleichgewichten $\text{I}(m\text{-N}(\text{CH}_3)_2) + \text{H}^\oplus \rightleftharpoons \text{I}(m\text{-HN}^\oplus(\text{CH}_3)_2)$ bzw. $\text{I}(m\text{-HN}^\oplus(\text{CH}_3)_2) + \text{H}^\oplus \rightleftharpoons \text{II}(m\text{-HN}^\oplus(\text{CH}_3)_2)$ entsprechen. Ein vierter isobestischer Punkt, der für das Gleichgewicht $\text{I}(m\text{-N}(\text{CH}_3)_2) + \text{H}^\oplus \rightleftharpoons \text{II}(m\text{-N}(\text{CH}_3)_2)$ charakteristisch wäre und bei ca. 460 $m\mu$ liegen sollte, befindet sich im Absorptionsbereich der Bande von $\text{I}(m\text{-HN}^\oplus(\text{CH}_3)_2)$ und entzieht sich somit der Beobachtung.

c) Der Vergleich der Spektren des *m*-Dimethylaminophenyl-azo-azulens in schwach saurer Lösung und des *m*-Trimethylammonium-Kations $\text{I}(m\text{-N}^\oplus(\text{CH}_3)_3)$ im selben Medium. Die Extinktionskurve des letzteren weist für die gleiche Acidität des Mediums weder eine Schulter bei 526 $m\mu$ noch einen Ausläufer bei $\lambda > 600 m\mu$ auf (Fig. 2b; siehe weiter unten).

Eine vorsichtige Schätzung auf Grund der Extinktionskurven der Fig. 1 ergibt für den maximalen prozentualen Anteil des Azonium-Kations $\text{II}(m\text{-N}(\text{CH}_3)_2)$ ca. 15–25%.

In Fig. 2 sind die Absorptionsspektren der beiden isomeren Dimethylaminophenyl-azo-azulene $\text{I}(p\text{-N}(\text{CH}_3)_2)$ und $\text{I}(m\text{-N}(\text{CH}_3)_2)$ sowie der entsprechenden Trimethylammoniumchloride $\text{I}(p\text{-N}^\oplus(\text{CH}_3)_3)\text{Cl}^\ominus$ und $\text{I}(m\text{-N}^\oplus(\text{CH}_3)_3)\text{Cl}^\ominus$ in neutralen bzw. schwach und stark sauren Medien zusammengestellt. Während die Extinktionskurven der Kationen $\text{I}(p\text{-N}^\oplus(\text{CH}_3)_3)$ und $\text{I}(m\text{-N}^\oplus(\text{CH}_3)_3)$ im ganzen Aciditätsbereich – abgesehen von einem geringen Intensitätsunterschied – beinahe zusammenfallen, weichen jene der Verbindungen $\text{I}(p\text{-N}(\text{CH}_3)_2)$ und $\text{I}(m\text{-N}(\text{CH}_3)_2)$ in neutralem und schwach saurem Milieu stark voneinander ab. Erst bei hoher Acidität werden, infolge der Bildung der zweifach protonierten Teilchen $\text{II}(p\text{-HN}^\oplus(\text{CH}_3)_2)$ und $\text{II}(m\text{-HN}^\oplus(\text{CH}_3)_2)$, die Spektren beider isomerer Dimethylamine fast identisch. Da in solchen Medien auch die Trimethylammonium-Salze doppelt geladene Kationen $\text{II}(p\text{-N}^\oplus(\text{CH}_3)_3)$ und $\text{II}(m\text{-N}^\oplus(\text{CH}_3)_3)$ bilden, kommt es praktisch zur Deckung der vier Extinktionskurven (Fig. 2c). Im schwach sauren Medium liegen, wie bereits diskutiert, die vier Verbindungen fast ausschliesslich als einfach geladene Teilchen vor: die Trimethylammonium-Kationen als $\text{I}(p\text{-N}^\oplus(\text{CH}_3)_3)$ und $\text{I}(m\text{-N}^\oplus(\text{CH}_3)_3)$; das *p*-Dimethylaminophenyl-azo-azulen in Form des Azonium-Kations $\text{II}(p\text{-N}(\text{CH}_3)_2)$ und das *m*-Isomere als Gemisch der Ammonium- und Azonium-Kationen $\text{I}(m\text{-HN}^\oplus(\text{CH}_3)_2)$ und $\text{II}(m\text{-N}(\text{CH}_3)_2)$, mit einem starken Übergewicht des ersteren (Fig. 2b). Frappant ist der Unterschied, der in den Absorptionsspektren der Dimethylamine $\text{I}(p\text{-N}(\text{CH}_3)_2)$ und $\text{I}(m\text{-N}(\text{CH}_3)_2)$ in neutraler Lösung, sowohl in der Lage als auch in der Intensität der Bande II zum Ausdruck kommt (Fig. 2a). Die theoretische Deutung dieser Beobachtung soll Gegenstand einer späteren Arbeit sein.

Protonenresonanz-Untersuchungen. Während in den NMR.-Spektren protonierter aromatischer Kohlenwasserstoffe die sich bildende Methylen-Gruppe anhand ihres

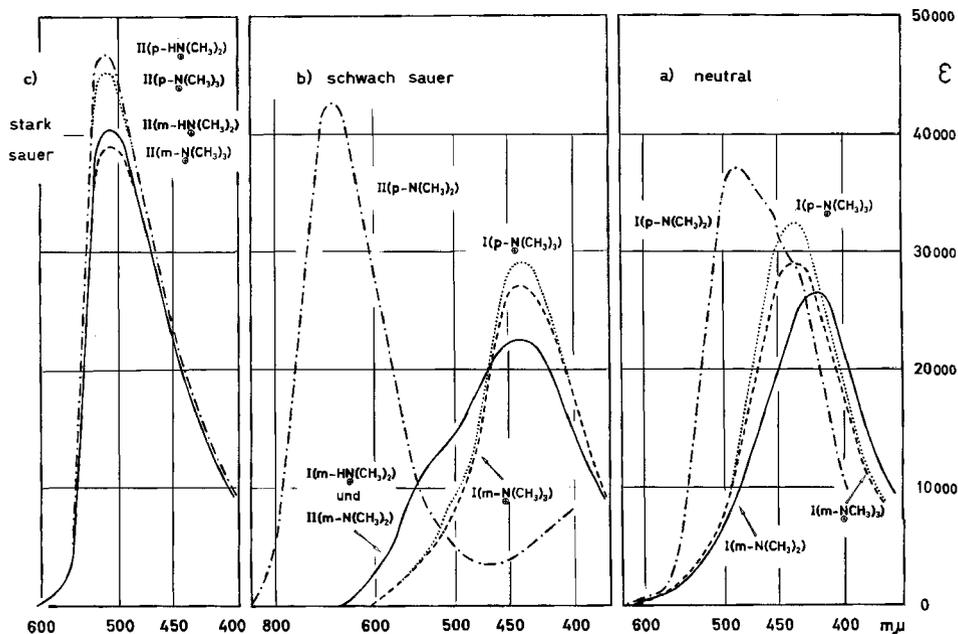


Fig. 2. Absorptionsspektren im sichtbaren Bereich (vgl. Tab. 1 und 2, sowie Ref. ⁸⁾ und ⁵⁾)

- p-Dimethylamino-phenyl-azo-azulene
- m-Dimethylamino-phenyl-azo-azulene
- p-Trimethylammonium-phenyl-azo-azulene-Kation
- · - · - m-Trimethylammonium-phenyl-azo-azulene-Kation

Lösungsmittel: a) Feinsprit; b) Feinsprit/0,1N Salzsäure (Vol.-Verh. 5:1; $H_0' = 0^4$).

c) Feinsprit/konz. Salzsäure (Vol.-Verh. 5:1)

Signals leicht zu identifizieren ist⁹⁾, sind die Untersuchungen von Verbindungen, bei denen Heteroatome, wie Stickstoff oder Sauerstoff, protoniert werden, infolge des raschen Austausches mit den Säureprotonen des Lösungsmittels erschwert. In solchen Fällen konnten die Signale des addierten Protons nur selten beobachtet werden¹⁰⁾. Über Protonenresonanzspektren von Amino-azo-Verbindungen liegt, unseres Wissens, nur eine Veröffentlichung vor¹¹⁾. In ihr sind die chemischen Verschiebungen sowohl der Ringprotonen als auch der N-Methylprotonen zur Aufklärung

⁹⁾ C. MACLEAN, J. H. VAN DER WAALS & E. L. MACKOR, *Molecular Physics* 7, 247 (1958); C. MACLEAN & E. L. MACKOR, *ibid.* 3, 223 (1960); 4, 241 (1961); M. FRASER, A. MELERA, B. B. MOLLOY & D. H. REID, *J. chem. Soc.* 1962, 3288; S. S. DANYLUK & W. G. SCHNEIDER, *Canad. J. Chemistry* 40, 1777 (1962); DORIS MEUCHE, E. HEILBRONNER, B. B. MOLLOY, D. H. REID & D. DREYER, mehrere Arbeiten über Protonenresonanz von Azulen-Derivaten, im Druck oder in Vorbereitung; V. BOEKELHEIDE, F. GERSON, E. HEILBRONNER & DORIS MEUCHE, Protonenresonanzspektren des Cycl[3,2,2]azins, im Druck.

¹⁰⁾ DORIS MEUCHE & E. HEILBRONNER, *Helv.* 45, 1965 (1962); C. MACLEAN & E. L. MACKOR, *J. chem. Physics* 2207 (1961); H. ZIMMERMANN & N. JOOP, *Z. Elektrochem.* 66, 766 (1962), sowie private Mitteilung von Dr. H. ZIMMERMANN; F. GERSON, NMR.-Untersuchungen der Protonierung von Azo-Verbindungen, unveröffentlichte Resultate.

¹¹⁾ IRIS GRÄNACHER, H. SUHR, A. ZEHNHÄUSERN & HCH. ZOLLINGER, *Helv.* 44, 313 (1961).

der Struktur der protonierten Spezies von Derivaten des *p*-Dimethylamino-azobenzols herangezogen worden. Die Banden der N-Methylprotonen scheinen für solche Untersuchungen besser geeignet zu sein, da sie scharfe und leicht erkennbare Signale liefern und ihre δ -Werte für die Amino- und Ammonium-Formen um ca. 0,6 ppm verschieden sind. Im folgenden werden die chemischen Verschiebungen der N-Methylprotonen für die Demonstration der unterschiedlichen Protonierung der Isomeren I(*p*-N(CH₃)₂) und I(*m*-N(CH₃)₂) verwendet. Obwohl die Resultate auch hier nur qualitative Schlüsse erlauben, scheint die Methode für eine breitere Anwendung geeignet zu sein.

Fig. 3 stellt die δ (CH₃)-Werte der Verbindungen I(*p*-N(CH₃)₂) und I(*m*-N(CH₃)₂) als Funktion der Acidität des Mediums dar. Als Mass für die Acidität des Lösungsmittelgemisches Aceton/Trifluoressigsäure diente der negative Logarithmus der Säurekonzentration. Eine Anzahl analoger Messdaten für die Salze I(*p*-N[⊕](CH₃)₃)Cl[⊖] und I(*m*-N[⊕](CH₃)₃)Cl[⊖] findet sich ebenfalls in Fig. 3 graphisch eingetragen; aus Löslichkeitsgründen musste hier Aceton durch Dimethylsulfoxid ersetzt werden¹²⁾. Die Konzentration betrug für alle Messungen und alle vier Verbindungen $2 \cdot 10^{-2}$ Mol/l. (Für nähere Angaben siehe exper. Teil.)

Die Resultate der Protonenresonanz-Messungen stimmen mit den spektroskopischen Ergebnissen im sichtbaren Bereich gut überein. Wie erwartet, ändern sich die δ (CH₃)-Werte der beiden Trimethylammonium-Kationen I(*p*-N[⊕](CH₃)₃) und I(*m*-N[⊕](CH₃)₃) mit steigender Acidität des Mediums nicht, da nur die relativ weit von den Methyl-Gruppen entfernte Azo-Bindung protoniert werden kann. Erst für sehr hohe Säurekonzentrationen (Volumenanteil > 10%) tritt eine geringe Erhöhung der δ (CH₃)-Werte auf, was sowohl von der Protonierung der Azo-Gruppe als auch vom reinen Lösungsmittelleffekt herrühren kann.

Wesentlich verschieden verlaufen hingegen die Kurven für die δ (CH₃)-Werte der Dimethylamino-Verbindungen I(*p*-N(CH₃)₂) und I(*m*-N(CH₃)₂) in Funktion der Acidität.

In neutraler Lösung liegen die Protonen-Signale der *p*-Dimethylamino-Gruppe bei etwas tieferem Feld als jene des *m*-Substituenten, im Gegensatz zur relativen Lage der analogen Signale der Trimethylammonium- und der protonierten Dimethylamino-Gruppen. Die Gesamtdifferenz beträgt ca. 1 ppm (0,6 + 0,3 ppm) und ist wahrscheinlich auf die verschiedenen + M-Effekte der unprotonierten Amino-Gruppe in den beiden Stellungen zurückzuführen. Da dieser + M-Effekt in *p*-Stellung viel stärker ist als in der *m*-Stellung, kann er in der ersteren mehr zur Erhöhung der Elektronegativität des Amino-Stickstoffs und zur Verminderung der magnetischen Abschirmung der Methylprotonen beitragen.

¹²⁾ Die dadurch bewirkte Änderung der chemischen Verschiebung dürfte sehr gering sein. Die δ (CH₃)-Werte, die in beiden Lösungsmitteln gemessen werden konnten, sind nur wenig voneinander verschieden:

Lösungsmittel	Verbindung	
	I(<i>p</i> -N(CH ₃) ₂)	I(<i>m</i> -N(CH ₃) ₂)
Aceton	3,10	3,04
Dimethylsulfoxid	3,08	3,03

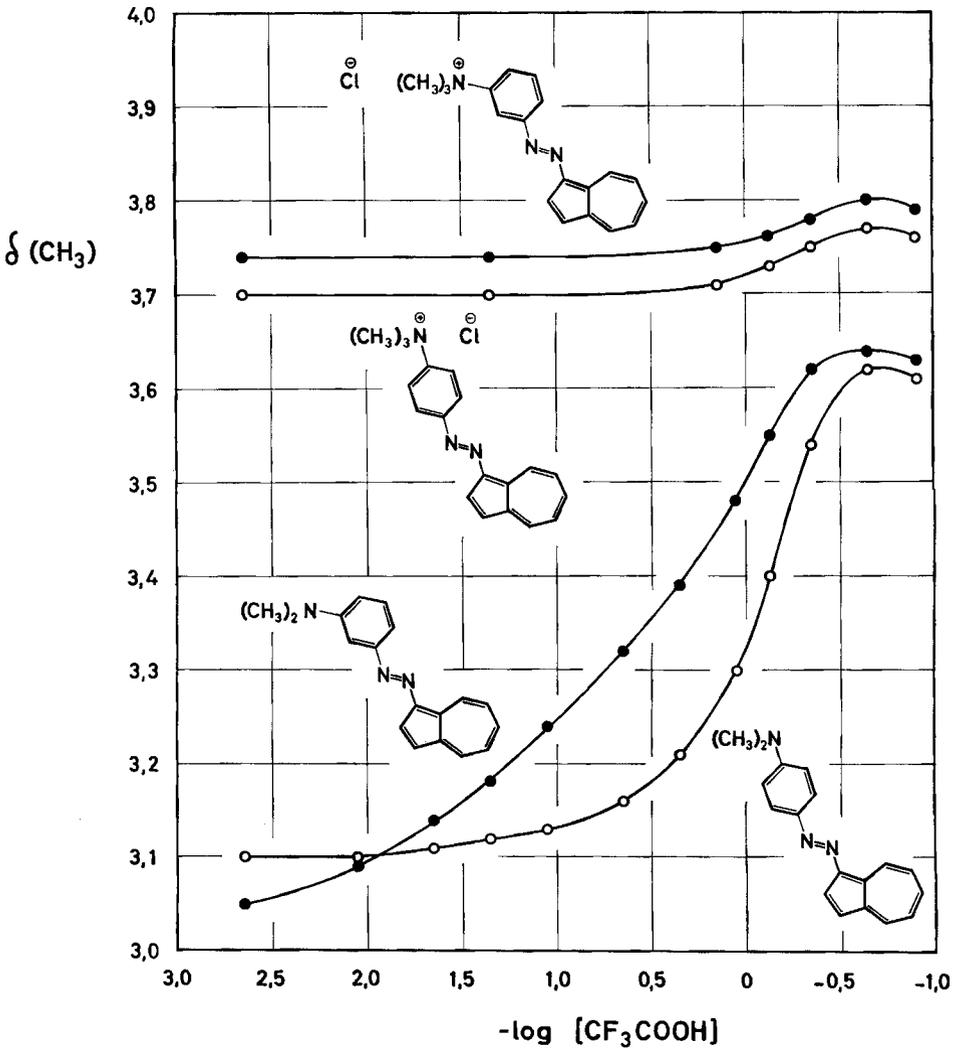


Fig. 3. Chemische Verschiebung ($\delta(\text{CH}_3)$) der *N*-Methylprotonen in den *p*- oder *m*-Dimethylamino-phenyl-azo-azulenen sowie in den entsprechenden Trimethylammonium-chloriden als Funktion der Acidität des Mediums ($-\log[\text{CF}_3\text{COOH}]$). (Vgl. Tab. 3)

○ = *p*-
● = *m*- } Verbindungen

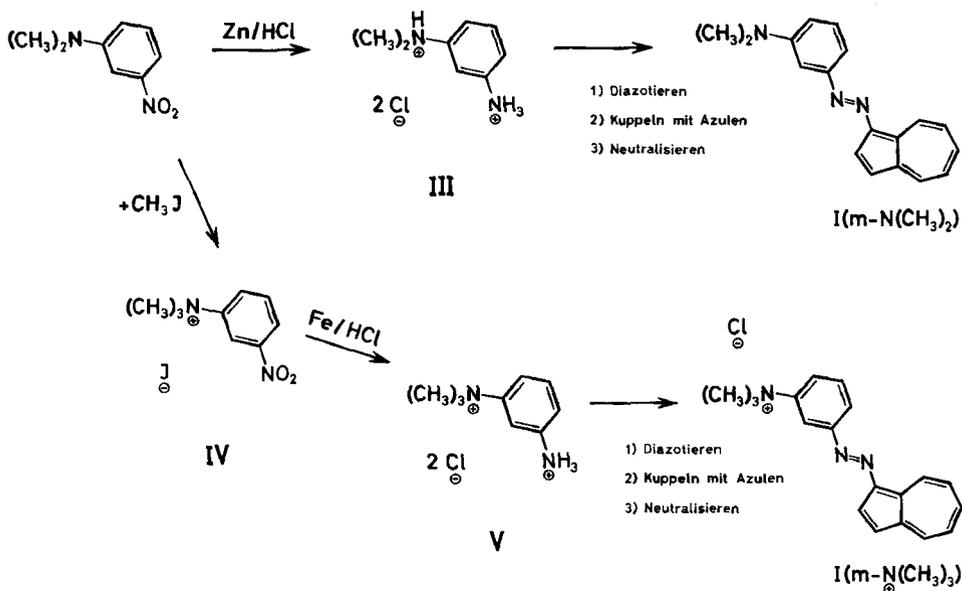
Mit zunehmender Acidität des Mediums bleibt der $\delta(\text{CH}_3)$ -Wert von I(*p*- $\text{N}(\text{CH}_3)_2$) zunächst beinahe konstant, um erst für eine Säurekonzentration $> 10^{-1}$ Mol/l deutlich anzusteigen. Der Anstieg vollzieht sich innerhalb einer Zehnerpotenz der Säurekonzentration, und die Funktion nimmt die Form einer Titrationskurve an. Dieses Verhalten stimmt mit der Tatsache überein, dass sich zunächst ausschliesslich das Azonium-Kation II(*p*- $\text{N}(\text{CH}_3)_2$) bildet und erst bei höherer Acidität die Protonierung der Amino-Gruppe einsetzt. Im Falle des isomeren *m*-Dimethylamino-

phenyl-azo-azulens beginnt die Kurve schon für schwache Acidität anzusteigen, und der Steigungsbereich erstreckt sich auf drei Zehnerpotenzen der Säurekonzentration. Dies weist darauf hin, dass die Amino-Gruppe von $I(m-N(CH_3)_2)$ schon in schwach sauren Medien protoniert wird, und dass die beiden tautomeren Kationen $I(m-HN^+(CH_3)_2)$ und $II(m-N(CH_3)_2)$ im ganzen Steigungsbereich nebeneinander auftreten. Ihr relativer Anteil lässt sich auch hier nicht leicht bestimmen. Ausserdem sind das Lösungsmittelgemisch und die Konzentration für die Protonenresonanz und die Spektren im sichtbaren Gebiet völlig verschieden, so dass die Lage des Gleichgewichtes $I(m-HN^+(CH_3)_2) \rightleftharpoons II(m-N(CH_3)_2)$ für die beiden Messmethoden stark voneinander abweichen kann.

Experimentelles

1. Darstellung der Verbindungen. – *m*-Ammonium-*N,N*-dimethylaminium-dichlorid (III): Das Ammonium-dichlorid III wurde durch die Reduktion von *m*-Nitro-*N,N*-dimethylanilin (BRITISH DRUG HOUSES, LTD., Poole, England) mit Zinkspänen in Methanol/Salzsäure erhalten¹³⁾.

m-Dimethylaminophenyl-azo-azulen [$I(m-N(CH_3)_2)$]: Die Diazotierung von 4,72 g Chlorid III, gelöst in 30 ml Wasser und 10 ml konz. Salzsäure, mit 1,56 g Natriumnitrit verlief unter starker Schaumentwicklung, die auf eine rasche Zersetzung des Diazonium-Ions deutete. Die trübe, dunkelrote Lösung wurde mit 2,88 g Azulen, gelöst in 30 ml Äther und 30 ml Eisessig, gekuppelt. Man liess die Mischung einige Stunden in der Kälte stehen, neutralisierte mit konz. Sodalösung und schüttelte mit Äther aus. Der nach Eindampfen des ätherischen Auszugs verbliebene Rückstand wurde in Petroläther/Äther (Vol.-Verh. 1:1) aufgenommen und an einer Aluminiumoxid-Säule (150 g; Aktivität I nach BROCKMANN) chromatographiert. Von den 2 Fraktionen, die mit Petroläther/Äther eluiert werden konnten, stellte die erste unverändertes Azulen dar, während die zweite die Lösung des Azofarbstoffs $I(m-N(CH_3)_2)$ enthielt. (Eine dritte Fraktion bestand aus den Zersetzungsprodukten der Diazo-Komponente.) Zweimalige Umkristallisation aus Petrol-



¹³⁾ W. STÄDEL & H. BAUER, Ber. deutsch. chem. Ges. 19, 1939 (1886).

äther ergab 350 mg reines Produkt I(*m*-N(CH₃)₂) vom Smp. 162° (korr.). Zur Analyse wurden die Kristalle 2 Tage bei Zimmertemperatur im Vakuum (0,02 Torr) getrocknet.

C₁₈H₁₇N₃ Ber. C 78,51 H 6,22 N 15,26% Gef. C 78,43 H 6,29 N 15,26%

m-Nitro-*N,N,N*-trimethylanilinium-jodid (IV): 15 g *m*-Nitro-*N,N*-dimethylanilin in 100 ml trockenem Benzol und 15 ml Methyljodid wurden mehrere Stunden unter Rückfluss gekocht, wobei das gebildete Jodid IV ausfiel. Nach Absaugen des Niederschlags engte man das Filtrat ein und setzte durch Zugabe von frischem Methyljodid die Methylierung fort. Das Verfahren wurde mehrere Male wiederholt, bis die Lösung auf 20 ml eingengt war und sich kein nennenswerter Niederschlag mehr bildete. Das Rohprodukt ergab nach zweimaliger Umkristallisation aus Methanol 11,6 g Aniliniumjodid IV (42% der Theorie). Zers.-P. bei ca. 220°.

m-Ammonium-*N,N,N*-trimethylanilinium-dichlorid (V): Eine Suspension von 15 g gereinigtem Eisenpulver in 25 ml Wasser und 25 ml konz. Salzsäure wurde unter Rühren zum Sieden gebracht. Anschliessend gab man zur heissen Suspension (Temp. 70–80°) portionenweise 7 g Nitroaniliniumjodid IV hinzu. Nach 2 Std. wurde das Reaktionsgemisch im Vakuum zur Trockne eingedampft und der Rückstand mit Methanol in einer Soxhlet-Apparatur ausgezogen. Um das Jodid vollständig in das Chlorid überzuführen, sättigte man den Auszug vor dem Eindampfen mit Chlorwasserstoff. Das Reduktionsprodukt V konnte durch mehrmaliges Auflösen in Methanol und Fällen mit Äther gereinigt werden. Ausbeute 2,5 g (52%); Zers.-P. bei ca. 175°.

m-Trimethylammoniumphenyl-azo-azulen-chlorid [I(*m*-N(CH₃)₃)Cl]: Die Diazotierung von 1,115 g Dichlorid V, gelöst in 15 ml Wasser und 2,5 ml konz. Salzsäure, mit 0,345 g Natriumnitrit lieferte eine klare, nur schwach gelbe Lösung des Diazoniumsalzes, das anschliesslich mit 0,640 g Azulen, gelöst in einem Gemisch von 8 ml Äther und 8 ml Eisessig, gekuppelt wurde. Nach mehrstündigem Stehenlassen in der Kälte neutralisierte man die Lösung mit 4 g Soda, wobei ein Farbumschlag von Tiefrot nach Olivgrün erfolgte und der rohe Azofarbstoff I(*m*-N(CH₃)₃)Cl ausfiel. Der Niederschlag wurde abgesaugt, mit wenig Wasser und Aceton sowie mit viel Äther gewaschen und je einmal aus Äthanol/Äther, Methanol/Äther und Methanol/Aceton umkristallisiert. Man erhielt 1,2 g reines Trimethylammonium-chlorid I(*m*-N(CH₃)₃)Cl, das sich bei 176° (korr.) unter Abspaltung von Methylchlorid zersetzt. Zur Analyse wurden die hygroskopischen Kristalle 2 Tage über Phosphorpentoxid bei Zimmertemperatur im Vakuum (0,01 Torr) getrocknet.

C₁₉H₂₀N₃Cl Ber.*) C 68,30 H 6,31 N 12,66 Cl 10,61 %
Gef. „ 68,18 „ 6,31 „ 12,58 „ 10,41 %

*) für ca. 2,5% Wassergehalt.

2. Aufnahme der Absorptionsspektren. – Die Spektren der Dimethylamino-Verbindung I(*m*-N(CH₃)₂) und des Trimethylammonium-Kations I(*m*-N(CH₃)₃) wurden mittels eines selbst-

Tabelle 1. *Maxima der Banden des m-Dimethylaminophenyl-azo-azulens*
(Wellenlängen λ in μ)

a) Lösungsmittel: Cyclohexan

Bande ¹⁴⁾	V	IV	III	II	I
λ_{max}	231	267 283	327	412	565 589 614 642 674
ϵ_{max}	28100	19500 20300	16100	26700	650 590 580 430 340

b) Lösungsmittel: Feinsprit; *) Feinsprit/konz. Salzsäure (Vol.-Verh. 5:1)

Bande	V	IV	III	II	II*)
λ_{max}	232	284	330	418	509
ϵ_{max}	31100	19700	14100	26500	40500

¹⁴⁾ Die Numerierung der Banden ist die gleiche wie in den früheren Arbeiten der Reihe²⁾⁵⁾⁸⁾.

registrierenden ZEISS-Spektrophotometers (Modell RPQ 20 AV) aufgenommen. Als Lösungsmittel kamen optisch reines Cyclohexan (BRITISH DRUG HOUSES LTD., Poole, England), Feinsprit, sowie Salzsäure (MERCCK, Darmstadt, Deutschland) zur Anwendung. Die charakteristischen Daten sind in Tab. 1 und 2 angegeben. Der Messfehler in Wellenlängen λ beträgt $0,5 \mu\mu$ im UV.-Gebiet und $1 \mu\mu$ im sichtbaren Bereich, derjenige des Extinktionskoeffizienten ϵ bis 5% des gemessenen Wertes.

Tabelle 2. *Maxima der Banden des m-Trimethylammoniumphenyl-azo-azulen-Kations*
(Wellenlängen λ in $\mu\mu$)

a) Lösungsmittel: Feinsprit; *) Feinsprit/0,01N Salzsäure (Vol.-Verh. 5:1);
**) Feinsprit/konz. Salzsäure (Vol.-Verh. 5:1)

Bande ¹⁴⁾	V	IV	III	II	II*)	II**)
λ_{max}	238	281	338	435	440	510
ϵ_{max}	18100	15300	11400	28400	27200	39000

b) Lösungsmittel: Wasser; *) wässrige Salzsäure (ca. 2N)

Bande	V	IV	III	II	II*)
λ_{max}	226–236	282	338	452	505
ϵ_{max}	19100	15000	10300	26600	37600

3. Protonenresonanz-Messungen¹⁵⁾. – Die zu messenden Verbindungen wurden im Messröhrchen direkt eingewogen. Die Einwaagen betragen $2,75 \pm 0,01$ mg im Falle der Amine $I(p-N(CH_3)_2)$ und $I(m-N(CH_3)_2)$ und $3,26 \pm 0,01$ mg für die Ammoniumchloride $I(p-N(CH_3)_3)Cl$ und

Tabelle 3. *Chemische Verschiebung ($\delta(CH_3)$) der N-Methylprotonen der isomeren Dimethylamino-phenyl-azo-azulene $I(p-N(CH_3)_2)$ und $I(m-N(CH_3)_2)$, sowie der Trimethylammonium-Kationen $I(p-N(CH_3)_3)$ und $I(m-N(CH_3)_3)$ für verschiedene Acidität des Mediums*

Lösungsmittelsystem: a) Aceton/Trifluoressigsäure
b) Dimethylsulfoxid/Trifluoressigsäure

[CF ₃ COOH] Mol/l	-log [CF ₃ COOH]	$\delta(CH_3)$			
		$I(p-N(CH_3)_2)$ a)	$I(m-N(CH_3)_2)$ a)	$I(p-N(CH_3)_3)$ b)	$I(m-N(CH_3)_3)$ b)
0		3,10	3,04	3,70	3,74
$2,244 \cdot 10^{-3}$	2,65	3,10	3,05	3,70	3,74
$8,975 \cdot 10^{-3}$	2,05	3,10	3,09		
$2,244 \cdot 10^{-2}$	1,65	3,11	3,13		
$4,488 \cdot 10^{-2}$	1,35	3,12	3,18	3,70	3,74
$8,975 \cdot 10^{-2}$	1,05	3,13	3,24		
$2,244 \cdot 10^{-1}$	0,65	3,16	3,32		
$4,488 \cdot 10^{-1}$	0,35	3,21	3,39	3,71	3,75
$8,975 \cdot 10^{-1}$	0,05	3,30	3,48		
1,364	-0,13	3,40	3,55	3,73	3,76
2,244	-0,35	3,54	3,62	3,75	3,78
4,488	-0,65	3,62	3,64	3,77	3,80
8,078	-0,91	3,61	3,63	3,76	3,78

¹⁵⁾ Herrn A. AEBI danke ich für die sorgfältig ausgeführten Einwaagen. Ferner bin ich Frau A. v. WARTBURG für die Aufnahmen der zahlreichen Protonenresonanz-Spektren zu grossem Dank verpflichtet.

I($m\text{-N}(\text{CH}_3)_3$)Cl. Als Lösungsmittel kamen reines Aceton (MERCK, Darmstadt, Deutschland) sowie destilliertes Dimethylsulfoxid und Trifluoressigsäure (FLUKA, Buchs, St. Gallen) zur Anwendung. Die Lösungen wurden durch Hinzufügen des genau abpipettierten Volumens von 0,5 ml zur eingewogenen Substanzmenge hergestellt (Gemische Aceton/Trifluoressigsäure zu den Aminen, Dimethylsulfoxid/Trifluoressigsäure zu den Ammoniumchloriden). Für alle Messungen, die im gleichen Röhrchen ausgeführt wurden, konnte vollständige Auflösung der Substanz erzielt werden, was einer Konzentration von $2 \cdot 10^{-2}$ Mol/l entspricht.

In Tab. 3 sind die δ -Werte der N-Methylprotonen der vier Verbindungen für den variablen Aciditätsbereich zusammengestellt. Die Spektren wurden mittels eines VARIAN-A-60-Spektrometers mit Tetramethylsilan als internem Standard aufgenommen. In einigen Fällen war das Signal der N-Methylprotonen durch einen ^{13}C -Satelliten der Hauptbande des Lösungsmittels teilweise verdeckt; solche Messungen wurden durch die Verwendung von deuteriertem Aceton (EIDG. INSTITUT FÜR REAKTORFORSCHUNG, Würenlingen, Aargau) und deuteriertem Dimethylsulfoxid (MERCK, Darmstadt, Deutschland) kontrolliert. Der Messfehler eines $\delta(\text{CH}_3)$ -Wertes beträgt $\pm 0,01$ Einheit.

Anhang

Relative Basizität des m-Trimethylammoniumphenyl-azo-azulen-Kations. In Tab. 4 sind die in Äthanol (70–95-proz.)/Salzsäure und in reiner Salzsäure spektrophotometrisch gemessenen $\Delta pK'(m\text{-N}(\text{CH}_3)_3\text{-}^{\oplus})$ und $pK(m\text{-N}(\text{CH}_3)_3)$ -Werte des m-Trimethylammoniumphenyl-azo-azulen-Kations angegeben. In Tabelle 4 finden sich auch jene bathochromen Verschiebungen $\Delta\nu_{\text{B. II}}$ ($m\text{-N}(\text{CH}_3)_3$) eingetragen, welche die Bande II infolge der Protonierung erleidet. Die in Alkohol/Salzsäure gemessenen Daten können nach den Relationen (1) und (2) mit den entsprechenden Werten $\Delta pK'(X)$ und $\Delta\tilde{\nu}_{\text{B. II}}(X)$ der substituierten Phenyl-azo-azulene direkt verglichen werden²⁾. Ist, wie im Falle $X = m\text{-N}(\text{CH}_3)_3$, der Wert σ_X des Substituenten X umstritten¹⁸⁾, so lässt sich bei Kenntnis von $\Delta\tilde{\nu}_{\text{B. II}}(X)$ oder $\Delta pK'(X)$ der «beste» σ_X -Wert nach den obengenannten Formeln berechnen.

Tabelle 4. Verschiebungen $\Delta\tilde{\nu}_{\text{B. II}}(m\text{-N}(\text{CH}_3)_3)$ und relative Basizität des m-Trimethylammoniumphenyl-azo-azulen-Kations

$$\begin{aligned} & \text{(Wellenlängen } \lambda \text{ in } \mu\mu, \text{ Wellenzahlen } \tilde{\nu} \text{ in } \text{cm}^{-1}) \\ \Delta\tilde{\nu}_{\text{B. II}}(X) &= \tilde{\nu}_{\text{B. II}}\{\text{II}(X)\} - \tilde{\nu}_{\text{B. II}}\{\text{I}(X)\}; \text{B. II} = \text{Bande II, } X = m\text{-N}(\text{CH}_3)_3 \\ pC_{1/2} &= -\log [\text{HCl}]_{1/2}; C_{1/2} = [\text{HCl}]_{1/2}; 1/2 = 50\text{-proz. Protonierung} \end{aligned}$$

Lösungsmittel	$\lambda_{\text{B. II}}(X)$		$\tilde{\nu}_{\text{B. II}}(X)$		$\Delta\tilde{\nu}_{\text{B. II}}(X)$	$C_{1/2}$	$pC_{1/2}$	$\Delta pK'(X)^4)$	pK
	I (X)	II (X)	I (X)	II (X)					
Alkohol (70–90-proz.)/ Salzsäure	435	510	23000	19610	– 3390	$9,09 \cdot 10^{-2}$	1,04	– 0,73	
reine Salzsäure	453	505	22080	19800	– 2280	$1,03 \cdot 10^{-3}$	2,99		2,99

$$\sigma_X = (1/1578) (4552 + \Delta\tilde{\nu}_{\text{B. II}}(X)) \quad (1a)$$

$$\sigma_X = (1/1,015) (-0,046 - \Delta pK'(X)) \quad (2a)$$

Für $\Delta\tilde{\nu}_{\text{B. II}}(m\text{-N}(\text{CH}_3)_3) = -3390 \text{ cm}^{-1}$ und $\Delta pK'(m\text{-N}(\text{CH}_3)_3) = -0,73$ ergeben sich aus (1a) bzw. (2a) die $\sigma_{m\text{-N}(\text{CH}_3)_3}$ -Werte von +0,736 bzw. +0,765, oder ein Mittelwert von +0,750.

Ein analoges Verfahren lieferte im Falle des p-Trimethylammoniumphenyl-azo-azulen-Kations

¹⁸⁾ Der von JAFFÉ angegebene⁷⁾ mittlere Wert von $\sigma_{m\text{-N}(\text{CH}_3)_3} = +0,904$ stützt sich auf Messresultate von nur drei Reaktionstypen.

einen $\sigma_{p-N(CH_3)_3}$ -Wert von $+0,657^5$). Der stärker acidifizierende Einfluss des Trimethylammonium-Substituenten in *m*-Stellung, verglichen mit jenem in *p*-Stellung, steht mit den Messungen anderer Autoren in Übereinstimmung¹⁷⁾.

Der CIBA-AKTIENGESELLSCHAFT in Basel und dem SCHWEIZERISCHEN NATIONALFONDS (Projekt Nr. 2287) danke ich für die Unterstützung dieser Arbeit.

SUMMARY

The absorption spectra of *m*-dimethylaminophenyl-azo-azulene in weakly acid solutions have been recorded and the possible structures of its first conjugate acid discussed. In contrast to its *p*-isomer, the compound is protonated mostly on the amino nitrogen, although a measurable amount of the azonium cation is also present. Chemical shifts of the amino methyl protons have been used to demonstrate the difference in protonation of the *p*- and *m*-isomers. The proton resonance results are in qualitative agreement with the conclusions drawn from the absorption spectra in the visible region.

m-Trimethylammoniumphenyl-azo-azulene chloride has also been prepared and its spectroscopic and basic properties investigated. The σ -value, $0,75 \pm 0,03$, for the trimethylammonium substituent has been derived.

Laboratorium für Organische Chemie,
Eidg. Technische Hochschule, Zürich

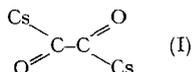
¹⁷⁾ J. D. ROBERTS, R. A. CLEMENT & J. J. DRYSDALE, J. Amer. chem. Soc. **73**, 2181 (1951).

124. Zur Kenntnis der sogenannten «Alkalicarbone» I Die Kristallstruktur des Kalium-acetylendiols, $KOC\equiv COK$

von E. Weiss und W. Büchner

(25. III. 63)

Geschmolzenes Kalium reagiert, wie schon sehr lange bekannt ist, mit Kohlenmonoxid unter Bildung einer dunkelgefärbten, pyrophoren Masse der Bruttozusammensetzung KCO^1), die mit Wasser sehr lebhaft reagiert. Bei vorsichtiger Hydrolyse erhält man geringe Mengen von Hexahydroxybenzol, was dazu führte, die Ausgangsverbindung als Kaliumsalz des Hexahydroxybenzols²⁾, $K_6O_6C_6$, aufzufassen. Dagegen konnte bei der in entsprechender Weise dargestellten Cäsiumverbindung nach saurer Hydrolyse Glyoxal nachgewiesen werden³⁾. Dieses soll aus dimetalliertem Glyoxal (I) oder dem Cäsiumsalz des hypothetischen Acetylendiols (II) entstanden sein.



¹⁾ J. LIEBIG, Ann. Chem. Pharm. **11**, 182 (1834); B. BRODIE, *ibid.* **113**, 358 (1860).

²⁾ R. NIETZKI & TH. BENCKISER, Ber. deutsch. chem. Ges. **18**, 1834 (1885).

³⁾ L. HACKSPILL & L. A. VAN ALTENA, C. r. hebdom. Séances Acad. Sci. **206**, 1818 (1938).