

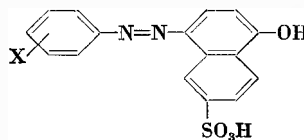
## KURZE MITTEILUNGEN

Bis am 20. des Monats bei der Redaktion eingehende kurze Mitteilungen werden in der Regel am 15. des folgenden Monats veröffentlicht

### Über Protolysengleichgewichte von Hydroxyazoverbindungen und eine basizitätserhöhende Wirkung von azidifizierenden Substituenten \*

Im Zusammenhang mit textilchemischen Untersuchungen, worüber wir später berichten werden, untersuchten wir die Protolyse der Hydroxylgruppe einer Reihe von Arylazonaphtolsulfonsäuren. Beim Studium des Einflusses von Substituenten am Benzolkern von 1-Phenylazo-2- und -4-naphtolen auf die Aziditätskonstante machten wir eine merkwürdige und anfänglich unverständliche Beobachtung: In der Tabelle 1 sind substituierte 4-Phenylazo-1-naphtol-6-sulfonsäuren in der Reihenfolge zunehmend azidifizierender Substituenten aufgeführt. Die  $pK$ -Werte nehmen jedoch nicht, wie erwartet, ab; sie liegen im Bereich 7,30 bis 7,49 mit Ausnahme des  $p$ -Acetyl-,  $p$ -Cyano- und  $p$ -Nitroderivates, deren  $pK$ -Werte um mindestens eine halbe Zehnerpotenz

Tab. 1. Aziditätskonstanten  $K_2$  von substituierten 4-Phenylazo-1-naphtol-6-sulfonsäuren



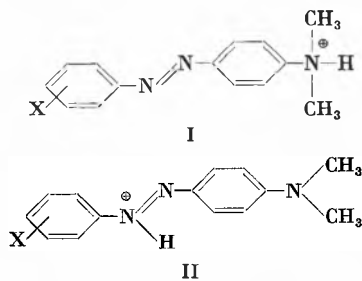
in Wasser, 20°C,  
Ionenstärke  $I = 0,25$

X	$pK_2$
$p$ -OCH <sub>3</sub>	7,30
$p$ -CH <sub>3</sub>	7,30
H	7,30
$m$ -OCH <sub>3</sub>	7,45
$p$ -Cl	7,40
$m$ -COCH <sub>3</sub>	7,48
$m$ -Cl	7,49
$m$ -NO <sub>2</sub>	7,47
$p$ -COCH <sub>3</sub>	7,94
$p$ -CN	7,81
$p$ -NO <sub>2</sub>	8,08

\* Vorläufige Mitteilung, vorgetragen am 12. September 1959 an der Somerversammlung der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft in Lausanne.

höher liegen. Diese sonst stets azidifizierenden Gruppen *schwächen* hier also entgegen allen Erwartungen die Säurestärke. Weitere, sich prinzipiell gleich verhaltende Reihen von Phenylazonaphtol-Aziditätskonstanten sind an anderer Stelle<sup>1,2</sup> beschrieben worden.

Analog sind die Verhältnisse bei den Aziditätskonstanten der konjugaten Säuren von 4-Amino-, 4-Mono- und Dialkylaminoazobenzolderivaten, die Substituenten in 3'- oder 4'-Stellung tragen. In Tabelle 2 sind einige von SAWICKI<sup>3</sup> veröffentlichte *pK*-Werte zusammengestellt. Der Vergleich des 3'- und 4'-Nitro-4-dimethylaminoazobenzols läßt erkennen, daß die *p'*-Verbindung nicht wie erwartet einen tiefern, sondern einen höhern *pK*-Wert aufweist. Mit Hilfe des von SAWICKI abgeschätzten Gleichgewichtes zwischen den beiden tautomeren konjugaten Säuren I und II (die der Enol- bzw. Keto-hydrasonform von Hydroxyazoverbindungen entsprechen) haben wir aus den effektiven, d. h. gemessenen Aziditätskonstanten ( $K_{eff}$ ) die entsprechenden Konstanten  $K_E$  und  $K_K$  der Säuren I und II berechnet. Man erkennt, daß das abweichende Verhalten des *p'*-Nitrosubstitutionsproduktes besonders in der Keto-hydrasonsäure II deutlich wird. Eine  $\rho\delta$ -Behandlung nach HAMMETT<sup>4</sup>, auf die wir später eingehen werden, zeigt jedoch, daß auch der  $pK_E$ -Wert höher ist als erwartet. Dabei steht allerdings ein Entscheid, ob dafür die  $\delta$ - oder  $\delta^*$ -Konstanten zu verwenden sind, noch aus (JAFFÉ<sup>5</sup>).



Die an anderer Stelle<sup>2</sup> geäußerte Vermutung, daß die Verschiebung des Tautomeriegleichgewichtes der Hydroxyazoverbindungen zugunsten der Keto-hydrasonform bei Einführung azidifizierender Substituenten die Ursache der Basizitätserhöhung sei, erwies sich bei genauerer Untersuchung als falsch<sup>6</sup>.

Als Ursache des inversen Substituenteneinflusses konnte schließlich die Überlagerung der Protolyse durch Assoziationsgleichgewichte ermittelt werden: 4-Dimethylaminoazobenzol-, 1-Phenylazo-2- und -4-naphtolderivate mit -M-Substituenten in *p'*-Stellung des Phenylazoresstes sind wesentlich stärker assoziiert als analoge Verbindungen mit andersartigen Gruppen in *m'*- oder *p'*-

<sup>1</sup> Diss. O. A. STAMM, Universität, Basel 1957.

<sup>2</sup> H. ZOLLINGER, *Chemie der Azofarbstoffe*, Verlag Birkhäuser, Basel 1958, S. 219.

<sup>3</sup> E. SAWICKI, *J. Org. Chem.* 22 (1957) 621.

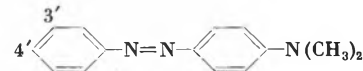
<sup>4</sup> L. P. HAMMETT, *Physical Organic Chemistry*, New York 1940, S. 186 ff.

<sup>5</sup> H. H. JAFFÉ, *Chem. Rev.* 53 (1953) 191.

<sup>6</sup> Wir danken Herrn PD Dr. E. HEILBRONNER, ETH Zürich, dafür, daß er uns auf diesen Punkt aufmerksam machte.

Stellung sowie mit -M-Substituenten in *m'*-Stellung. Experimentell läßt sich dies anhand der in verschiedener Konzentration (und dazu umgekehrt proportionaler Schichtdicke) aufgenommenen Spektren nachweisen. Demzufolge liegt z. B. 4-(4'-Nitrophenylazo)-1-naphtol-6-sulfosäure bei pH 3,57 in  $4 \cdot 10^{-7}$  molarer Lösung noch nicht monomolekulardispers gelöst vor, während das 3'-Nitro-Isomere und die unsubstituierte Verbindung bereits in  $10^{-6}$  bzw.  $10^{-5}$  molarer Lösung monomolekulardispers gelöst sind. Bei den 4-Dimethylaminoazobenzolderivaten sind die Verhältnisse analog.

Tab. 2. Tautomerie- und Säure-Basen-Gleichgewichtskonstanten substituierter 4-Dimethylaminoazobenzole



Substituent	$K_T$ <sup>a</sup>	$pK_{eff}$ <sup>b</sup>	$pK_E$ <sup>c</sup>	$pK_K$ <sup>c</sup>
4'-CH <sub>3</sub>	0,38	2,36	1,80	2,22
H	0,29	2,28	1,64	2,17
3'-Cl	0,28	2,01	1,35	1,90
3'-NO <sub>2</sub>	0,28	1,67	1,01	1,56
4'-NO <sub>2</sub>	0,12	1,81	0,82	1,76

<sup>a</sup> Nach SAWICKI<sup>3</sup>,  $K_T = \frac{[I]}{[II]}$ , aus SAWICKIS Werten ( $C_E/A_E$ ) berechnet.

<sup>b</sup> Nach SAWICKI<sup>3</sup>.

<sup>c</sup> *pK*-Werte der beiden konjugaten Säuren I bzw. II. Zur Berechnung aus  $K_T$  und  $pK_{eff}$  vergleiche<sup>2</sup>.

Solange man die spektrophotometrische *pK*-Bestimmung nicht im Bereich monomolekulardisperser Lösungen durchführt, sind deshalb die ermittelten Aziditätskonstanten konzentrationsabhängig (Tabelle 3). Durch Zusatz von Dispergiermitteln kann das Farbstoff-Farbstoff-Assoziationsgleichgewicht praktisch vollkommen auf die Seite der monomolekulardispersen Form verschoben bzw. durch ein Farbstoff-Hilfsmittel-Assoziationsgleichgewicht ersetzt werden<sup>7</sup>. Durch Zusatz eines nichtionogenen Dispergiermittels werden deshalb Bedingungen geschaffen, die die Messung von farbstoffkonzentrationsunabhängigen Aziditätskonstanten ermöglichen (Tabelle 3, letzte Kolonne).

Tab. 3. Konzentrationsabhängigkeit der Aziditätskonstante  $K_2$  von 4-(4'-Nitrophenylazo)-1-naphtol-6-sulfosäure

Konzentration des Farbstoffes	$pK_2$ -Wert	
	ohne Zusatz	mit Polyäthylenoxyd
$4 \cdot 10^{-7}$ Mol/Liter	7,55	7,23
$40 \cdot 10^{-7}$ Mol/Liter	8,08	7,21
$400 \cdot 10^{-7}$ Mol/Liter	8,36	7,40

Bekanntlich wird das Assoziationsbestreben organischer Moleküle und Ionen durch einen planaren Molekül-

<sup>7</sup> Vgl. dazu W. LUCK, *J. Soc. Dyers Colourists* 74 (1958) 221.

bau begünstigt. Durch -M-Substituenten ( $\text{NO}_2$ , CN,  $\text{COCH}_3$  usw.) in Konjugationsstellung zu Amino- oder Hydroxylgruppen wird nicht nur das planare System um eine Doppelbindung verlängert, sondern auch das

Bestreben des Moleküls (oder Ions), vollkommen eben zu sein, erhöht. Dies läßt verstehen, warum nur die Azoverbindungen mit -M-Substituenten die auffallende Abweichung in der Säurestärke aufweisen.

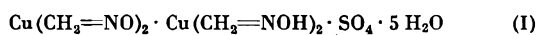
A. N. ROSEIRA, O. A. STAMM, A. ZENHÄUSERN und H. ZOLLINGER  
Institut für Farbenchemie der Universität Basel

## Nitrobenzaldoxime: Darstellung aus diazotierten aromatischen Aminen und Untersuchung ihrer $\text{Cu}^{++}$ -Komplexe\*

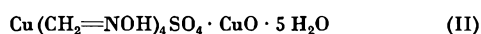
Ausgehend von einer Arbeit von W. F. BEECH<sup>1</sup> über die Kondensation von Diazoniumsalzen mit Formaldoxim in Gegenwart von  $\text{CuSO}_4 + \text{Na}_2\text{SO}_3$  untersuchen wir diese Reaktion an den *ortho*-, *meta*- und *para*-Nitrobenzoldiazoniumsalzen unter Anwendung von  $\text{NaHCO}_3$  als neutralisierendem Agens. Eine Glaskalomel-elektrode wurde in die Lösung eingetaucht, um das pH stets genau kontrollieren zu können.

Wir versuchten ferner den Reaktionsmechanismus durch Isolierung der verschiedenen Zwischenprodukte zu ermitteln.

Der Formaldoximlösung wird vor der Kondensation mit dem Diazoniumsalz  $\text{CuSO}_4$  zugegeben. Es tritt somit eine starke Grünfärbung auf, während das pH auf 1,8 bis 2 sinkt und ein grüner Niederschlag sich abzuschleiden anfängt, der die wahrscheinliche Formel



hat. Durch Hinzugabe von  $\text{NaHCO}_3$  wird das pH auf ungefähr 6 eingestellt, wobei die Grünfärbung in eine dunkelbraune übergeht. Wenige Minuten lang ist die Lösung vollständig; danach scheidet sich ein brauner Niederschlag ab, dem wir folgende Formel zuschreiben:



Den von uns isolierten Niederschlägen haben wir die Formel (I) bzw. (II) zugeschrieben auf Grund folgender Beobachtungen:

Die Isolierung des grünen Niederschlages ergab eine Ausbeute entsprechend 96% der Kupfermenge und der Hälfte der anfänglich hinzugefügten Sulfationen.

Das  $\text{NaHCO}_3$  neutralisiert die übrige Hälfte der Sulfationen, die in der Lösung enthalten sind.

Ferner ist der isolierte grüne Niederschlag im Wasser unbeständig und neigt zur Hydrolyse, und zwar zum braunen Niederschlag übergehend.

Es ist außerdem möglich, mittels  $\text{KJ} + \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  einen Teil des Kupfers in der wäßrigen Lösung des grünen Produktes zu titrieren, wobei gleichzeitig eine kleine Menge vom braunen Niederschlag entsteht.

Hingegen läßt sich im Wasser kein Kupfer vom braunen Niederschlag titrieren.

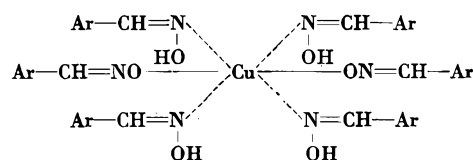
Durch Kochen mit Wasser sowohl des grünen als auch des braunen Niederschlages scheidet sich  $\text{Cu}_2\text{O}$  in einer Menge aus, die genau der Hälfte des Gesamtkupfers entspricht. Aus dem im Vakuum konzentrierten Filtrat entsteht  $\text{CuSO}_4$ .

Bezeichnend ist das Verhalten dieser beiden Komplexe in Gegenwart von verdünnten Alkalien. Während durch Hinzugabe von  $\text{NaOH}$  *n*/10 der grüne Komplex eine klare Lösung ergibt, läßt der braune Komplex einen Niederschlag zurück. Dieser besteht aus  $\text{CuO}$ , der dem in der Molekel gebundenen entspricht.

Die Wasserbestimmung erfolgt nach der Methode von KARL FISCHER unter Berücksichtigung der Kupfer-einwirkung.

Die Bestimmung der Oximgruppen erfolgt durch Erhitzen mit gesättigter Lösung von  $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$  und Zugabe von  $\text{H}_3\text{PO}_4 + \text{MnSO}_4$ . Danach wird die Titration mit  $\text{KMnO}_4$  *n*/10 möglichst rasch vorgenommen.

Das braune Produkt kondensiert mit dem Diazoniumion bei 10° bis 15°C und bei pH 4 bis 6 unter Zugabe einer Spur  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  nach einem Mechanismus, welcher dem von M. A. THOROLD ROGERS<sup>2</sup> beschriebenen ähnlich ist. Es entsteht dabei ein wasserunlösliches gelbbraunes Produkt, das durch Ansäuern der Lösung sich quantitativ abscheidet. Bei der Kristallisation aus Chloroform und Petroleumäther weist es einen bestimmten Schmelzpunkt (mit Zersetzung) auf, und aus der Analyse geht hervor, daß hier ein Kupferatom sechs Mol Nitrobenzaldoxim bindet:



Durch Zersetzung der Substanz mit einem oxydierenden Gemisch und Titration mit einer Lösung von Komplexon III ist es möglich, an dem rohen Komplex die Oximausbeute zu bestimmen.

\* Vorläufige Mitteilung. Vorgetragen am 12. September 1959 an der Sommersammlung der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft in Lausanne.

<sup>1</sup> J. Chem. Soc. 1954, 1297.

<sup>2</sup> J. Chem. Soc. 1956, 2784.

Die Hydrolyse des Produktes erfolgt durch Erhitzen mit wässriger  $\text{FeCl}_3$ -Lösung. Das entstandene Aldehyd wird isoliert und mittels 2,4-Dinitrophenylhydrazin charakterisiert. Die Dinitrophenylhydrazone werden im Ultraviolett mit jenen aus reinen Produkten verglichen.

Die *ortho*-, *meta*- und *para*-Nitrobenzoldiazoniumsalze kondensieren mit Kupfer-Formaloxim-Komplex zwischen pH 4 und 6 mit unterschiedlichen Ausbeuten.

Die Frage dieser verschiedenen Ausbeuten für jedes Nitrobenzoldiazoniumsalz je nach dem pH soll später untersucht werden und wird möglicherweise eine Deutung der Resultate ergeben.

L. DALL'ASTA und ANNA MARIA SPIALINI  
Istituto Sieroterapico Milanese, Milano

## Préparation et analyse des sels de la phosphoglycocycamine\*<sup>1</sup>

La phosphorylation de la glycocycamine, de la guanidine, de la créatine par action de l'oxychlorure de phosphore en milieu fortement alcalin a été exécutée par plusieurs auteurs avec des techniques similaires.

Tous ces auteurs se sont heurtés aux difficultés de l'élimination du phosphore inorganique sous forme de phosphate alcalin, de l'acide aminé qui n'a pas réagi et du ion chlore. Il faut remarquer, en outre, que les auteurs ont isolé les sels de calcium des produits phosphorylés, par une méthode de préparation longue et compliquée, obtenant cependant des rendements très bas.

Notre but a été d'obtenir le sel soluble de sodium de la phosphoglycocycamine par une technique simple, d'augmenter le rendement de la réaction et d'en contrôler toutes les phases, de manière à obtenir une méthode de préparation précise dans tous les détails.

Nous avons opéré en phosphorylant la glycocycamine par un grand excès d'oxychlorure de phosphore (six molécules pour chaque molécule de glycocycamine), à une température comprise entre + 5 et 10° et en milieu fortement alcalin de façon à atteindre un pH supérieur à 10.

Ces conditions de réaction ont été choisies pour les raisons suivantes :

I° - En augmentant graduellement les quantités d'oxychlorure de phosphore nous avons constaté une phosphorylation améliorée (jusqu'à un maximum) contrôlée par la détermination du phosphore organique dans les premiers filtrats.

II° - L'optimum de température (entre + 5 et 10°C) a été choisi après avoir observé que à des températures inférieures on obtenait une phosphorylation bien plus basse et que à des températures supérieures il y avait une tendance à l'hydrolyse du produit phosphorylé.

III° - La stabilité de la phosphoglycocycamine, vis-à-vis de l'hydrolyse est plus élevée en solution très alcaline.

La technique que nous avons élaborée pour résoudre le problème de l'isolement du produit est la suivante.

I° - La phosphorylation terminée, on filtre la fraction des sels inorganiques précipités, dans lesquels on constate l'absence d'azote et on détermine la quantité exacte de phosphore inorganique présente dans le filtrat. Cette quantité est salifiée par addition d'une solution de chlorure de baryum en léger excès, opportunément diluée dans le but d'éviter la précipitation de sel de baryum de la phosphoglycocycamine, dont on a constaté le peu de solubilité.

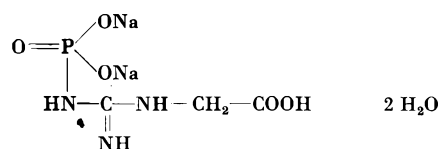
II° Après élimination du phosphate de baryum et après avoir établi analytiquement l'absence du phosphore inorganique dans la solution on ajuste le pH de 7 à 7,2 avec acide de l'acétique et on traite avec une solution saturée d'acétate de cuivre. Le sel basique de cuivre de la phosphoglycocycamine qui précipite quantitativement (eaux mères exemptes de phosphore), essoré et lavé soigneusement, est traité avec des fractions successives de hydrate de sodium 0,1-n. La phosphoglycocycamine passe en solution comme sel complexe de sodium et cuivre, en donnant une coloration bleu-violet très foncée.

L'élimination du cuivre par addition d'hydrate d'hydrazine donne une solution incolore de phosphoglycocycamine sodique.

Le produit est exempt de phosphore inorganique et de soude libre.

$$\text{pH} = 7,2 \text{ à } 7,4 \text{ (solution aqueuse 1\%)}$$

Après dessèchement à 105° pendant 4 h il retient deux molécules d'eau de cristallisation et l'analyse démontre que seuls les deux hydroxyles phosphoriques sont salifiés par le sodium.



### Analyse:

Calculé			
N = 15,1655 %	Na = 16,5982 %	P = 11,1778 %	H <sub>2</sub> O = 13,0031 %
Trouvé			
N = 15,09 %	Na = 16,34 %	P = 11,02 %	H <sub>2</sub> O = 13 %

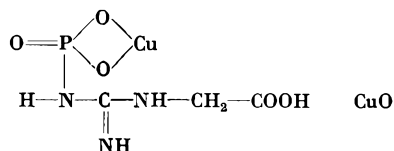
\* Communication préliminaire présentée le 12 septembre 1959 à la session d'été de la Société Suisse de Chimie à Lausanne.

<sup>1</sup> Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. 1938, 193.

Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. 1940, 177.

Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. 1940, 180.

En ce qui concerne le sel de cuivre insoluble dans l'eau l'analyse confirme qu'il s'agit d'un sel basique anhydre qui possède deux atomes de cuivre pour chaque molécule de phosphoglycocamine.

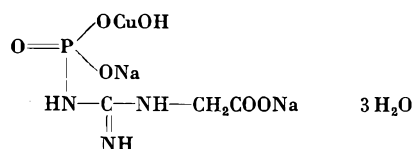


P. M. = 338,160

*Analyse:*

Calculé	Cu = 37,581 %	P = 9,1595 %	N = 12,4272 %
Trouvé	Cu = 38 %	P = 9,1 %	N = 12,3 %

Le sel de cuivre et sodium soluble, isolé par précipitation dans l'alcool et analysé est constitué par un sel complexe, à réaction nettement basique qui retient trois molécules d'eau de cristallisation.



P. M. = 374,660

*Analyse:*

Calculé

Cu = 16,9599 %   Na = 12,2761 %   N = 11,2165 %   P = 8,2672 %

Trouvé

Cu = 16,5 %   Na = 12,03 %   N = 11,06 %   P = 8,5 %

Etant donné la présence de deux atomes de sodium par chaque atome de cuivre, on peut affirmer que toutes les trois fonctions acides sont salifiées. En solution aqueuse le sel complexe n'est pas très stable; on observe en effet une lente séparation de l'hydrate cuivrique et formation de phosphoglycocamine sodique neutre.

MARIA MINETTI et E. MORISI  
Istituto Sieroterapico Milanese, Milano