

- [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)

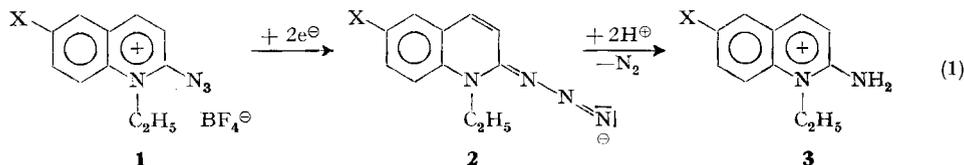
Zusammenfassung. Die polarographischen Halbstufenpotentiale von neun Azidiniumsalzen mit verschiedenem Heterocyclus wurden in wässriger, gepufferter Lösung und in Sulfolan bestimmt. Die Messergebnisse in den beiden Lösungsmitteln werden miteinander und mit σ_{Het} -Konstanten [1] [3] verglichen. – Die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

In den voranstehenden Mitteilungen [1] [3] wurde versucht, einigen quartären Heteroaromaten anhand kinetischer Daten (Diazogruppen-Übertragungsreaktion der Azidiniumsalze auf (C-H)-saure Verbindungen) und der Aciditätskonstanten kernquartärer Aminoverbindungen « σ_{Het} »-Konstanten als Elektrophilie-Parameter zuzuordnen.

Hier soll versucht werden, aus Untersuchungen des *polarographischen* Verhaltens der Azidiniumsalze eine weitere Korrelation zu erhalten. Schelz [4] untersuchte am Beispiel der 1-Äthyl-2-azido-6-X-chinolinium-fluoroborate das polarographische Verhalten dieser Azidiniumsalze in wässriger, gepufferter Lösung. Er konnte zeigen, dass Azidiniumsalze in einer irreversiblen, pH-unabhängigen Zweielektronenreaktion reduziert werden. Als Produkte der Reaktion wurden die Aminoverbindungen **3** isoliert.



Durch Variation des Substituenten X (-NO₂, -CO₂C₂H₅, -H, -Cl, -Br, -OCH₃, -NH₂, -CH₃, -C₆H₅) konnte gezeigt werden, dass die Halbstufenpotentiale der substituierten Azidiniumsalze einer der *Hammett*-Beziehung [5] entsprechenden Gleichung (2) [6] gehorchen:

$$\Delta E_{1/2} = q \cdot \sigma_X \quad (\sigma_X \equiv \sigma_p [7] ; q \sim 125 \text{ mV}) \quad (2)$$

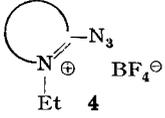
Die polarographischen Halbstufenpotentiale sind von der Konzentration des Depolarisators abhängig und die Polarogramme zeigen zudem Maxima [2] [4]. Die Ursachen dieser Störungen sind wahrscheinlich in Adsorptionseffekten zu suchen, zumal ähnliche Adsorptionserscheinungen (Vorstufen, Maxima) bei der Polarographie aromatischer Diazoniumsalze beobachtet wurden [8] [9], wo durch Messungen in «Sulfolan» (1,1-Dioxo-tetrahydrothiophen [10]) diese Störungen vermieden werden [11].

Ergebnisse und Diskussion. – Es wurden die Halbstufenpotentiale der in Tab. 1 aufgeführten heterocyclischen Azidiniumsalze in wässriger, gepufferter Lösung bei 25° in Abhängigkeit von der Depolarisatorkonzentration gemessen und auf die Konzentration null extrapoliert [2]. Weiterhin wurden Messungen in *Sulfolan* mit dem Leitsalz Tetrabutylammonium-perchlorat bei 30° durchgeführt (Tab. 2).

In Fig. 1 sind die Halbstufenpotentiale der Azidiniumsalze **4a–i** nach Tab. 1 und 2 gegeneinander aufgetragen. Die Korrelation zwischen den beiden Messreihen ist befriedigend (Korrelationskoeffizient $r = 0,980$; Steigung = $0,810$ [12]), was auf die Brauchbarkeit der extrapolierten Halbstufenpotentiale hinweist. Hingegen sind die Beziehungen zwischen den polarographischen Halbstufenpotentialen nach Tab. 1 und 2 und den σ_{Het} -Werten [1] [3] (Fig. 2 und 3) nicht gut ($r = 0,90$ und $0,95$), obwohl eine angenäherte lineare Korrelation vorhanden ist.

Tabelle 1. *Polarographische Halbstufenpotentiale* $E_{1/2}$ (auf $c = 0$ extrapoliert) und *Diffusionsstromstärke* \bar{i}_d/c der Azidiniumsalze **4** in wässriger, gepufferter Lösung (pH 2,21) bei 25° und $\mu = 0,05$ gegen Ag/AgCl-ges. KCl gemessen

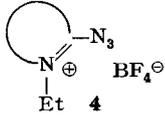
[Durchtrittsfaktor α : $0,5 \pm 0,1$; $m^{2/3} t^{1/6} = 1,32 \text{ mg}^{2/3} \text{ s}^{1/6}$ nach (3)]

		$E_{1/2}$ (mV)	\bar{i}_d/c (A · ml · mol ⁻¹)
4a	1-Äthyl-2-azido-pyridinium-tetrafluoroborat	-160	5,6
4b	1-Äthyl-2-azido-chinolinium-tetrafluoroborat	+ 52	4,6
4c	1,3-Diäthyl-2-azido-benzimidazolium-tetrafluoroborat	+ 61	4,4
4d	2-Azido-3-äthyl-thiazolium-tetrafluoroborat	+ 52	5,5
4e	2-Äthyl-3-azido-benz[<i>d</i>]isoxazolium-tetrafluoroborat	+103	4,2
4f	2-Azido-3-äthyl-benzthiazolium-tetrafluoroborat	+236	4,6
4g	1-Äthyl-2-azido-benz[<i>c, d</i>]indolium-tetrafluoroborat	+281	4,0
4h	2-Azido-3-äthyl-benzselenazolium-tetrafluoroborat	+290	4,0
4i	2-Azido-3-äthyl-naphtho[2,1- <i>d</i>]thiazolium-tetrafluoroborat	+347	2,4
	Benzoldiazonium-hydrogensulfat ^{a)}	+188	1,45

a) [9]: 0,2°, 1. Stufe, gemessen gegen SCE, $m^{2/3} t^{1/6} = 2,32 \text{ mg}^{2/3} \text{ s}^{1/6}$.

Tabelle 2. *Polarographische Halbstufenpotentiale* $E_{1/2}$ und *Diffusionsstromstärken* \bar{i}_d/c der Azidiniumsalze **4** in Sulfolan bei 30° gegen Ag/AgCl-ges. KCl

[Durchtrittsfaktor α : $0,25 \pm 0,07$; $m^{2/3} t^{1/6} = 1,32 \text{ mg}^{2/3} \text{ s}^{1/6}$
 $c_0 = 3 \cdot 10^{-4} \text{ M}$; c [Leitsalz] = $0,05 \text{ M}$]

		$E_{1/2}$ (mV)	\bar{i}_d/c (A · ml · mol ⁻¹)
4a	1-Äthyl-2-azido-pyridinium-tetrafluoroborat	-143	0,68
4b	1-Äthyl-2-azido-chinolinium-tetrafluoroborat	+ 71	0,71
4c	1,3-Diäthyl-2-azido-benzimidazolium-tetrafluoroborat	+ 71	0,60
4d	2-Azido-3-äthyl-thiazolium-tetrafluoroborat	+170	0,76
4e	2-Äthyl-3-azido-benz[<i>d</i>]isoxazolium-tetrafluoroborat	+190	0,46
4f	2-Azido-3-äthyl-benzthiazolium-tetrafluoroborat	+313	0,84
4g	1-Äthyl-2-azido-benz[<i>c, d</i>]indolium-tetrafluoroborat	+328	0,78
4h	2-Azido-3-äthyl-benzselenazolium-tetrafluoroborat	+400	0,82
4i	2-Azido-3-äthyl-naphtho[2,1- <i>d</i>]thiazolium-tetrafluoroborat	+440	0,40
	Benzoldiazoniumfluoroborat ^{a)}	+295	(1,35)

a) [11]: 25°, $E_{1/2}$ gegen SCE; \bar{i}_d/c für das *p*-Methylbenzol-diazoniumfluoroborat, $m^{2/3} t^{1/6} = 2,79 \text{ mg}^{2/3} \text{ s}^{1/6}$

$$\bar{i}_d = 0,627 \cdot c \cdot n \cdot F \cdot D^{1/2} \cdot m^{2/3} \cdot t^{1/6} \quad (3)$$

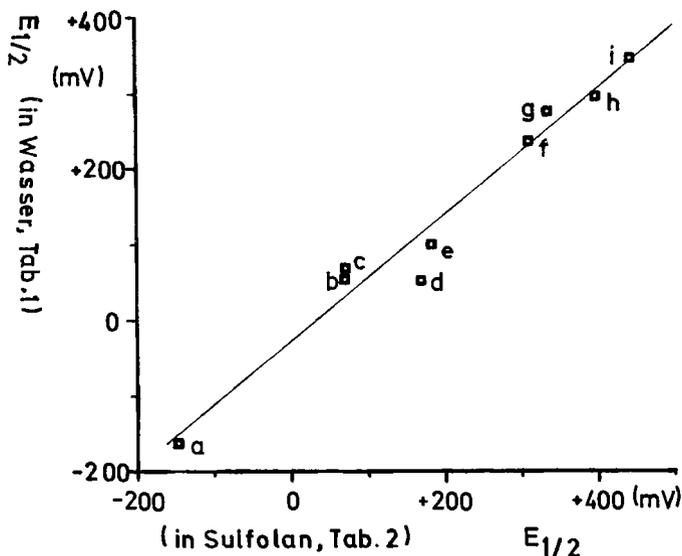


Fig. 1. Korrelation der polarographischen Halbstufenpotentiale in wässriger, gepufferter Lösung (nach Tab. 1) und in Sulfolan (nach Tab. 2)

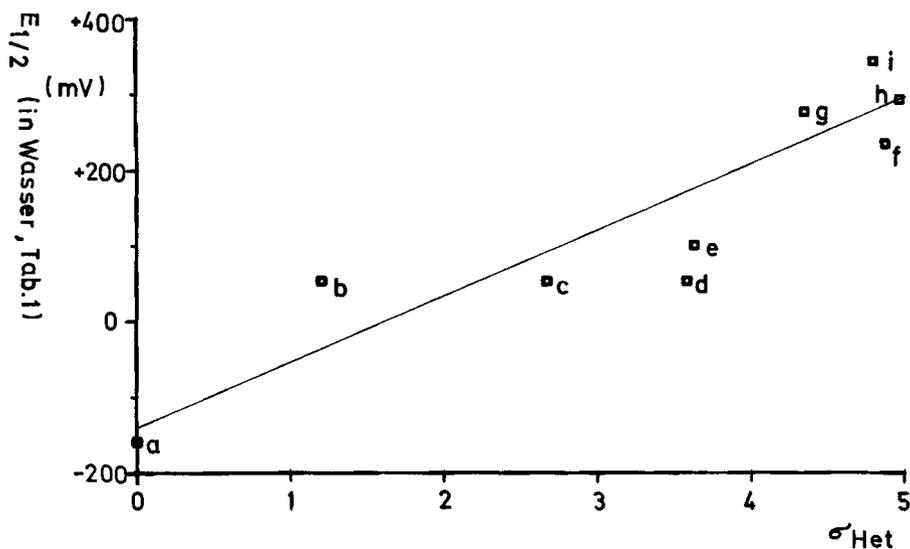


Fig. 2. Vergleich der Halbstufenpotentiale $E_{1/2}$ der Azidiniumsalze in wässriger Lösung (Tab. 1) mit σ_{Het} -Werten [1] [3]

Der Wert für das Benzoldiazonium-Ion ist in Fig. 3 bei 340 bis 350 mV einzutragen; damit wird 2-Azido-3-äthyl-benzthiazolium-fluoroborat etwa mit dem *p*-Methylbenzoldiazonium-Ion vergleichbar.

Der Grund für die unbefriedigende Korrelation der polarographischen Werte mit den σ_{Het} -Werten ist vielleicht darin zu suchen, dass – in Analogie zu Untersuchungen

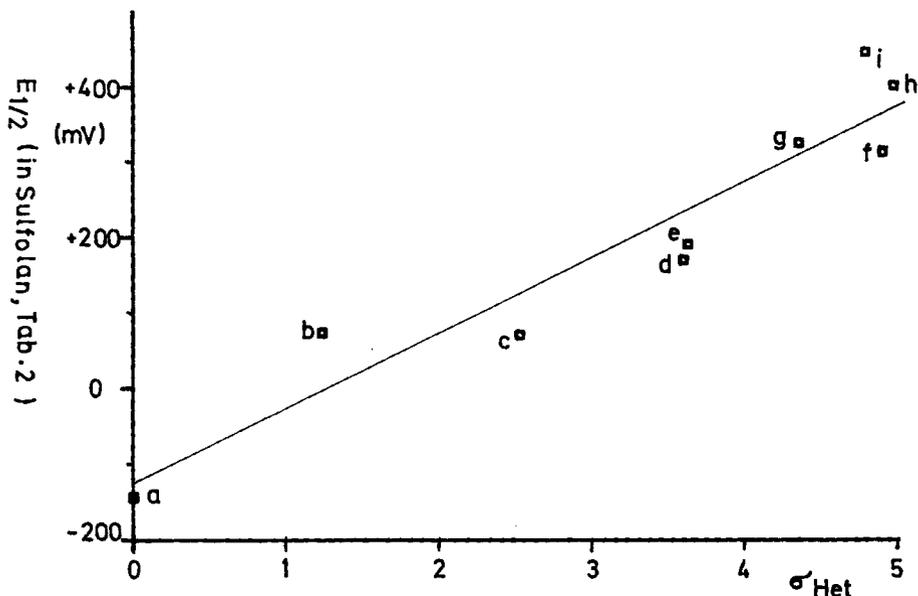


Fig. 3. Vergleich der Halbstufenpotentiale $E_{1/2}$ der Azidiniumsalze in Sulfolan (Tab. 2) mit σ_{Het} -Werten [1] [3]

an Methylenblau, welches mit einem Flächenbedarf von etwa 100 \AA^2 , d.h. der Molekeloberfläche, planar an der Quecksilberoberfläche adsorbiert wird [13] [14] – die Azidiniumsalz-Molekel gleichermassen adsorbiert wird und sich somit eine im Vergleich zu den kinetischen Messungen gänzlich verschiedene Geometrie des Reaktionszustandes ergibt.

Aus den Diffusionsstromstärken \bar{i}_d/c lassen sich nach der *Ilkovič*-Gleichung (3) [15] die Diffusionskoeffizienten der Depolarisator-Ionen zu 2 bis $12 \times 10^{-6} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$ in wässriger Lösung und zu 0,6 bis $3 \times 10^{-7} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$ in Sulfolan abschätzen.

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

Experimenteller Teil

Die untersuchten Azidiniumsalze wurden nach [16] hergestellt, oder freundlicherweise von *Löw* [17] (Thiazolderivat) und *Küng* [18] (Benz[*d*]isoxazol- und Benz[*c,d*]indol-Derivat) zur Verfügung gestellt. – «Sulfolan» wurde nach [10] aus käuflichem Produkt (*Fluka* AG) durch Vakuumdestillation nach Behandlung mit NaOH und Aktivkohle gereinigt. Gleichfalls nach bekannten Vorschriften [19] wurde Tetrabutylammonium-perchlorat aus dem Jodid und Silberperchlorat hergestellt. – Natriumsulfat, Kaliumhydrogensulfat und Kaliumchlorid wurden als analysenreine Produkte der Firma *Merck*, Darmstadt (BRD) verwendet.

Die polarographischen Messungen wurden mit einem Polarographen Typ E 261 mit Rapidpolarographierstand E 354 S und dem «ixR»-Kompensator E 446 der Firma *Metrohm*, Herisau, durchgeführt. Als Referenz wurden Ag/AgCl-ges. KCl-Elektroden Typ EA 425 der gleichen Firma benutzt. – Es wurde nach der «Rapidmethode» [20] durch Abschlagen des Quecksilbertropfens gearbeitet; dies ermöglichte schnelle, mehrfach wiederholbare Messungen. Quecksilberhöhe $h = 45 \text{ cm}$, Tropfzeit $t = 0,16 \text{ s}$ und Quecksilberfluss $m = 2,40 \text{ mg/s}$. Vor der Messung wurde 10 Min.

mit Reinststickstoff gespült. – Der innere Widerstand der Messanordnung wurde für die Messungen in Wasser ($R_i \sim 2,8 \text{ k}\Omega$) rechnerisch kompensiert, für die Messungen in Sulfolan mit Hilfe des «ixR»-Kompensators.

Pufferlösung pH 2,21: 8,17 g KHSO_4 , 19,8 g $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10 \text{ H}_2\text{O}$ auf 1 l Lösung (zur Messung 1:5 verdünnt). – Die Messlösung wurde auf $25,0^\circ \pm 0,5^\circ$ (wässrige Lösung) bzw. $30,0^\circ \pm 0,5^\circ$ (Sulfolan) thermostatisiert.

Zusammenstellung der Messungen:

a) in wässriger Lösung [2]:

Azidiniumsalz	$c \cdot 10^4$ (mol/l)	$E_{1/2}$ (mV)	
1-Äthyl-2-azido-pyridinium-tetrafluoroborat	2,10	-159	
	4,70	-159	
	8,25	-159	(Max.)
	16,7	-155	(starkes Max.)
1-Äthyl-2-azido-chinolinium-tetrafluoroborat	1,24	+47	
	2,4	+49	
	4,3	+45	
	10,0	+41	
	15,3	+31	
	22,6	+22	
1,3-Diäthyl-2-azido-benzimidazolium-tetrafluoroborat	37,3	+12	(Max.)
	1,05	+58	
	2,35	+60	
	4,25	+54	
2-Azido-3-äthyl-thiazolium-tetrafluoroborat	9,65	+54	
	14,7	+48	(Max.)
	20,6	+45	(Max.)
	1,8	+51	
2-Äthyl-3-azido-benz[d]isoxazolium-tetrafluoroborat	3,2	+50	
	5,2	+46	(Max.)
	8,2	+45	(starkes Max.)
	16,0	+28	(starkes Max.)
2-Äthyl-3-azido-benz[d]isoxazolium-tetrafluoroborat	3,3	+101	
	9,9	+95	
	1,6	+234	
	2,85	+232	
2-Azido-3-äthyl-benzthiazolium-tetrafluoroborat	7,0	+226	
	10,3	+226	(starkes Max.)
	12,7	+220	(starkes Max.)
	2,0	+281	
1-Äthyl-2-azido-benz[c, d]indolium-tetrafluoroborat	3,0	+281	
	1,8	+288	
2-Azido-3-äthyl-benzselenazolium-tetrafluoroborat	3,4	+288	
	6,2	+288	
	8,6	+284	
	13,2	+274	
2-Azido-3-äthyl-naphtho[2, 1-d]thiazolium-tetrafluoroborat	1,04	+345	
	2,45	+341	
	4,1	+340	
	7,0	+331	
	9,1	+324	
	12,8	+305	

b) in Sulfolan:

Azidiniumsalz	$c \cdot 10^4$ (mol/l)	$E_{1/2}$ (mV)
1-Äthyl-2-azido-pyridinium-tetrafluorborat	17,5	- 143
1-Äthyl-2-azido-chinolinium-tetrafluorborat	3,4	+ 70
	10,8	+ 73
	17,5	+ 70
1,3-Diäthyl-2-azido-benzimidazolium-tetrafluorborat	6,6	+ 72
	12,0	+ 70
2-Azido-3-äthyl-thiazolium-tetrafluorborat	7,6	+170
2-Äthyl-3-azido-benz[<i>d</i>]isoxazolium-tetrafluorborat	6,8	+190
2-Azido-3-äthyl-benzthiazolium-tetrafluorborat	8,3	+313
1-Äthyl-2-azido-benz[<i>c, d</i>]indolium-tetrafluorborat	8,6	+328
2-Azido-3-äthyl-benzselenazolium-tetrafluorborat	5,4	+400
2-Azido-3-äthyl-naphtho[2,1- <i>d</i>]thiazolium-tetrafluorborat	5,5	+440

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] 10. Mitt.: *H. Balli, B. Hellrung & A. Kneubühler-Hof*, *Helv.* 57, 1178 (1974).
 [2] *B. Hellrung*, Dissertation, Basel 1969.
 [3] *H. Balli, B. Hellrung & H. Hinsken*, *Helv.* 57, 1178 (1974).
 [4] *D. Schelz*, Dissertation, Marburg 1966.
 [5] *P. R. Wells*, «Linear Free Energy Relationships», Academic Press, London 1968.
 [6] *P. Zumann*, *Advances in Polarography*, Bd. 2/3, S. 812, Pergamon Press, New York 1960.
 [7] *J. Hine*, *J. Amer. chem. Soc.* 82, 4877 (1960); *H. van Bekkum, P. E. Verkade & B. M. Wepster*, *Rec. Trav. chim. Pays-Bas* 78, 815 (1959).
 [8] *E. Atkinson*, *J. Amer. chem. Soc.* 72, 915 (1950); 75, 983 (1953).
 [9] *J. K. Kochi*, *J. Amer. chem. Soc.* 77, 3208 (1955).
 [10] *J. F. Coetzee, J. M. Simon & R. J. Bertozzi*, *Analyt. Chemistry* 41, 766 (1969).
 [11] *R. M. Eloffson & F. F. Gadallah*, *J. org. Chemistry* 34, 854 (1969).
 [12] *L. Sachs*, *Statistische Auswertungsmethoden*, Kap. 5.2., Springer Verlag, Berlin 1969.
 [13] *R. Brdička*, *Z. Elektrochem.* 48, 278 (1942); *Coll. czechoslov. chem. Commun.* 12, 522 (1947).
 [14] *W. Lorenz & E. O. Schmalz*, *Z. Elektrochem.* 62, 301 (1958).
 [15] *D. Ilkovič*, *Coll. czechoslov. chem. Commun.* 6, 498 (1934).
 [16] *H. Balli & F. Kersting*, *Liebigs Ann. Chem.* 647, 1 (1961).
 [17] *R. Löw*, Dissertation, Basel 1971.
 [18] *J. Küng*, Dissertation, Basel 1971.
 [19] *W. F. Luder, Ph. B. Kraus, Ch. A. Kraus & R. M. Fuoss*, *J. Amer. chem. Soc.* 58, 255 (1936).
 [20] *S. Wolf*, *Angew. Chem.* 72, 449 (1960).