

131. Azidiniumsalze¹⁾

10. Mitteilung [1]

**Struktur-Reaktivitäts-Beziehungen in Serien quartärer
N-Heteroaromaten: Diazogruppen-Übertragungsreaktion hetero-
cyclischer Azidiniumsalze auf 1-(*p*-Sulfophenyl)-3-methyl-
pyrazolin-5-on und 1-(*m*-Sulfophenyl)-3-methyl-5-amino-pyrazol²⁾³⁾**

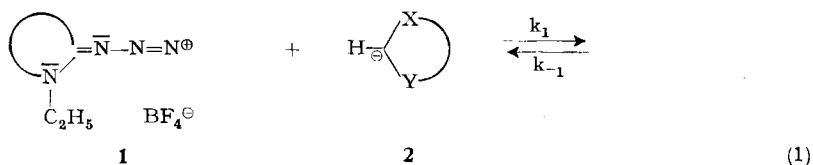
von Heinz Balli, Bruno Hellrung und Annemarie Kneubühler-Hof

Institut für Farbenchemie der Universität Basel

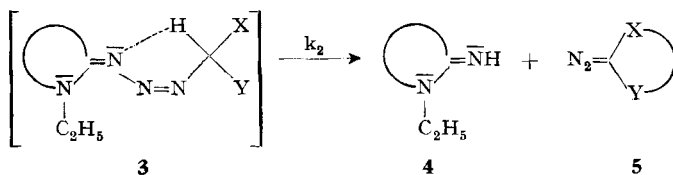
(20. XI. 73)

Zusammenfassung. Es wurde die Diazogruppen-Übertragungsreaktion von Azidiniumsalzen des Typs **1** auf 1-(*p*-Sulfophenyl)-3-methyl-pyrazolin-5-on und 1-(*m*-Sulfophenyl)-3-methyl-5-amino-pyrazol untersucht und die Geschwindigkeitskonstante der Reaktion in Abhängigkeit vom Heterocyclus des Azidiniumsalzes bestimmt. Die Geschwindigkeitskonstanten k_1 zeigen untereinander und mit den aus den pK -Werten der Iminoverbindungen **4** definierten σ_{Het} -Werten [1] eine gute Korrelation in Form einer linearen Freien-Energie-Beziehung.

Azidiniumsalze **1** [4] reagieren mit (C-H)-sauren Verbindungen **2** unter Übertragung der Diazogruppe [2] [3] [5].



X, Y = aktivierende Gruppen



Die Geschwindigkeitskonstante k_1 ist für die Gesamtreaktion geschwindigkeitsbestimmend und wird empfindlich durch den Heterocyclus des Azidiniumsalzes beeinflusst [2] [3]. Ziel dieser Arbeit ist, eine lineare Freie-Energie-Beziehung zwi-

¹⁾ Anmerkung der Redaktion: Dieser Name ist nicht in den IUPAC-Regeln der organischen Nomenklatur zu finden. Seine Ableitung wird in der 1. Mitt. [Liebigs Ann. Chem. 647, 1 (1961)] dargelegt. Um den Zusammenhang mit früheren Abhandlungen der gleichen Reihe zu wahren, wird auf Wunsch von Prof. Balli der Titel «Azidiniumsalze» beibehalten.

²⁾ Aus der Dissertation B. Hellrung [2].

³⁾ Aus der Dissertation A. Hof [3].

schen $\log k_1$ und σ_{Het} -Werten [1] [6] aufzuzeigen und eine relative Elektrophilie-Reihe der Azidiniumsalze **1** zu gewinnen.

Bereits 1945 stellte *Brooker* [7] aufgrund spektroskopischer Messungen an unsymmetrischen und symmetrischen Cyaninfarbstoffen eine Basizitätsskala von 25 Heterocyclen auf. Zur Einordnung benutzte er die «Deviation» D , die nach (2) aus den Absorptionsmaxima des unsymmetrischen Cyaninfarbstoffes (M_{ab}) und der symmetrischen Farbstoffe eines Standardheterocyclen (M_{aa}) und des zu untersuchenden Heterocyclen (M_{bb}) errechnet wurde.

$$D = 1/2 (M_{\text{aa}} + M_{\text{bb}}) - M_{\text{ab}} \quad (2)$$

Imoto [8] leitete aus den Dissoziationskonstanten heterocyclischer Carbonsäuren entsprechend (3) für einige Heterocyclen σ_a -Werte ab. Aus den Geschwindigkeitskonstanten der Azokupplung heterocyclischer Diazoniumsalze wurden ebenfalls Substituentenkonstanten σ abgeleitet [9].

$$\sigma_a = \log (K/K_0) ; K_0 \text{ für Benzoessäure} \quad (3)$$

Zuman [10] konnte aus polarographischen Messungen der Halbstufenpotentiale substituierter Heterocyclen nach (4) einigen heterocyclischen Verbindungen $\sigma_{\text{Het, X}}$ -Werte zuordnen. X ist hierbei eine polarographisch aktive Gruppe (z.B. $-\text{NO}_2$, $-\text{CHO}$, $-\text{CN}$, $-\text{N}_2^{\oplus}$); der heterocyclische Rest wird als Substituent betrachtet.

$$E_{1/2} = \varrho \pi, x \cdot \sigma_{\text{Het, X}} + M_X ; \sigma_{\text{Phenyl}} = 0 \quad (4)$$

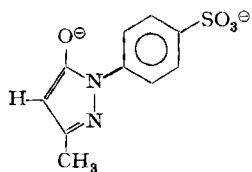
Andere Ansätze über Substituenteneffekte an Heterocyclen durch pK -Messungen [11], NMR.-Spektrometrie [12] oder quantenmechanische Rechnungen [13] [14] sind bekannt. – Wir schliessen uns den oben gegebenen Definitionen an und postulieren in Anlehnung an die Gleichung von *Swain-Scott* [15] die Freie-Energie-Beziehung (5) [1]:

$$\log (k/k_0) = \varrho \cdot \sigma_{\text{Het}} \quad (5)$$

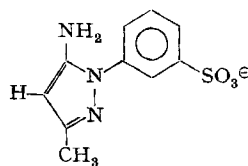
Der Wert $\sigma_{\text{Het}} = 0$ soll zunächst dem reaktionsträgsten, von uns untersuchten System zugeordnet werden, die Substratkonstante $\varrho = 1$ dem einfachsten Reaktionstyp, dem Säure/Base-Gleichgewicht der Iminoverbindung **4** [1].

Ergebnisse und Diskussion. – Es wurden die Geschwindigkeitskonstanten k_1 der Diazogruppen-Übertragungsreaktion der heterocyclischen Azidiniumsalze **1a-1** auf 1-(*p*-Sulfophenyl)-3-methyl-pyrazolin-5-on und 1-(*m*-Sulfophenyl)-3-methyl-5-amino-pyrazol in wässriger gepufferter Lösung gemessen [2] [3]. Der beschriebene Reaktionsmechanismus (1) konnte (einschliesslich der hier nicht ausgeführten Konkurrenzreaktionen [16] und Folgereaktionen [3] [5]) gesichert werden.

Edukte der Reaktion sind das Kation in **1** und das Dianion **6** bzw. das Monoanion **7**.



6



7

In Übereinstimmung damit wird ein «primärer Salzeffekt» der zwei oben erwähnten Pyrazolderivate [17] $z_{AZB} = -2$ [2] bzw. -1 [3] gefunden.

Reaktionsprodukte sind die Iminoverbindungen **4** und 1-(*p*-Sulfophenyl)-3-methyl-4-diazo-pyrazolin-5-on bzw. 1-(*m*-Sulfophenyl)-3-methyl-5-amino-pyrazol-4-diazonium-Ion.

In Fig. 1 ist für das Azidiniumsalz 2-Azido-3-äthyl-benzthiazolium-fluoroborat (**1j**) die Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstante k (1. Ordnung) von der Konzentration an Edukt **6**, die sich nach (6) aus dem pH-Wert und der Gesamtkonzentration c_0 der zweifach protonierten Komponente **6** errechnen lässt, dargestellt.

$$c_6 = c_0 / (1 + 10^{A_1} + 10^{A_1+A_2}); A_1 = pK_1^{(6)} - pH; A_2 = pK_2^{(6)} - pH \quad (6)$$

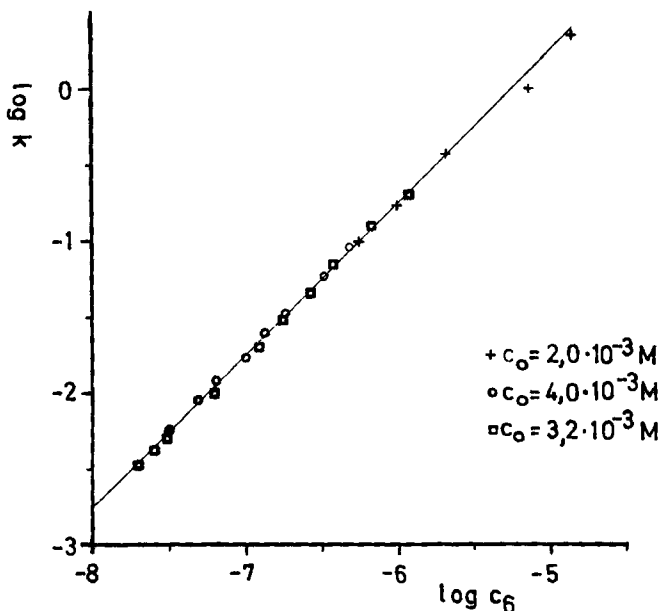


Fig. 1. Beziehung zwischen $\log k$ (k in min^{-1}) und $\log c_6$ (c_6 in mol/l) für die Reaktion von 2-Azido-3-äthyl-benzthiazolium-fluoroborat (**1j**) mit dem Dianion **6** von 1-(*p*-Sulfophenyl)-3-methyl-pyrazolin-5-on ($pK_1 = 1,25$; $pK_2 = 6,76$) in wässriger Lösung bei 25° und der Ionenstärke $0,05 \text{ mol/l}$ ($\text{pH} = 1,69$ bis $4,60$ [2]).

Fig. 1 zeigt die nach (1) erwartete Linearität zwischen Eduktkonzentration c_6 und der Geschwindigkeitskonstante 1. Ordnung k . – In Tab. 1 sind die gemessenen Geschwindigkeitskonstanten k_1 (2. Ordnung) dieser Reaktion in Abhängigkeit vom Heterocyclus der Azidiniumsalze zusammengefasst [2].

Tab. 2 zeigt die entsprechenden Geschwindigkeitskonstanten der Diazogruppen-Übertragungsreaktion (1) auf 1-(*m*-Sulfophenyl)-3-methyl-5-amino-pyrazol [3].

Fig. 2 zeigt den Vergleich zwischen den Messreihen nach Tab. 1 und 2. Die Korrelation ist ausgezeichnet (Korrelationskoeffizient [20]: $r = 0,9998$); dies spricht für eine «Lineare-Freie-Energie-Beziehung» [15] zwischen den Reihen.

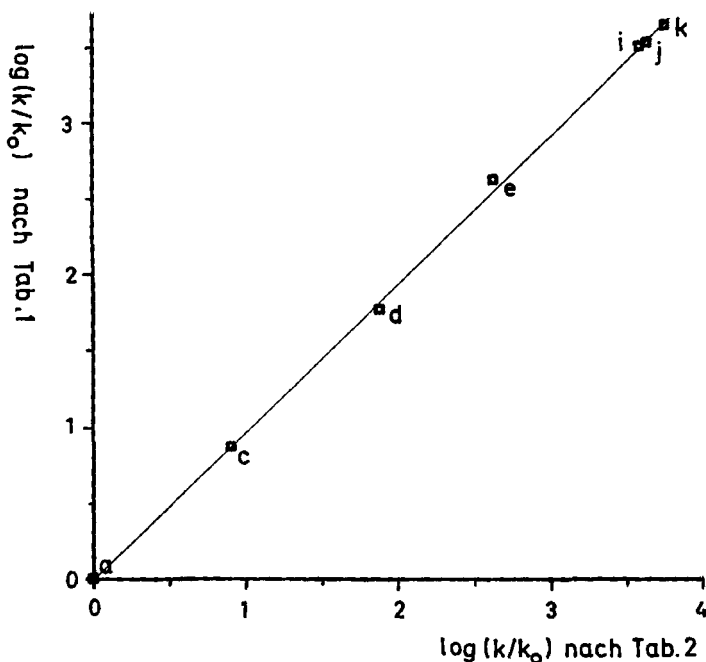


Fig. 2. Vergleich der relativen Reaktivität ($\log k/k_0$) der Azidiniumsalze **1** mit verschiedenem Heterocyclus bezüglich der Substrate: 1-(p-Sulfophenyl)-3-methyl-pyrazolin-5-on (nach Tab. 1) und 1-(m-Sulfophenyl)-3-methyl-5-amino-pyrazol (nach Tab. 2). (Für k_0 wurde die Geschwindigkeitskonstante k_1 des reaktionsträgsten Azidiniumsalzes **1a** eingesetzt)

Tabelle 1. Geschwindigkeitskonstanten und Aktivierungsparameter der Diazogruppen-Übertragungsreaktion von Azidiniumsalz **1** auf das Dianion **6** von 1-(p-Sulfophenyl)-3-methyl-pyrazolin-5-on, in wässriger Lösung bei 25° und der Ionenstärke 0,05 mol/l

Azidiniumsalz 1	k_1 (l/mol · min)	E_a (kJ/mol)	log A
1a 1-Äthyl-2-azido-pyridinium-tetrafluoroborat	$4,40 \cdot 10^1$	76,2	13,23
1b 1,2-Diäthyl-3-azido-indazolium-tetrafluoroborat	$8,77 \cdot 10^1$		
1c 1-Äthyl-2-azido-chinolinium-tetrafluoroborat	$3,38 \cdot 10^2$	69,1	12,85
1d 1,3-Diäthyl-2-azido-benzimidazolium-tetrafluoroborat	$3,04 \cdot 10^3$	59,85	12,16
1e 2-Azido-3-äthyl-thiazolium-tetrafluoroborat	$1,88 \cdot 10^4$	52,3	11,65
1f 2-Äthyl-3-azido-benz[d]isoxazolium-tetrafluoroborat	$1,96 \cdot 10^4$		
1g 2-Azido-3-äthyl-benzoxazolium-tetrafluoroborat	$6,50 \cdot 10^4$		
1h 1-Äthyl-2-azido-benz[c,d]indolium-tetrafluoroborat	$6,62 \cdot 10^4$		
1i 2-Azido-3-äthyl-naphtho[2,1-d]thiazolium-tetrafluoroborat	$1,40 \cdot 10^5$	51,1	12,35
1j 2-Azido-3-äthyl-benzthiazolium-tetrafluoroborat	$1,65 \cdot 10^5$	54,4	13,00
1k 2-Azido-3-äthyl-benzselenazolium-tetrafluoroborat	$1,92 \cdot 10^5$	54,8	13,08
1l 2-Äthyl-3-azido-benz[d]isothiazolium-tetrafluoroborat	$2,75 \cdot 10^5$		
Benzoldiazonium-chlorid ^{a)}	$1,30 \cdot 10^5$		
Diazobenzol-4-sulfonsäure ^{b)}	$1,15 \cdot 10^6$		

a) [18]: 20°, $\mu = 0,50$.

b) [19]: 20°, $\mu = 0,25$.

Tabelle 2. Geschwindigkeitskonstanten k_1 der Diazogruppen-Übertragungsreaktion von Azidiniumsalz **1** auf das Anion **7** von 1-(*m*-Sulfophenyl)-3-methyl-5-amino-pyrazol, in wässriger Lösung bei 40° und der Ionenstärke 0,10 mol/l [3]

Azidiniumsalz 1	k_1 (l/mol·min)
1a 1-Äthyl-2-azido-pyridinium-tetrafluorborat	0,063
1c 1-Äthyl-2-azido-chinolinium-tetrafluorborat	0,577
1d 1,3-Diäthyl-2-azido-benzimidazolium-tetrafluorborat	4,85
1e 2-Azido-3-äthyl-thiazolium-tetrafluorborat	28,0
1i 2-Azido-3-äthyl-naphtho[2,1- <i>d</i>]thiazolium-tetrafluorborat	242,7
1j 2-Azido-3-äthyl-benzthiazolium-tetrafluorborat	278,0 ^{a)}
1k 2-Azido-3-äthyl-benzselenazolium-tetrafluorborat	326,0

^{a)} k_1 bei 25° und $\mu = 0,05$: 110 l/mol·min.

Die unterschiedlichen Reaktionskonstanten ρ , sowie die um den Faktor 1500 unterschiedlichen Geschwindigkeitskonstanten, resultieren aus der bekannten, unterschiedlichen Empfindlichkeit der Substrate auf Substitutionseffekte. Als Beispiel sei die Kupplungsgeschwindigkeit von Benzoldiazonium-salz auf 2-Naphthol-6-sulfonsäure bzw. 2-Naphthylamin-6-sulfonsäure genannt [21]. Die erstere koppelt etwa 330mal schneller mit dem Diazoniumsalz und ist auch in bezug auf Substituenteneffekte am Diazoniumsalz nicht so empfindlich wie die Aminoverbindung.

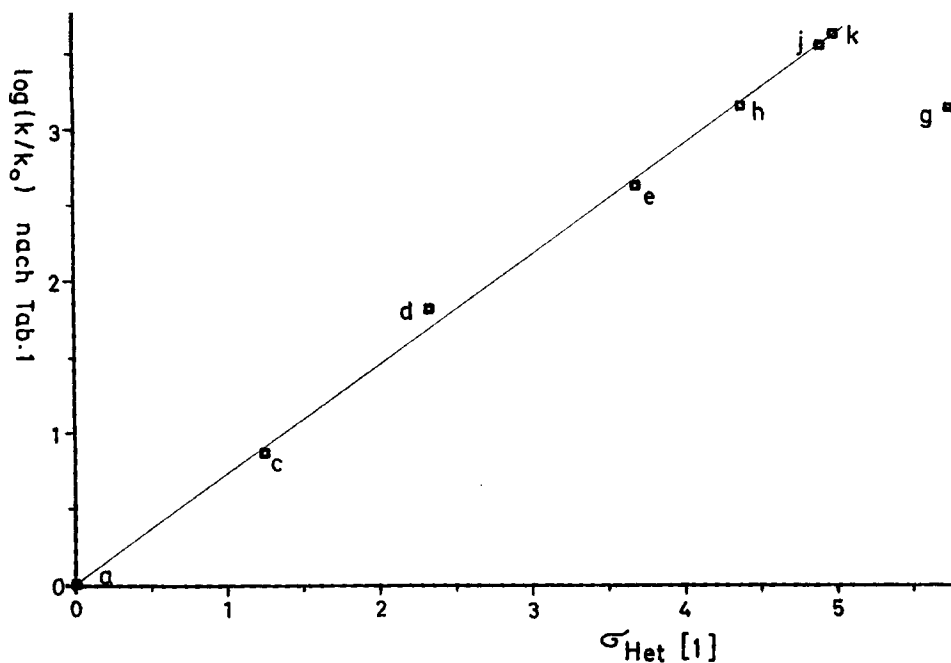


Fig. 3. Vergleich der relativen Reaktivität $\log(k/k_0)$ der Azidiniumsalze **1** mit unterschiedlichem Heterocyclus (Tab. 1) mit den σ_{Het} -Werten der Iminoverbindungen **4** [1] (für k_0 wurde die Geschwindigkeitskonstante k_1 des Azidiniumsalzes **1a** eingesetzt)

In Fig. 3 werden die Geschwindigkeitskonstanten nach Tab. 1 mit den σ_{Het} -Werten [1] verglichen.

Auch hier ist die Korrelation gut ($r = 0,9988$), wenn man den Wert für das Benzoxazolderivat als «Ausreisser» betrachtet. Als Substratkonstante ρ findet man 0,73. Die grosse Abweichung für das Benzoxazolderivat erklärt sich vielleicht aus dem (-I)-Effekt des Sauerstoffatoms [22], der für die Iminoverbindung **4** stärker wirksam ist als für das um zwei Bindungslängen entferntere Reaktionszentrum der Azidoverbindung **1**. Ein weiterer Hinweis dafür ergibt sich aus der Hydrolyseempfindlichkeit der Azidiniumsalze [16] [23]. Das Benzoxazolderivat ist etwa 600mal empfindlicher gegen Hydrolyse als das Benzthiazolderivat. Reaktionspartner ist in diesem Falle das Carbenium-Ion **8**.

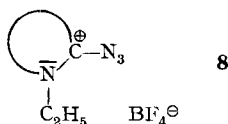


Tabelle 3. Korrelation der nach (5) errechneten « $\sigma_{\text{Het}}^{\text{a,b}}$ »-Werte der untersuchten heterocyclischen Azidiniumsalze mit σ_{Het} [1] für die Substratkonstanten:

- $\rho = 0,73$ erste Messreihe (Tab. 1);
- $\rho = 0,75$ zweite Messreihe (Tab. 2);
- $\rho = 1,00$ dritte Messreihe [1].

Azidiniumsalz 1	$\log (k/k_0)^{\text{a}}$ (nach Tab. 1)	« $\sigma_{\text{Het}}^{\text{a}}$ »	$\log (k/k_0)^{\text{a}}$ (nach Tab. 2)	« $\sigma_{\text{Het}}^{\text{b}}$ »	σ_{Het} [1]
1a 1-Äthyl-2-azido-pyridinium-tetrafluoroborat	0	0	0	0	0
1b 1,2-Diäthyl-3-azido-indazolium-tetrafluoroborat	0,30	0,41			
1c 1-Äthyl-2-azido-chinolinium-tetrafluoroborat	0,88	1,21	0,96	1,29	1,26
1d 1,3-Diäthyl-2-azido-benzimidazolium-tetrafluoroborat	1,84	2,52	1,89	2,53	2,33
1e 2-Azido-3-äthyl-thiazolium-tetrafluoroborat	2,63	3,60	2,65	3,55	3,68
1f 2-Äthyl-3-azido-benz[<i>d</i>]isoxazolium-tetrafluoroborat	2,65	3,62			
1g 2-Azido-3-äthyl-benzoxazolium-tetrafluoroborat	3,17	4,33			5,73
1h 1-Äthyl-2-azido-benz[<i>c, d</i>]indolium-tetrafluoroborat	3,18	4,35			4,27
1i 2-Azido-3-äthyl-naphtho[2,1- <i>d</i>]thiazolium-tetrafluoroborat	3,50	4,79	3,59	4,81	
1j 2-Azido-3-äthyl-benzthiazolium-tetrafluoroborat	3,57	4,89	3,65	4,89	4,92
1k 2-Azido-3-äthyl-benzselenazolium-tetrafluoroborat	3,64	4,98	3,71	4,98	4,98
1l 2-Äthyl-3-azido-benz[<i>d</i>]isothiazolium-tetrafluoroborat	3,79	5,19			

^{a)} Für k_0 wurde die Geschwindigkeitskonstante k_1 des Azidiniumsalzes **1a** (Pyridinderivat) eingesetzt.

In Tab. 3 wurde versucht, die nach (5) aus den RG.-Konstanten der Tab. 1 und 2 unter Optimierung der ρ -Werte errechneten « $\sigma_{\text{Het}}^{\text{a,b}}$ »-Werte mit σ_{Het} [1] zu korrelieren. Dabei wird der reaktionsträgsten Verbindung (dem Pyridinderivat) $\sigma_{\text{Het}} = 0$ zugeordnet und dem Säure/Base-Gleichgewicht von **4** (σ_{Het} [1]) die Substratkonstante $\rho = 1$.

Die σ_{Het} -Werte stimmen, wie bereits aus den Diagrammen der Fig. 2 und 3 ersichtlich ist, gut überein. Grössere Abweichungen treten nur für das 3-Äthylbenzimidazolderivat **d** ($\Delta = -0,20$) und das Benzoxazolderivat **g** ($\Delta = +1,40$) auf. Damit dürfte der Freien-Energie-Beziehung (5) und den definierten σ_{Het} -Werten [1] eine breitere Bedeutung in der Struktur-Reaktivitäts-Beziehung quartärer N-Heteroaromaten zukommen.

Diese Arbeit ist Teil des Forschungsprojektes Nr. 4584 des Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung.

Experimenteller Teil

Die untersuchten Azidiniumsalze **1** wurden nach bekannten Vorschriften hergestellt [4] (Azidiniumsalze **1a, c, d, i, j, k**) oder freundlicherweise von Löw [24] (**1e**) und Küng [25] (**1b, f, g, h, l**) zur Verfügung gestellt.

Die Reaktionspartner **2**: 1-(*p*-Sulfophenyl)-3-methyl-pyrazolin-5-on und 1-(*m*-Sulfophenyl)-3-methyl-5-amino-pyrazol, wurden aus technischen Produkten durch mehrfaches Umkristallisieren erhalten [2] [3]. – Alle anderen Puffersubstanzen (Essigsäure, Natriumacetat, Chloressigsäure, Natronlauge) und Neutralsalze (Natriumperchlorat, Kaliumchlorid) wurden als analysenreine Produkte der Firma Merck, Darmstadt (BRD) verwendet. – Zur pH-Wert-Eichung wurden Standardpuffer der Firma WTW, Weilheim (BRD), (nach NBS-Rzepten), benutzt; bei pH-Werten über 12 wurde nach Vorschriften aus [26] gearbeitet.

Kinetische Messungen. Die Konzentration der Reaktanten bzw. Produkte [Azidiniumsalz **1** und 1-(*p*-Sulfophenyl)-3-methyl-5-amino-pyrazol-4-diazonium-Ion] wurde in allen Fällen spektrophotometrisch verfolgt (die spektroskopischen Daten der Verbindungen sind in den Originalarbeiten [2] [3] [24] [25] aufgeführt).

Als Messgeräte wurden das Photometer «Unicam SP 800» mit der «Kinetikeinrichtung SP 820», und für die pH-Messungen das «Metrohm-pH-Meter 353 B» mit den Messketten «EA 120 X» und «EA 120 UX» benutzt. – Zur Thermostatisierung der Proben standen Thermostaten der Firmen Colora und Lauda zur Verfügung; die Temperaturfehler konnten innerhalb $\pm 0,1^\circ$ gehalten werden. – Die Messungen wurden in bidestilliertem Wasser durchgeführt. Die Fehler der Geschwindigkeitskonstanten ergeben sich zu etwa 5%, die Fehler in der Aktivierungsenergie zu etwa 1,5 kJ/mol.

Für die Berechnung der Korrelationen stand ein programmierbarer Tischrechner CompuCorp 145E zur Verfügung (interne Programme: «pK-Werte 3» und «Lineare Regression 1»). – Die gemessenen RG.-Konstanten sind in die Tabellen 1 und 2 aufgenommen worden; die Zusammenstellung der Einzelmessungen findet sich in [2] [3].

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] 9. Mitt.: H. Balli, B. Hellrung & H. Hinsken, Helv. 57, 1174 (1974).
- [2] B. Hellrung, Dissertation, Basel 1969.
- [3] A. Hof, Dissertation, Basel 1971.
- [4] H. Balli & F. Kersting, Liebigs Ann. Chem. 647, 1 (1961).
- [5] a) H. Balli & V. Müller, Angew. Chem. 76, 573 (1964); b) H. Balli & R. Löw, Tetrahedron Letters 1966 5821; c) R. Gipp, Dissertation, Marburg 1962; d) H. Balli & R. Gipp, Liebigs Ann. Chem. 699, 133 (1966); e) B. Hellrung, Diplomarbeit, Marburg 1967; f) G. Lamm, Diplomarbeit, Marburg 1968; g) M. Regitz, Angew. Chem. 79, 786 (1967); h) B. Eistert, M. Regitz, G. Heck & H. Schwall, «Methoden der organischen Chemie», Houben-Weyl, Bd. 10/4, S. 513ff, Verlag Georg Thieme, Stuttgart 1968; i) L. Felder, Dissertation, Basel 1971.

- [6] *H. Hinshen*, Dissertation, Basel 1973.
- [7] *L. G. S. Brooker*, *J. Amer. chem. Soc.* **64**, 199 (1942); **67**, 1869, 1875, 1889 (1945); **73**, 1087 (1951).
- [8] *E. Imoto, Y. Otsuji & M. Kubo*, *Bull. Osaka Prefect* **7A**, 61 (1959) [*C. A.* **54**, 24796^{f-h} (1960)].
- [9] *H. Sawaguchi, Y. Hashida & K. Matsui*, *Kogyo Kagaku Zasshi* **74** (9), 1859 (1971) [*C. A.* **76**, 3257^a (1972)].
- [10] *P. Zuman*, *Coll. czechoslov. chem. Commun.* **27**, 230 (1962); *idem*, «Substituent Effects in Organic Polarography», Kap. 4, Plenum Press, New York 1967.
- [11] *E. Phan-Tan-Luu, J. M. Surzur, J. Metzger, J. P. Aune & C. Dupuy*, *Bull. Soc. chim. France* 1967, 3278.
- [12] *G. Borgen, S. Gronowitz, R. Dahlbom & B. Holmberg*, *Acta chem. scand.* **20**, 2593 (1966).
- [13] *M. Kamiya*, *Bull. chem. Soc. Japan* **43**, 3344 (1970).
- [14] *Y. Fevré, E. J. Vincent, H. Larivé & J. Metzger*, *Bull. Soc. chim. France* 1972, 3862.
- [15] *P. R. Wells*, «Linear Free Energy Relationships», Academic Press, London 1968.
- [16] *U. Müller*, Dissertation, Basel 1972.
- [17] *J. N. Bronsted*, *Z. physik. Chem.* **102**, 169 (1922); **115**, 337 (1925).
- [18] *I. Dobáš, V. Štěřba & M. Večeřa*, *Coll. czechoslov. chem. Commun.* **34**, 3895 (1969).
- [19] *Y. Hashida, M. Kobayashi & M. Matsui*, *Bull. chem. Soc. Japan* **44**, 2506 (1971).
- [20] *L. Sachs*, «Statistische Auswertungsmethoden», Springer-Verlag Berlin 1969, 2. Auflage, Kap. 5.4.
- [21] *H. Zollinger*, *Helv.* **36**, 1730 (1953).
- [22] a) *H. C. Brown, D. H. McDaniel & O. Hafting*, «Determination of Organic Structures by Physical Methods», Academic Press, New York 1955, Bd. 1, S. 567–662; b) *J. D. Roberts & W. T. Moreland*, *J. Amer. chem. Soc.* **75**, 2167 (1953); c) *H. D. Holtz & L. M. Stock*, *ibid.* **86**, 5188 (1964).
- [23] *B. Hellrung*, unveröffentlichte Messungen.
- [24] *R. Löw*, Dissertation, Basel 1971.
- [25] *J. Küng*, Dissertation, Basel 1971.
- [26] *Robinson & Stokes*, «Electrolyte Solutions», Handbook of Chemistry and Physics, 50th Ed., Butterworth, 1969/1970.

132. Azidiniumsalze¹⁾

11. Mitteilung [1]

Struktur-Reaktivitäts-Beziehungen in Serien quartärer N-Heteroaromaten: Polarographische Untersuchungen an heterocyclischen Azidiniumsalzen²⁾

von **Bruno Hellrung** und **Heinz Balli**

Institut für Farbenchemie der Universität Basel

(20. XI. 73)

Zusammenfassung. Die polarographischen Halbstufenpotentiale von neun Azidiniumsalzen mit verschiedenem Heterocyclus wurden in wässriger, gepufferter Lösung und in Sulfolan bestimmt. Die Messergebnisse in den beiden Lösungsmitteln werden miteinander und mit σ_{Het} -Konstanten [1] [3] verglichen. – Die Korrelation der Halbstufenpotentiale mit den σ_{Het} -Konstanten ist unbefriedigend. Messergebnisse und Korrelationen werden diskutiert.

¹⁾ Anmerkung der Redaktion: Dieser Name ist nicht in den IUPAC-Regeln der organischen Nomenklatur zu finden. Seine Ableitung wird in der 1. Mitt. [Liebigs Ann. Chem. **647**, 1 (1961)] dargelegt. Um den Zusammenhang mit früheren Abhandlungen der gleichen Reihe zu wahren, wird auf Wunsch von Prof. *Balli* der Titel «Azidiniumsalze» beibehalten.

²⁾ Teilauszug aus der Dissertation von *B. Hellrung* [2].