

PRÍSPEVOK K ŠTRUKTÚRE *o*-AMINOAZOZLÚČENÍN

K. ANTOŠ, Š. KOVÁČ

Katedra organickej chémie Slovenskej vysokej školy technickej v Bratislave

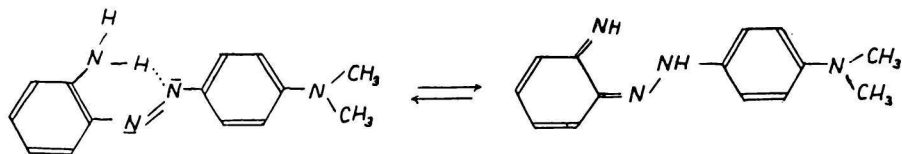
Úvod

V predchádzajúcej práci [1] sa študoval vznik niektorých *o*-izotiokyanatých derivátov dimetylaminoazobenzénu a najmä nereaktivita aminoskupín s tiofosfénom pri väčšine týchto zlúčenín. Vyslovil sa predpoklad o *cis-trans*-izomérii uvedených zlúčenín, ktoré však nebolo možné identifikovať pomocou infračervených absorpčných spektier na základe doterajších prác K. S. Tetlova [2]. Rozdielnosť charakteru týchto izomérov vyplynula zo spektier v blízkej ultrafialovej a viditeľnej oblasti. Pretože na základe predchádzajúcich skúmaní nebolo možné urobiť jednoznačné závery o štruktúre *o*-aminoazozlúčenín a najmä o súvislosti medzi štruktúrou týchto zlúčenín a možnosťou syntézy izotiokyanátu, pokladáme za potrebné preskúmať charakter uvedených zlúčenín najmä z hľadiska *cis-trans*-izomérie, amino-imínovej tautomérie a uzavierania kruhov pomocou vodíkových väzieb.

R. J. W. Le Févre [3] zistil, že izomerizačná rovnováha rozličných azozlúčenín v značnej miere závisí od charakteru rozpúšťadla. Pri 2-aminoazozlúčeninách sa *trans*-forma bežne pokladá za oveľa stabilnejšiu v dôsledku vnútramolekulových vodíkových väzieb, takže k prešmyku na príslušnú *cis*-formu takmer nedochádza [4]. Pri príslušných *o*-hydroxyazozlúčeninách dokázali azo-hydrazo-automériu A. Burawoy a spolupracovníci [5], ktorí zistili, že 1-fenylazo-2-naftol má v hexáne hydroxyazoformu, zatiaľ čo v 50 % alkohole vystupuje v hydrazoforme. Aminoazozlúčeniny existujú podľa M. Martynoffa [6] v príslušnej azoforme, avšak práve táto otázka vyžaduje podrobnejšie štúdium, než sa urobilo dosiaľ.

Valenčné vibrácie väzieb N—H *o*-aminoazozlúčenín

Aby sa zistil tautomerný prešmyk *o*-aminoazozlúčenín na príslušné iminozlúčeniny, ako aj vznik vodíkových väzieb, skúmala sa oblasť valenčných symetrických a asymetrických vibrácií väzieb N—H v blízkej infračervenej



oblasti 3400—3200 cm^{-1} , pričom sa *o*-aminozlúčeniny porovnávali s *m*-derivátom a *p*-derivátom.

Aromatické primárne aminoskupiny sa v tejto oblasti vyznačujú dvoma absorpčnými pásmi v oblasti 3500 cm^{-1} a 3400 cm^{-1} , ktoré prislúchajú asymetrickým a symetrickým valenčným vibráciám väzieb N—H [7—10].

Poloha týchto absorpčných pásov sa mení vplyvom polarity rozpúšťadla. Takisto aj v koncentrovaných roztokoch sa v dôsledku asociácie molekúl ich poloha značne mení. M. S. C. Flett a R. E. Richards [7, 8] zistili, že menšie zmeny polohy týchto absorpčných pásov závisia od zmeny silových konštánt väzieb N—H. Na základe toho je možné stanoviť súvislosť napríklad medzi zásaditosťou amínov a vlnčotom valenčných vibrácií aminoskupín [11].

Sekundárne amíny sa vyznačujú jedným absorpčným pásom v blízkej infračervenej oblasti s maximom podľa charakteru zlúčenín. N. Fuson a spolupracovníci [12] uvádzajú interval $3433\text{—}3496\text{ cm}^{-1}$, L. Marion a spolupracovníci [13] $3440\text{—}3480\text{ cm}^{-1}$, zatiaľ čo B. Witkop udáva $3378\text{—}3472\text{ cm}^{-1}$ [14].

Imino zlúčeniny sa vyznačujú podobným oniečo menším intervalom absorpčných pásov, ktoré závisia od charakteru sledovaných zlúčenín. N. B. Colthup [15] uvádza rozmedzie $3300\text{—}3400\text{ cm}^{-1}$.

Vplyvom vodíkových väzieb na maximá absorpčných pásov nitronaftylamínov (vodíková väzba medzi kyslíkom a aminodusíkom) sa zaoberali D. E. Hathway a M. S. C. Flett [16].

V prípade 2-nitro-1-naftylamínu je maximum valenčných asymetrických vibrácií väzieb N—H posunuté k vyšším vlnčotom $\nu_{\text{N-H}} = 3528\text{ cm}^{-1}$ v porovnaní s 1-naftylamínom, kde $\nu_{\text{N-H}} = 3486\text{ cm}^{-1}$, kým maximum symetrických valenčných vibrácií väzieb $\nu_{\text{N-H}}$ je posunuté k nižším vlnčotom $\nu_{\text{N-H}} = 3378\text{ cm}^{-1}$ v porovnaní s 1-naftylamínom, kde $\nu_{\text{N-H}} = 3412\text{ cm}^{-1}$. Zaujímavé sú zmeny polohy absorpčných pásov väzieb N—H 1-aminoakridínu a 8-aminochinolínu, ktoré opísal L. N. Short [17]. Napríklad pri 1-aminoakridíne sa v porovnaní s 2-aminoakridínom posúva poloha maxima absorpčného pásu prislúchajúceho symetrickým (asymetrickým) valenčným vibráciám väzieb N—H k nižším vlnčotom (z $\nu_{\text{sym.N-H}} = 3411\text{ cm}^{-1}$ na $\nu_{\text{sym.N-H}} = 3390\text{ cm}^{-1}$; $\nu_{\text{asym.N-H}} = 3502\text{ cm}^{-1}$ na $\nu_{\text{asym.N-H}} = 3494\text{ cm}^{-1}$).

Problematikou valenčných asymetrických a symetrických vibrácií väzieb N—H pri rozličných aminoazobenzénoch sa zaoberal E. Sawicki [11], ktorý zistil tieto ich maximá:

<i>2-aminoazobenzén</i>	<i>3-aminoazobenzén</i>	<i>4-aminoazobenzén</i>
3460 cm^{-1} (mierne)	3460 cm^{-1} (slabé)	3497 cm^{-1} (slabé)
3378 cm^{-1} (najslabšie)	3390 cm^{-1} (silné)	3413 cm^{-1} (mierne)
3279 cm^{-1} (slabé)	3175 cm^{-1} (najslabšie)	

Absorpčný pás pri 3279 cm^{-1} pri 2-aminoazobenzéne pripisuje uvedený autor valenčným vibráciám väzieb N—H, ovplyvnených intramolekulovou vodíkovou väzbou.

Experimentálna časť spektrálna

Infračervené absorpčné spektrá príslušných *o*-aminoazoderivátov sa merali v oblasti 3100—3600 cm^{-1} na infračervenom spektrofotometri UR 10 Zeiss, Jena za použitia hranola z LiF. Roztoky azozlúčenín sa pripravili v rozmedzí koncentrácií 0,050—0,1 M v roztoku chloroformu a v kontrolných meraniach aj benzénu. Použili sa kvety z NaCl

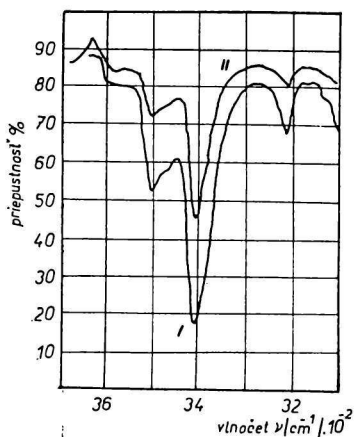
Tabuľka 1

Zlúčenina	Vodíková väzba $\nu_{\text{N-H} \dots \text{N}}$ cm^{-1}	sym. $\nu_{\text{N-H}}$ cm^{-1}	<i>o</i> -chinoidná štruktúra cm^{-1}	asym. $\nu_{\text{N-H}}$ cm^{-1}
	—	3412	—	3502
	—	3411	—	3502
	—	3414	—	3502
	3310	3398	—	3487
	—	—	3450	—
	3313	3396	—	3488
	—	—	3445	—
	—	—	3400	—
	—	—	3400	—
	3309	3400	—	3497
	—	—	3443	—

o hrúbke 0,4 mm a 1,03 mm. Ako rozpúšťadlo najlepšie pre tieto účely vyhovoval chloroform, zatiaľ čo v CCl_4 nebolo možné dosiahnuť potrebnú koncentráciu. Niektoré vzorky sa ožarovali ultrafialovým žiarením, aby sa zistil jeho vplyv na infračervené absorpčné spektrum. Získané výsledky sú zhrnuté na grafe 1 až 11 a v tab. 1.

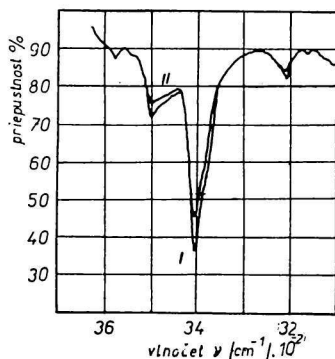
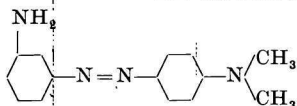
Diskusia

Z grafu 1 a tab. 1 vyplýva, že 3-amino-4'-dimetylaminoazobenzén dáva charakteristické absorpčné pásy valenčných symetrických a asymetrických vibrácií primárnych aminoskupín, a to pri 3412 cm^{-1} a 3502 cm^{-1} . Výška prvého absorpčného pásu je väčšia než druhého. Podobné absorpčné pásy dáva aj 4-amino-4'-dimetylaminoazobenzén (graf 2), a to pri 3411 cm^{-1}



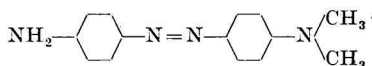
Graf 1. 0,05 g/3 ml CHCl_3 .

I. 1 mm kvety
II. 0,4 mm kvety



Graf 2. 0,05 g/3 ml CHCl_3 .

I. 1 mm kvety
II. 0,4 mm kvety



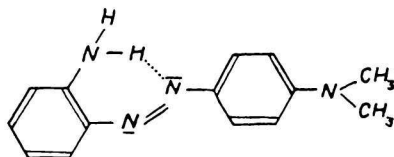
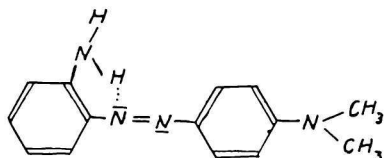
a 3502 cm^{-1} . Z *o*-aminoazozlúčenín sa v skúmanej oblasti vyznačuje dvoma absorpčnými pásmi 2-amino-3-metyl-4'-dimetylaminoazobenzén (graf 3), t. j. zlúčenina, ktorá jediná reaguje s tiofosgénom na príslušný izotiokyanát. Jej dva absorpčné pásy pri 3414 cm^{-1} a 3502 cm^{-1} sú jasným dôkazom prítomnosti voľnej aminoskupiny, čo poukazuje na to, že v molekule sa vodíkové atómy aminoskupiny nezúčastňujú na vzniku vodíkových väzieb s azodusi-kom. Uvedené maximá absorpčných pásov sa zhodujú s maximom absorpčných pásov 2-aminoakridínu, tak ako ich uvádza L. N. Short [17].

Od predchádzajúcich zlúčenín sa zásadne líšia 2-amino-4'-dimetylaminoazozlúčeniny a ich metylhomológy.

Sám základný 2-amino-4'-dimetylaminoazobenzén dáva v skúmanej oblasti 1 alebo 3 absorpčné pásy, podľa toho, či sa nachádza v *cis*-forme alebo v *trans*-forme (graf 4a, b a 5). *Cis*-forma (graf 4a, b) sa vyznačuje tromi absorpčnými pásmi: 3310, 3398 a 3487 cm^{-1} , pričom výška absorpčného pásu symetrických valenčných vibrácií väzieb N—H ($\nu_{\text{N—H}} = 3398 \text{ cm}^{-1}$) je omnoho menšia než výška absorpčného pásu asymetrických vibrácií väzieb N—H ($\nu_{\text{N—H}} = 3487 \text{ cm}^{-1}$). Poloha týchto absorpčných pásov je veľmi blízka polohe absorpčných pásov 1-aminoakridínu, ovplyvneného vodíkovými väzbami, tak ako uvádza L. N. Short [17].

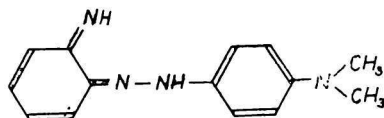
Posun absorpčného pásu asymetrických vibrácií väzieb N—H primárnych skupín NH_2 k nižším vlnčotom z oblasti 3502 cm^{-1} do oblasti 3486 cm^{-1} svedčí o vzniku silnej intramolekulevej vodíkovej väzby.

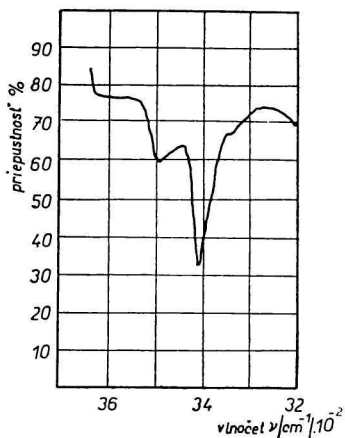
Absorpčný pás v oblasti 3310 cm^{-1} prislúcha vibráciám intramolekulevej vodíkovej väzby [19, 20], ktorá v dôsledku toho, že je zapojená do systému konjugovaných väzieb, je veľmi silná a nenaruša sa ani v rozličných rozpúšťadlách. Táto intramolekulová vodíková väzba zapríčiňuje zväčšenie výšky absorpčného pásu asymetrických vibrácií väzieb N—H v oblasti 3487 cm^{-1} .



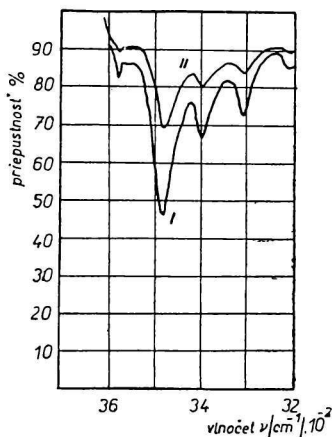
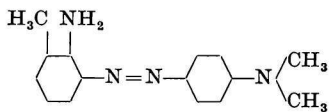
Oblasť 3310 cm^{-1} je síce oblasťou, v ktorej sa nachádzajú absorpčné pásy iminoskupín ($=\text{NH}$) [18], avšak absorpčné pásy by museli byť omnoho intenzívnejšie, než je v našom prípade. Okrem toho za predpokladu iminoskupiny by musel vzniknúť jeden z týchto prípadov:

1. Prešmyk vodíka skupiny NH_2 na β -azodusík



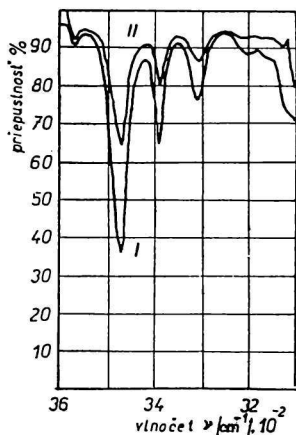
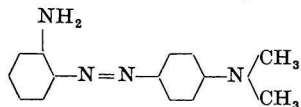
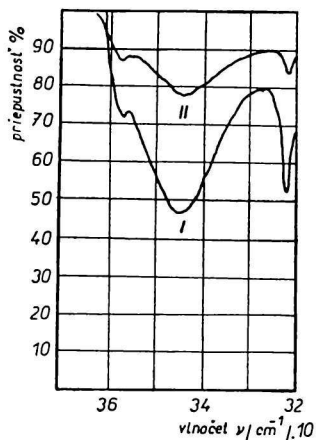
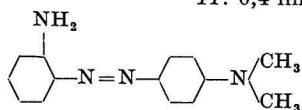
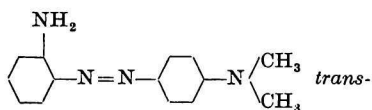
Graf 3. 0,05 g/4 ml CHCl₃.

I mm kvety

Graf 4a. 0,05 g/2 ml CHCl₃.

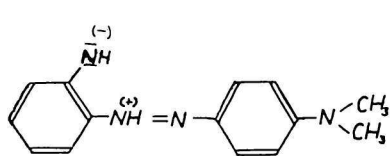
I. 1 mm kvety

II. 0,4 mm kvety

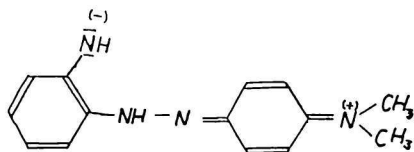
Graf 4b. 0,05 g/2 ml C₆H₆.I. 1 mm kvety
II. 0,4 mm kvetyGraf 5. I. 0,2 g/1,4 ml CHCl₃.
II. 0,05 g/2 ml CHCl₃
1 mm kvety

pričom by sa musela prejavíť chinoidná štruktúra so širokým absorpčným pásom v oblasti 3300—3500 cm^{-1} , charakteristickým pre všetky chinoidné štruktúry [2], prípadne by sa objavil takisto absorpčný pás sekundárnej aminoskupiny ($-\text{NH}-$).

2. Prešmyk vodíka skupiny NH_2 na β -azodusič



I

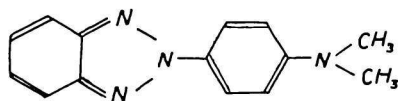


II

pričom by nevyhnutne bola rovnováha posunutá k chinoidnej štruktúre II, ktorá by sa opäť musela prejavíť charakteristickým maximom tejto štruktúry.

Keďže sa však absorpčný pás chinoidnej štruktúry neprejavuje, je zrejme, že ide o vytvorenie intramolekulových väzieb.

Trans-forma (graf 5) dáva jediný absorpčný pás v sledovanej oblasti, a to v okolí 3450 cm^{-1} , ktorý je oproti predchádzajúcim absorpčným pásom značne široký a nebolo ho možné menením koncentrácie, citlivosti prístroja a veľkosti štrbiny rozčleniť tak, aby sa zistila jeho prípadná jemná štruktúra. Na základe uvedeného vyplýva, že toto široké maximum neprináleží ani voľným ani viazaným aminoskupinám a iminoskupinám a môže byť zapríčinené len chinoidnou štruktúrou [21], ktorá vznikla v dôsledku oxidačného uzavretia benzotriazolového kruhu.



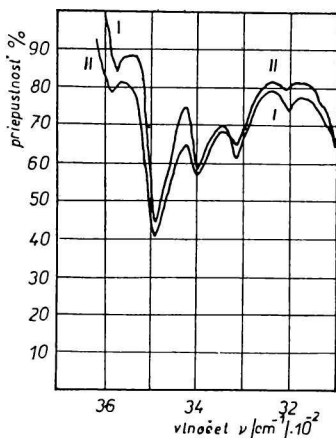
Celkom podobný priebeh absorpčných maxím má aj 2-amino-5-metyl-4'-dimetylaminoazobenzén. Aminoforma (graf 6) s aminoskupinou viazanou vodíkovými väzbami má tri maximá pri 3310, 3398 a 3487 cm^{-1} , zatiaľ čo benzotriazolová forma (graf 7) má jediný široký absorpčný pás pri 3445 cm^{-1} prislúchajúci chinoidnej štruktúre.

Obdobné absorpčné pásy má aj 2-amino-4-metyl-4'-dimetylaminoazobenzén. Aminoforma (graf 10) sa vyznačuje opäť tromi absorpčnými pásmi: 3309, 3400 a 3497 cm^{-1} , zatiaľ čo benzotriazolová forma (graf 11) má opäť jeden široký absorpčný pás 3443 cm^{-1} prislúchajúci chinoidnej štruktúre.

Napokon osobitný prípad predstavuje 2-amino-6-metyl-4'-dimetylaminoazobenzén. Už zo spektier vo viditeľnej oblasti vyplýva, že táto zlúčenina je

značne posunutá smerom k benzotriazolovej forme, keďže voľná aminoforma je v dôsledku metylovej skupiny v polohe 6 obmedzená.

Infračervené absorpčné spektrá (graf 8 a 9) i v tomto prípade ukazujú, že nie je prítomná aminozlúčenina, vyznačujúca sa vplyvom vodíkových väzieb

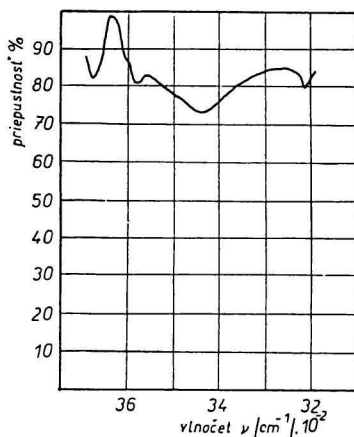
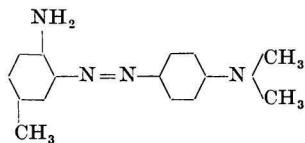


Graf 6. 0,05 g/2 ml CHCl₃.

1 mm kvety

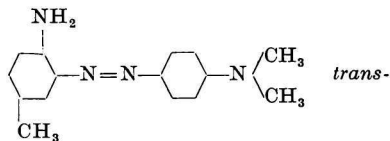
I. ožiarený

II. neožiarený



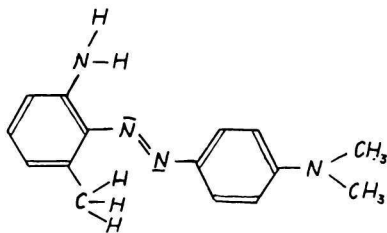
Graf 7. 0,03 g/1 ml CHCl₃.

1 mm kvety

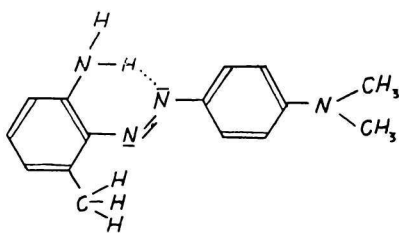


troma absorpčnými pásmi, ale len benzotriazolová forma, vyznačujúca sa jedným širokým absorpčným pásmom v oblasti 3400 cm⁻¹.

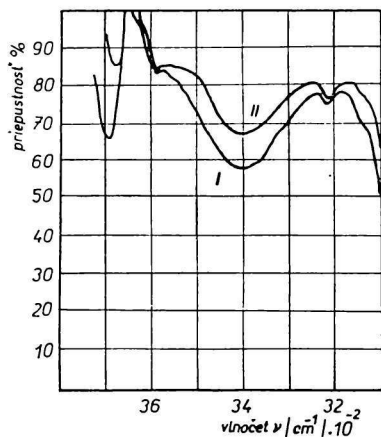
Keďže z priestorových dôvodov môže metylová skupina v polohe 6 predstavovať priestorovú zábranu päťčlennému kruhu viazanému vodíkovou



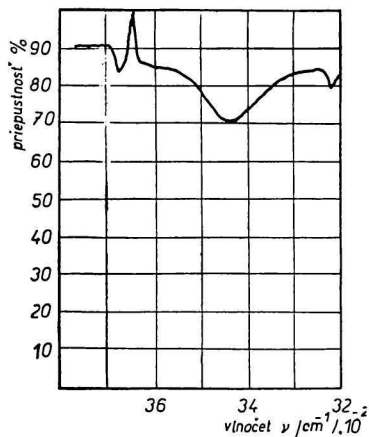
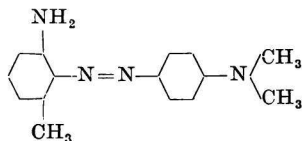
I



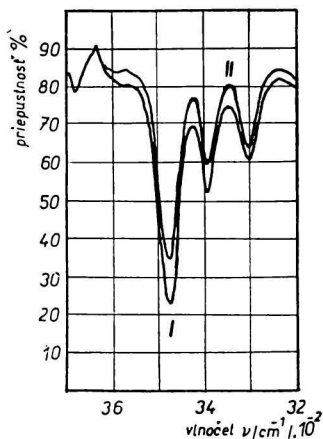
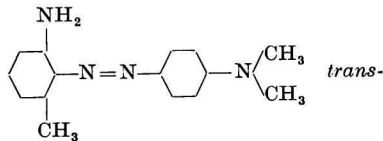
II



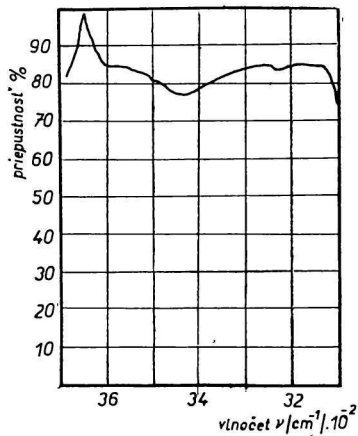
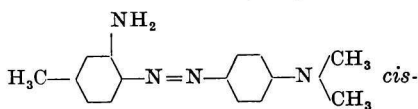
Graf 8. 0,05 g/2 ml CHCl₃.
1 mm kvety I. ožiarený
II. neožiarený



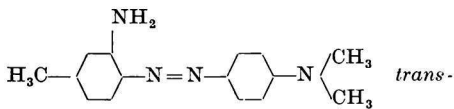
Graf 9. 0,05 g/2 ml CHCl₃.
1 mm kvety



Graf 10. I. 0,05 g/2 ml C₆H₆
II. 0,05 g/2 ml CHCl₃
1 mm kvety

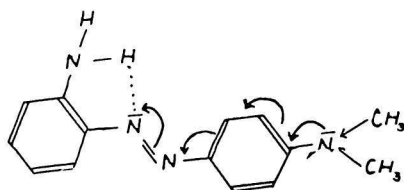


Graf 11. 0,015 g/1 ml CHCl₃.
1 mm kvety



väzbou a nie šesťčlennému kruhu, znamenalo by to, že príslušné aminoszlúčeniny tvoria päťčlenné kruhy pôsobením vodíkových väzieb, lebo v opačnom prípade by aj pri 2-amino-6-metyl-4'-dimetylaminoazobenzéne musela byť aspoň v menšej miere prítomná aminoszlúčenina.

Vznik päťčlenného kruhu je podporený aj zo strany dimetylaminoskupiny susedného jadra, ktorá svojím pôsobením zapríčiňuje zhustenie elektrónového oblaku najmä azodusíka, ktorý prispieva k vytvoreniu vodíkovej väzby päťčlenného kruhu:



Z rozboru absorpčných pásov valenčných vibrácií väzieb N—H vyplýva, že pri predpokladaných *cis*-izoméroch a *trans*-izoméroch išlo o azozlúčeniny značne ovplyvnené vodíkovými intramolekulovými väzbami, resp. pri predpokladaných *trans*-formách išlo o benzotriazolové deriváty.

Je potrebné uviesť údaje, ktoré viedli k predpokladu prítomnosti *cis*-izomérov a *trans*-izomérov týchto zlúčenín:

1. Práce W. Brodeho [22] dokazujú maximum *trans*-azozlúčenín v oblasti 360 $m\mu$ a *cis*-azozlúčenín v oblasti 450 $m\mu$.

2. Práce E. Sawického [23] dokazujú, že 2-amino-4'-dimetylaminoazobenzén má maximum šesťčlenného kruhu pri 360 $m\mu$ a päťčlenného kruhu pri 450 $m\mu$.

3. Pri oddelovaní na Al_2O_3 prechádzala žltá látka (predpokladaná *trans*-forma) stĺpcom Al_2O_3 , zatiaľ čo predpokladaná *cis*-forma (oranžovočervená) sa adsorbovala vo väčšej miere, čo bolo v súlade s poznatkami o vlastnostiach *cis-trans*-azozlúčenín pri ich oddelovaní na Al_2O_3 v nepolárnom rozpúšťadle [24].

4. Žltá látka (predpokladaná *trans*-forma) sa vyznačuje fluorescenciou, zatiaľ čo *cis*-forma nefluoreskuje. Obdobne pri stilbénových derivátoch sa *trans*-formy vyznačujú intenzívnou fluorescenciou, zatiaľ čo príslušné *cis*-stilbénové formy nefluoreskujú [25].

5. Rovnako farebnosť *cis*-foriem a *trans*-foriem azozlúčenín je prehĺbená pri *cis*-formách, ako to vyplýva z práce A. H. Cooka [26]:

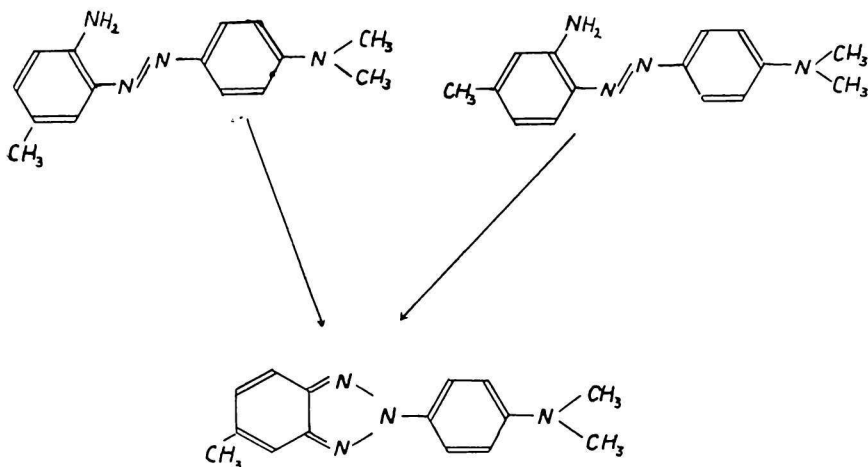
	<i>trans</i> -	<i>cis</i> -
azobenzén	oranžový	oranžovočervený
<i>p,p'</i> -azotoluén	jasnooranžový	tmavočervený
<i>p</i> -chlórazobenzén	tmavooranžový	tmavočervený

6. Ožiarením dochádza k prešmyku *trans*-foriem azozlúčenín na príslušné *cis*-formy [27]. Aj benzotriazolové zlúčeniny sa vplyvom ožiarenia menia, pravdepodobne oxidačným rozkladom ich chinoidnej štruktúry.

7. Naopak zasa *cis*-azoformy sa už v tme prešmykujú na *trans*-formy [27]. Podobne pri *o*-aminoazozlúčeninách dochádza v tme za prítomnosti vzduchu k oxidačnému uzavretiu benzotriazolového kruhu.

Proti prítomnosti *trans*-foriem hovorí tá skutočnosť, že neboli v prevahe vzhľadom na *cis*-formu, čo by sa dalo v prípade ich väčšej stálosti predpokladať. Stanovenie dusíka pri takých molekulách nemohlo dať presný obraz o neprítomnosti dvoch atómov vodíka.

Z rozboru infračervených absorpčných spektier však vyplýva, že predpokladané *trans*-formy sú benzotriazolové deriváty patriace do skupiny zlúčenín, ktoré opísal S. N. Chakrabarty [28]. Dôkazom benzotriazolového kruhu je aj to, že z 2-amino-5-metyl-4'-dimetylaminoazobenzénu a 2-amino-4-metyl-4'-dimetylaminoazobenzénu vzniká ten istý benzotriazolový derivát:



Súhrn

Na základe rozboru infračervených absorpčných spektier v oblasti 3200 až 3600 cm^{-1} identifikovali sa aminoderiváty dimetylaminoazobenzénu. Z uvedeného vyplýva, že voľné aminoskupiny, t. j. také, ktoré sú schopné reagovať s tiosfogenom, vyznačujú sa dvoma absorpčnými pásmi väzieb N—H v skupi-

nách NH_2 , a to v oblasti 3410 cm^{-1} (symetrické valenčné vibrácie) a v oblasti 3500 cm^{-1} (asymetrické valenčné vibrácie).

Do tejto skupiny patrí okrem *m*-aminoderivátu a *p*-aminoderivátu aj 2-amino-3-metylderivát, ktorý jediný reaguje s tiofosgénom.

Ostatné *o*-aminoderiváty (predpokladané *cis*-formy) sa vyznačujú troma absorpčnými pásmi, a to v oblasti 3310 , 3400 a 3490 cm^{-1} . Prvý z týchto absorpčných pásov je dôsledkom vodíkových väzieb aminoskupín. Z rozboru vyplýva, že je pravdepodobnejšia prítomnosť päťčlenných kruhov pôsobením vodíkových väzieb, ktoré sú príčinou nereaktivity skupiny NH_2 s tiofosgénom.

Predpokladané *trans*-formy nedávajú v infračervenom spektre absorpčné pásy aminoskupín, čo poukazuje na chinoidnú štruktúru, prejavujúcu sa širokým absorpčným pásmom v oblasti 3450 cm^{-1} . Ide o benzotriazolové deriváty, pri ktorých nie je pochopiteľne možná reakcia s tiofosgénom.

ЗАМЕТКА К СТРУКТУРЕ *o*-АМИНОАЗОСОЕДИНЕНИЙ

К. АНТОШ, Ш. КОВАЧ

Кафедра органической химии Словацкой высшей технической школы
в Братиславе

На основании анализа инфракрасных спектров поглощения в области $3200\text{—}3600 \text{ см}^{-1}$ была проведена идентификация аминодериватов диметиламиноазобензола. Из приведенных результатов следует, что свободные аминогруппы т. е. такие, которые способны к реакции с тиофосгеном характеризуются двумя полосами поглощения валентных колебаний N—H связей а то в области 3410 см^{-1} (симметричные валентные колебания) и в области 3500 см^{-1} (асимметричные валентные колебания).

К этой группе принадлежат кроме *m*- и *p*-аминодериватов также и 2-амино-3-метилдериват, который только сам реагирует с тиофосгеном.

Остальные *o*-аминодериваты (предполагаемые *cis*-формы) характеризуются тремя полосами поглощения а то в области 3310 , 3400 и 3490 см^{-1} . Первая из этих полос получается вследствие водородных мостиков аминогрупп. Из анализа следует, что существуют вероятно пятичленные круги действием водородных связей, которые являются причиной нереактивности NH_2 групп с тиофосгеном.

Предполагаемые *trans*-формы не образуют полосы поглощения аминогрупп, но показывают на хиноидную структуру, проявляющуюся широкими полосами поглощения в области 3450 см^{-1} . Это бензотриазоловые дериваты, у которых реакция с тиофосгеном является неосуществимой.

Поступило в редакцию 30. 8. 1961 г.

BEITRAG ZUR STRUKTUR DER *o*-AMINOAZOVERBINDUNGEN

K. ANTOŠ, Š. KOVÁČ

Lehrstuhl für organische Chemie an der Slowakischen Technischen Hochschule
in Bratislava

In der vorliegenden Arbeit wurde auf der Grundlage der Analyse der Infrarotspektren im Gebiet $3200\text{—}3600 \text{ cm}^{-1}$ die Identifizierung der Aminoderivate des Dimethylaminoazobenzols durchgeführt. Aus den angeführten Ergebnissen geht hervor, dass sich freie

Aminogruppen, d. i. solche, die zu einer Reaktion mit Thiophosgen befähigt sind, durch zwei Valenzschwingungsbande der N—H Bindungen auszeichnen, u. zw. im Gebiet 3410 cm^{-1} (symmetrische Valenzschwingung) und im Gebiet 3500 cm^{-1} (asymmetrische Valenzschwingung).

In diese Gruppe gehört ausser den *m*- und *p*-Aminoderivaten auch das 2-Amino-3-methylderivat, welches als einziges mit Thiophosgen reagiert.

Die übrigen *o*-Aminoderivate (die angenommenen *cis*-Formen) zeichnen sich durch drei Absorptionsbanden aus, u. zw. im Gebiet 3310 , 3400 und 3490 cm^{-1} . Das erste dieses Band entstand als Folge der Wasserstoffbrücken der Aminogruppen. Aus der Analyse geht hervor, dass das Vorhandensein fünfgliedriger Ringe durch Einwirkung der Wasserstoffbindungen, welche die Ursache der Nichtreaktivität der NH_2 -Gruppe mit Thiophosgen sind, wahrscheinlicher ist.

Die angenommenen *trans*-Formen enthalten im Infrarotspektrum keine Absorptionsbanden der Aminogruppen, aber sie deuten auf eine chinoido Struktur hin, welche durch ein breites Absorptionsband im Gebiet 3450 cm^{-1} zum Ausdruck gelangt. Es sind dies Benzotriazololderivate, bei denen eine Reaktion mit Thiophosgen nicht möglich ist.

In die Redaktion eingelangt den 30. 8. 1961

LITERATÚRA

1. Antoš K., Chem. zvesti 14, 187 (1960). — 2. Tétlow K. S., Research 3, 187 (1950). — 3. Le Fèvre R. J. W., Sonsa J. B., J. Chem. Soc. 1955, 3154. — 4. Zollinger H., Chemie der Azofarbstoffe, Basel 1958, 64. — 5. Burawoy A., Salem A. G., Thompson A. R., J. Chem. Soc. 1922, 4793; 1953, 1443. — 6. Martynoff M., Compt. rend. 235, 54 (1952). — 7. Flett M. S. C., Trans. Faraday Soc. 44, 767 (1948). — 8. Richards R. E., Trans. Faraday Soc. 44, 40 (1948). — 9. Bell F. K., J. Am. Chem. Soc. 47, 3039 (1925). — 10. Ellis J. W., J. Am. Chem. Soc. 49, 347 (1927).
11. Sawicki E., Gerner D., J. Org. Chem. 21, 410 (1956). — 12. Fuson N., Josien M. L., Powell R. L., Utterback E., J. Chem. Phys. 20, 145 (1952). — 13. Marion L., Ramsay D. A., Jones N., J. Am. Chem. Soc. 73, 305 (1951). — 14. Witkop B., J. Am. Chem. Soc. 72, 614 (1950). — 15. Colthup N. B., J. Opt. Soc. Am. 40, 397 (1950). — 16. Hathway D. E., Flett M. S. C., Trans. Faraday Soc. 45, 818 (1949). — 17. Short L. N., J. Chem. Soc. 1952, 4584. — 18. Angyal C. L., Werner R. J., J. Chem. Soc. 1952, 2911. — 19. Batujev M. J., Uspechi chim. 10, 416 (1941). — 20. Šigorin D. N., Šemjakon M. M., Šukina Z. A., Kolosov M. N., Mendelejevič F. A., Doklady Akad. nauk SSSR 108, 672 (1956).
21. Otting W., Staiger G., Chem. Ber. 88, 828 (1955). — 22. Bröde W., Gould J., Wyman G., J. Am. Chem. Soc. 75, 1856 (1953). — 23. Sawicki E., J. Org. Chem. 22, 916 (1957). — 24. Freundlich H., Heller W., J. Am. Chem. Soc. 61, 2228 (1939). — 25. Lewis G. N., Lipkin D., Magel T. T., J. Am. Chem. Soc. 62, 2973 (1940). — 26. Cook A. H., J. Chem. Soc. 1938, 878. — 27. Cook A. H., Jones D. G., J. Chem. Soc. (London) 1939, 1309. — 28. Chakrabarty S. N., Dutt S., J. Ind. Chem. Soc. 5, 555 (1928).

Do redakcie došlo 30. 8. 1961

Adresa autorov:

Doc. inž. Kamil Antoš, C. Sc., inž. dr. Štefan Kováč, C. Sc.¹, Bratislava, Kollárovo nám. 2, Chemický pavilón SVŠT.