

Tabelle V.

Atom r	Koordinaten ³¹⁾		Ladungsdichte q_r in den Verbindungen		
	x_r	y_r	II		III
a a'	- 2,424	± 0,700	0,971	0,966	0,970
b b'	- 1,212	± 1,400	0,974	0,987	0,976
c c'	0,000	± 0,700	0,979	0,945	0,961
d d'	1,095	± 1,573	0,726	0,880	0,852
e c'	2,460	± 1,262	1,010	0,955	0,992
f	3,066	0,000	0,869		0,741
g	4,356	0,000			1,750
h	0,808	2,831	1,737		

T. Gäumann dankt dem Schweizerischen National-Fonds für die Unterstützung dieser Arbeit.

SUMMARY.

The dipole moments of 2,3-benzotropone (II), 4,5-benzotropone (III) and of 2,7 dialkyl-substituted 4,5-benzotropones have been determined. The difference in dipole moment between II and III can be attributed to differences in geometry, rather than to varying amounts of polar character. Attention is drawn to the exceptional dipole contribution of alkyl groups in 2,7-dimethyl-4,5-benzotropone and 2,7-dodecylmethylene-4,5-benzotropone (VIII). Dipole as well as molecular refraction data confirm conclusions drawn in previous publications about the relative geometries of VIII and of 2,7-pentamethylene-4,5-benzotropone.

Organisch-chemisches Laboratorium
der Eidg. Technischen Hochschule, Zürich.

³¹⁾ Alle Koordinaten sind in Å-Einheiten angegeben.

232. Stabilität und Kinetik bei Komplexbildungsreaktionen. VI¹⁾. Über das Verhalten des N,N-Di-n-propyl-dithiocarbamat- Nickel Komplexes

von K. Bernauer, S. Fallab und H. Erlenmeyer.

(5. X. 56.)

Vom Nickelkomplex der N,N-Di-n-propyl-dithiocarbaminsäure ist durch die Untersuchungen von J. E. Johnson & N. E. Hall²⁾ bekannt geworden, dass er in Aceton mit ⁶⁵Ni innerhalb von 60 Min. keine Austauschreaktion ergibt.

¹⁾ W. Regenass, S. Fallab & H. Erlenmeyer, Helv. **38**, 1448 (1955).

²⁾ J. Amer. chem. Soc. **70**, 2344 (1948).

Andererseits hatten wir in einer früheren Untersuchung festgestellt, dass unter denselben Bedingungen der gleiche NiR_2 -Komplex mit Cu^{2+} nach ca. 60 Sek. vollständig in einen Cu^{2+} -Komplex übergeht¹⁾. Für eine Deutung dieser unterschiedlichen Reaktivität war es wichtig, die Geschwindigkeit der Reaktion (1) kennenzulernen.



Um diese Dissoziationsgeschwindigkeit zu ermitteln, war wiederum die Bestimmung der Geschwindigkeit der Bildungsreaktion (2)



einerseits und der Stabilitätskonstanten K (3) andererseits erforderlich.

$$K = [\text{NiR}_2] / [\text{Ni}^{2+}] \cdot [\text{R}^-]^2 \quad (3)$$

Die Messung der Bildungsgeschwindigkeit war in Aceton nicht möglich, da die Reaktion in diesem Lösungsmittel unmessbar rasch verläuft. In Methylcellosolve³⁾ dagegen war die Aufbaugeschwindigkeit dieses Komplexes spektrophotometrisch gut zu verfolgen. Wir haben daher alle weiteren Messungen in diesem Lösungsmittel durchgeführt.

Die Bildungsgeschwindigkeit des Nickel-Komplexes haben wir ermittelt in einem durch Zusammengeben einer Lösung des K -Salzes der N,N -Di- n -propyl-dithiocarbaminsäure und einer $\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2$ -Lösung hergestellten System⁴⁾.

Bei 22° beträgt die Geschwindigkeitskonstante k_B 10^8 min^{-1} .

Von der weiterhin benötigten Stabilitätskonstanten K (3) konnte durch spektrophotometrische Auswertung einer *Job*-Reihe⁵⁾, da der NiR_2 -Komplex ausserordentlich stabil ist, nur eine untere Grenze mit Sicherheit zu $K = 10^{14}$ ermittelt werden.

Aus der Konstante der Bildungsgeschwindigkeit k_B und dem Grenzwert für die Stabilitätskonstante K errechnete sich eine obere Grenze für die Geschwindigkeit der Dissoziation nach Gleichung (4) zu $k_D = 10^{-6} \text{ min}^{-1}$.

$$K = k_B/k_D \quad (4)$$

Dieser Wert für k_D war nun zu vergleichen mit der Geschwindigkeit der Austauschreaktion (5)



³⁾ Methylcellosolve pract., *Fluka*, Sdp. 122–126°, getrocknet über K_2CO_3 .

⁴⁾ Über die in den verwendeten nicht wässrigen Systemen vorhandenen Partikeln ergaben spektrophotometrische Kontrollmessungen im UV. einmal, dass die Absorption der benutzten Dithiocarbamate von der der Säure verschieden ist, und dass bei der von uns untersuchten Reaktion die diesem Salz zugehörigen Banden dem Fortschreiten der Reaktion entsprechend abnimmt. Eine Hydrolyse des Salzes tritt, wie Versuche zeigten, erst bei grösseren Mengen von Wasser im System auf.

⁵⁾ *P. Job*, *Ann. chim* [10] **9**, 113 (1928).

die wir gleichfalls in Methylcellosolve ermittelt haben, wobei sich ergab, dass beim Zusatz von 1 Äquivalent Cu^{2+} bereits nach 20 Min. die Hälfte des vorgelegten NiR_2 verschwunden war. Die unter der Annahme einer vorgelagerten Dissoziation aus $k_D = 10^{-6} \text{min}^{-1}$ berechnete Halbwertszeit liegt in der Grössenordnung von 10^6 Min. Der Vergleich dieser Zeiten zeigt, dass die Austauschreaktion (5) nicht über das Dissoziationsgleichgewicht (1) erfolgen kann.

Ein weiterer Hinweis für den Reaktionsmechanismus lässt sich aus der Beobachtung ableiten, dass die Geschwindigkeit der Austauschreaktion (5), gemessen an der Abnahme der NiR_2 -Bande, proportional der Konzentration des zugesetzten Cu^{2+} ist (Fig. 1). Diese Feststellung macht es wahrscheinlich, dass die Reaktion über einen direkten Austausch des Ni^{2+} durch Cu^{2+} erfolgt. Das gebildete CuR_2 wird, entsprechend dem Gleichgewicht (6)



weiter reagieren, wobei sich mit dem überschüssigen Cu^{2+} ein weiteres Mol CuR^+ bildet¹⁾.

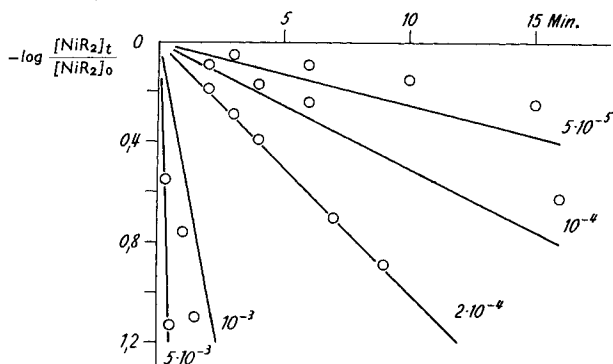
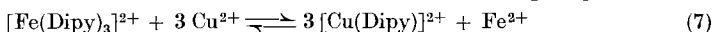


Fig. 1.

Geschwindigkeit der Austauschreaktion (5). $[\text{NiR}_2]_0$ beträgt in allen Versuchen $2,5 \cdot 10^{-5}$. Die in der Figur angegebenen Zahlen bedeuten die Cu^{2+} -Totalkonzentration.

Auch diese Ergebnisse sprechen dafür, dass die Austauschreaktion (5) nicht, wie z. B. bei der Reaktion (7)¹⁾, über ein vorgelagertes



Dissoziationsgleichgewicht erfolgt⁶⁾.

Experimentelles.

Die Geschwindigkeit der Reaktion (1) wurde durch Verfolgung der Absorptionsbande des NiR_2 -Komplexes bei 3350 Å bestimmt. Als Dithiocarbamationen-liefernde Reagenzien wurden das Kaliumsalz KR und das Arsensalz AsR_3 der Dithiocarbaminsäure verwendet. In verschiedenen Versuchen wurde für k_B ein Mittelwert zu 10^3 bestimmt. Die Ausgangskonzentrationen lagen im Intervall von 10^{-5} – 10^{-4} . k_B ist gegeben durch die Beziehung (8):

$$d[\text{NiR}_2]/dt = k_B[\text{R}^-]^2 \cdot [\text{Ni}^{2+}] \quad (8)$$

⁶⁾ Eine Reaktion, die teilweise über ein Dissoziationsgleichgewicht und teilweise durch direkten Austausch erfolgt, beschreibt G. Schwarzenbach, Helv. **35**, 485 (1952).

Die Stabilitätskonstante K des NiR_2 -Komplexes bestimmten wir durch Auswertung der *Job*-Kurve einer Mischungsreihe mit der Bedingung (9)¹⁾:

$$[\text{ZnR}_2] + [\text{Ni}^{2+}] = 10^{-5} \quad (9)$$

In Fig. 1 ist die Abhängigkeit der Geschwindigkeit von Reaktion (5) von der Cu^{2+} -Totalkonzentration dargestellt. Die NiR_2 -Ausgangskonzentration betrug immer $2,5 \cdot 10^{-5}$.

Die verwendeten Perchlorate $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$ und $\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2$ enthielten wechselnde Mengen Kristallwasser. Wir bestimmten den Cu^{2+} - bzw. den Ni^{2+} -Gehalt durch Titration mit Komplexon III⁷⁾.

Das Kaliumsalz der Dithiocarbaminsäure erhielten wir in Alkohol aus der Säure durch Umsetzung mit einer alkoholischen KOH -Lösung bei 0° . Diese Lösung wurde etwas eingedampft und das Kaliumsalz mit Äther ausgefällt. Bei der Darstellung des Arsensalzes hielten wir uns an die in der Literatur vorliegende Vorschrift⁸⁾.

Alle Versuche wurden bei $22 \pm 2^\circ$ in 0,1-molarer Lösung von NaClO_4 in Methylcellosolve durchgeführt.

Dem *Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung* danken wir für einen Beitrag an die Kosten unserer Untersuchungen.

SUMMARY.

The exchange reaction of Ni(II)N,N -di-propyl-dithiocarbamate with Cu^{2+} in methylcellosolve has been studied. The actual exchange reaction is much faster than the dissociation of the Ni(II) -complex. It is therefore assumed that the metal-ion exchange is brought about through direct collision of Ni(II)N,N -di-propyl-dithiocarbamate with Cu^{2+} .

Anstalt für anorganische Chemie
der Universität Basel.

⁷⁾ G. Schwarzenbach, Die komplexometrische Titration, Stuttgart 1955.

⁸⁾ L. Malatesta, Gazz. chim. ital. **69**, 628 (1939).

233. Zur Kenntnis der Sesquiterpene und Azulene.

119. Mitteilung¹⁾.

Azulenaldehyde und Azulenketone: Bathochrome Verschiebungen durch sterische Hinderung der Resonanz

von E. Heilbronner und R. Gerdil.

(6. X. 56.)

In der vorliegenden Abhandlung wurde versucht, über jene sterischen Verhältnisse Aufschluss zu erhalten, die die Konjugation zwischen Azulenkerneln und Carbonylgruppe in 1-Azulyl-ketonen beeinflussen. Zu diesem Zweck schien, in Anlehnung an die vor allem von

¹⁾ 118. Mitt.: W. Simon, G. Naville, H. Sulser & E. Heilbronner, Helv. **39**, 1107 (1956).