

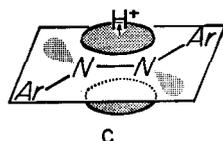
7. Physikalisch-chemische Eigenschaften und Elektronenstruktur der Azo-Verbindungen

Teil XI¹⁾: Bemerkung zur Struktur des Azonium-Kations des *p,p'*-Bis-dimethylamino-azobenzols

von F. Gerson und E. Heilbronner

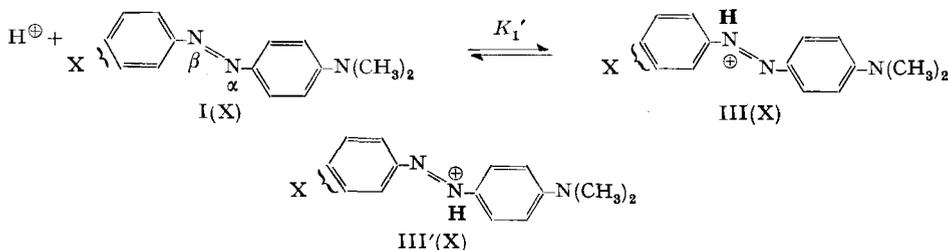
(4. XI. 61)

Die Bindungsverhältnisse des Protons an die Azo-Gruppe in den Azonium-Kationen sind noch nicht abgeklärt. Neben der «klassischen» Formel einer Bindung an eines der beiden freien Elektronenpaare (Formel a) ist die simultane Bindung an beide Paare, d. h. über die symmetrische Linearkombination $(1/\sqrt{2})(n_1 + n_2)$ der «lone pair AO's» (Formel b) postuliert worden²⁾. Letztgenannte Anschauung fordert, dass



Ar = Aryl

der Protonierung von *trans*-Verbindungen eine *trans* \rightarrow *cis*-Isomerisierung vorangeht. Es konnte gezeigt werden, dass dies für das *trans*-Azobenzol nicht der Fall ist³⁾, so dass mindestens die konjugate Säure dieser Molekel nicht zum Typus b gehören kann. Hingegen steht die Formel b für das protonierte *cis*-Azobenzol sowie für die konjugaten Säuren leicht *cis* \leftrightarrow *trans* isomerisierbarer Azo-Verbindungen durchaus zur Diskussion.



¹⁾ Teil X: F. GERSON & E. HEILBRONNER, *Helv.* 45, 42 (1962).

²⁾ H. H. JAFFÉ & R. W. GARDNER, *J. Amer. chem. Soc.* 80, 319 (1958); SI-JUNG YEH & H. H. JAFFÉ, *ibid.* 81, 3279, 3283 (1959); H. H. JAFFÉ, SI-JUNG YEH & R. W. GARDNER, *J. molecular Spectroscopy* 2, 120 (1958).

³⁾ F. GERSON, E. HEILBRONNER, A. VAN VEEN & B. M. WEPSTER, *Helv.* 43, 1889 (1960).

Darüber hinaus ist kürzlich, in Abweichung von der für die Azonium-Kationen III(X) anderer *p*'-substituierter Derivate des *p*-Dimethylamino-azobenzols postulierten Struktur a, für das Kation III(*p*-N(CH₃)₂) des symmetrischen *p*, *p*'-Bis-dimethylamino-azobenzols die Formel c vorgeschlagen worden⁴⁾.

Diese Struktur c, ein « π -Komplex», in dem das Proton an die π -Elektronen der Base I(*p*-N(CH₃)₂) gebunden ist, wurde in der zitierten Arbeit⁴⁾ vor allem aus spektroskopischen Gründen zur Diskussion gestellt. Die Bande des ersten $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergangs des Azonium-Kations III(*p*-N(CH₃)₂) liegt nämlich relativ zu den analogen Banden der Kationen III(X) anderer Derivate des *p*-Dimethylamino-azobenzols ausserordentlich langwellig. Dieses Verhalten schien unvereinbar mit einem für alle diese Verbindungen gleichen Bindungs-Typus des Protons zu sein.

In der vorliegenden Notiz soll nun gezeigt werden, dass sowohl die spektroskopischen Daten von III(*p*-N(CH₃)₂) als auch die Konstante K_1' des Gleichgewichtes I(*p*-N(CH₃)₂) + H[⊕] \rightleftharpoons III(*p*-N(CH₃)₂) sich nicht signifikant von den Erwartungswerten unterscheiden, welche man aus den bekannten Werten der anderen Kationen III(X) durch Extrapolation erhält (X = H, *p*-NO₂, *p*-CN, *p*-COCH₃, *p*-COOH, *p*-N(CH₃)₃, *p*-Cl, *p*-CH₃, *p*-OH, *m*-NO₂, *m*-Cl). Das Azonium-Kation III(*p*-N(CH₃)₂)[⊕] kann also in der Reihe III(X) keinen Sonderfall darstellen, höchstens einen Grenzfall. Es sind somit die beiden folgenden Möglichkeiten denkbar:

1. Für alle Kationen III(X), auch für X = *p*-N(CH₃)₂, ist die Bindung des Protons an die Azo-Gruppe die gleiche, ohne dass über den Typus etwas Spezifisches ausgesagt werden kann.

2. Für die gesamte Reihe III(X) wird ein Tautomerie-Gleichgewicht (z. B. Struktur a \rightleftharpoons Struktur c) angenommen. Dieses Gleichgewicht müsste sich dann mit zunehmender Basizität des Substituenten X nach rechts verlagern, um im Grenzfall X = *p*-N(CH₃)₂ völlig auf der rechten Seite zu liegen.

Eine solche Annahme scheint uns aber wenig plausibel, da eine Änderung des Typus des Absorptionsspektrums vor allem im ultravioletten Bereich, welche der Verlagerung der Gleichgewichte parallel gehen sollte, nicht beobachtet werden konnte.

Im Teil X¹⁾ dieser Reihe sind die Absorptionsspektren und die relative Basizität einer Anzahl *p*'- oder *m*'-substituierter Derivate I(X) des *p*-Dimethylamino-azobenzols gemessen worden. Führt man in die *p*'-Stellung des *p*-Dimethylamino-azobenzols eine zweite Dimethylamino-Gruppe ein (X = *p*-N(CH₃)₂), so erhält man das *p*, *p*'-Bis-dimethylamino-azobenzol (I(*p*-N(CH₃)₂)), das je zwei äquivalente Amino- und Azo-Stickstoffatome aufweist. Wenn man eine zweifache Protonierung der Azo-Gruppe ausschliesst, müssen drei basische Zentren berücksichtigt werden, von denen zwei, nämlich die beiden Amino-Stickstoffatome, gleichwertig sind. Das dritte basische Zentrum, die Azo-Gruppe, besteht nun aus zwei Stickstoffatomen, die ebenfalls chemisch nicht zu unterscheiden sind. Die Anzahl der Teilchen, welche in mässig sauren Medien gebildet werden, ist somit auf vier angewachsen, nämlich zwei einfach protonierte Formen, II(*p*-N(CH₃)₂) \equiv I(*p*-HN(CH₃)₂) und III(*p*-N(CH₃)₂), sowie zwei doppelt protonierte Formen, IV(*p*-N(CH₃)₂)[⊕] \equiv II(*p*-HN(CH₃)₂)[⊕] und V(*p*-N(CH₃)₂)[⊕] \equiv III(*p*-HN(CH₃)₂)[⊕]. Auch hier darf man zunächst das zu V(*p*-N(CH₃)₂)[⊕] isomere Azo-

⁴⁾ G. CILENTO, J. org. Chemistry 24, 2015 (1959).

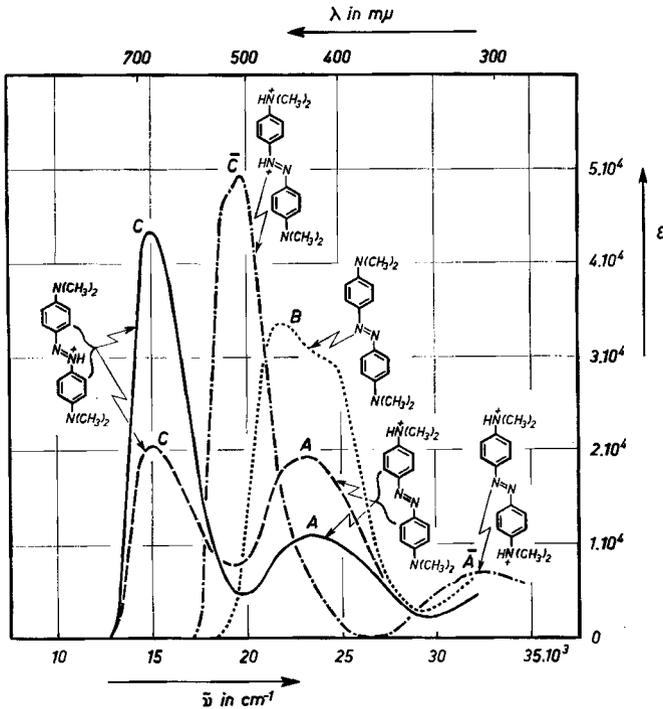


Fig. 1. Absorptionsspektrum des *p,p'*-Bis-dimethylamino-azobenzols
(Charakteristische Daten in Tabelle S. 0000)

Lösungsmittel:	-----	Feinsprit
	- - - -	Feinsprit/0,3N Salzsäure (Vol.-Verh. 9:1)
	Feinsprit/konz. Salzsäure (Vol.-Verh. 9:1)
	- · - · -	Feinsprit/Eisessig (Vol.-Verh. 1:9)

folge der Addition eines Protons an ein Stickstoffatom der Azo-Gruppe erleidet, sowie die $\Delta pK'_1(X)$ -Werte der Azonium-Kationen III(X), mit den analogen Daten ($\Delta \tilde{\nu}_{B,II}(X)$ und $\Delta pK'(X)$) der entsprechend substituierten Phenyl-azo-azulene verglichen worden^{6) 7) 8)}. Die Beziehungen lassen sich auf die Form linearer Regressionen bringen, deren Gleichungen lauten:

$$\Delta \tilde{\nu}_{BC}(X) = 1973 - 1,579 \Delta \tilde{\nu}_{B,II}(X) \quad (\text{in cm}^{-1}) \quad (1)$$

(Standard-Abweichung eines Einzelwertes von der Regressionsgeraden: 165 cm^{-1})

$$\Delta pK'_1(X) = -0,74 + 0,752 \Delta pK'_1(X) \quad (2)$$

(Standard-Abweichung eines Einzelwertes von der Regressionsgeraden: 0,06)

Da für das *p*-Dimethylaminophenyl-azo-azulen sowohl die Verschiebung $\Delta \tilde{\nu}_{B,II}$ (*p*-N(CH₃)₂) als auch der $\Delta pK'_1$ (*p*-N(CH₃)₂)-Wert bekannt sind^{6) 7)} (− 6060 cm^{-1} bzw. + 0,92), kann die Gültigkeit der Beziehungen (1) und (2) auch im Falle des *p,p'*-Bis-dimethylamino-azobenzols (I(*p*-N(CH₃)₂)) geprüft werden.

⁶⁾ F. GERSON, J. SCHULZE & E. HEILBRONNER, *Helv.* **41**, 1464 (1958).

⁷⁾ F. GERSON & E. HEILBRONNER, *Helv.* **42**, 1877 (1959).

⁸⁾ F. GERSON, J. SCHULZE & E. HEILBRONNER, *Helv.* **43**, 517 (1960).

Die bathochrome Verschiebung $\Delta\tilde{\nu}_{BC}(\textit{p-N}(\text{CH}_3)_2) = \tilde{\nu}_C - \tilde{\nu}_B$ im System Feinsprit/Salzsäure (Vol.-Verh. 9:1) beträgt: $15080 \text{ cm}^{-1} - 22680 \text{ cm}^{-1} = -7600 \text{ cm}^{-1}$ (vgl. exper. Teil).

Stellt man die Regressionsgerade (1), die sich auf 11 Wertepaare mit $X \neq \textit{p-N}(\text{CH}_3)_2$ stützt, graphisch dar, so wird sofort ersichtlich, dass auch der neue, das Wertepaar $X = \textit{p-N}(\text{CH}_3)_2$ (-6060 cm^{-1} , 7600 cm^{-1}) symbolisierende Punkt auf dieselbe Gerade zu liegen kommt (Fig. 2). Diese spektroskopische Tatsache weist also darauf hin, dass der Umfang der bathochromen Verschiebung $\Delta\tilde{\nu}_{BC}(\textit{p-N}(\text{CH}_3)_2)$ durchaus dem Erwartungswert entspricht und somit der Typus der Protonierung der Azo-Gruppe in III($\textit{p-N}(\text{CH}_3)_2$) nicht grundsätzlich verschieden von jenem in anderen konjugaten Säuren III(X) sein wird.

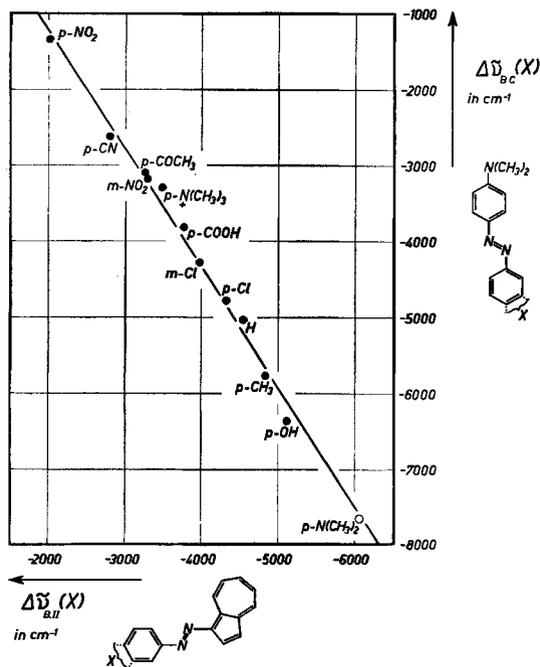


Fig. 2. Die bathochromen Verschiebungen $\Delta\tilde{\nu}_{BC}(X)$ der Derivate I(X) des *p*-Dimethylamino-azobenzols und die analogen Verschiebungen $\Delta\tilde{\nu}_{B,II}(X)$ der entsprechend substituierten Phenyl-azoazulene

Als weitere Stütze dafür soll auch die Beziehung (2) herangezogen werden, welche zwischen den relativen Aciditäten der elf Ammonium-Kationen III(X) mit $X \neq \textit{p-N}(\text{CH}_3)_2$ und jenen der konjugaten Säuren der gleich substituierten Phenyl-azoazulene abgeleitet worden ist.

Die individuellen Konstanten K_1' für das Gleichgewicht $I(X) + H^+ \rightleftharpoons III(X)$ ergaben sich durch die Multiplikation der experimentellen «over-all»-Werte mit dem Faktor $(1 + K_T)$, wobei als Näherung für die Konstanten K_T des Tautomeriegleichgewichtes $II(X) \rightleftharpoons III(X)$ der dreifache Betrag des Quotienten ϵ_A/ϵ_C verwendet wurde¹⁾ (ϵ_A und ϵ_C sind die gemessenen Extinktionen der Banden A und C des Gemisches von II(X) und III(X)). Aus den so erhaltenen Konstanten K_1' konnten mit Hilfe einer früher bestimmten HAMMETT'schen H_0' -Funktion für das

Lösungsmittelsystem Feinsprit/Salzsäure (Vol.-Verh. 9:1)⁹⁾ die $\Delta pK_1'(X)$ -Werte berechnet werden.

Im Falle des *p,p'*-Bis-dimethylamino-azobenzols lässt sich jedoch K_T für dieses Lösungsmittelsystem nicht auf solche Weise schätzen, da hier die Bindung eines zweiten Protons bei nur wenig höherer Acidität des Mediums den Existenzbereich der einfach protonierten Formen II(*p*-N(CH₃)₂) und III(*p*-N(CH₃)₂) einschränkt. Wie aus der Figur 3 ersichtlich, nimmt bei steigender Acidität des Lösungsmittelsystems zunächst die Intensität der Bande C (663 m μ) zu, um nach dem Erreichen eines Maximums (Feinsprit/0,3N Salzsäure; $-\log [H^+] = 1,52$; $H_0' = -0,26$) wieder abzusinken. Die Extinktion bei 663 m μ ist ein Mass für den Anteil des Azonium-Kations III(*p*-N(CH₃)₂) am Gleichgewichtsgemisch, weil bei dieser Wellenlänge keines der anderen Teilchen (I bis V) eine Absorption aufweist. Hingegen kann der analoge Anteil des Ammonium-

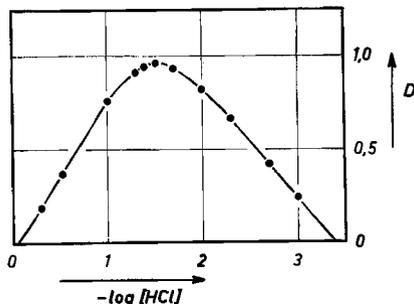


Fig. 3. Optische Dichte D bei 663 m μ in Funktion der Acidität des Mediums

Lösungen des *p,p'*-Bis-dimethylamino-azobenzols im System Feinsprit/verdünnte Salzsäure (Vol.-Verh. 9:1). Die Säurekonzentration $[HCl]$ bezieht sich auf das Gesamtvolumen der Lösung

Kations II(*p*-N(CH₃)₂) nicht aus der Intensität der Bande A bestimmt werden, weil bei 434 m μ sowohl die neutrale Base I(*p*-N(CH₃)₂) als auch die doppelt protonierte Form V(*p*-N(CH₃)₂) absorbieren (Banden B und C). Für die Acidität des Lösungsmittelsystems Feinsprit/Salzsäure, welche dem maximalen Anteil von III(*p*-N(CH₃)₂) entspricht ($H_0 = -0,26$), beträgt das Intensitätsverhältnis ϵ_A/ϵ_C der Banden A (434 m μ) und C (663 m μ) 0,94. Dieser Wert darf aber nur als die obere Schranke des benötigten Quotienten betrachtet werden, da an der Extinktion ϵ_A ausser II(*p*-N(CH₃)₂) auch I(*p*-N(CH₃)₂) – und im geringeren Masse V(*p*-N(CH₃)₂) – beteiligt sein können (vgl. Fig. 1). Geht man zu einem anderen Lösungsmittelsystem vergleichbarer Acidität wie Feinsprit/Eisessig (Vol.-Verh. 1:9) über, so darf angenommen werden, dass in diesem Medium im wesentlichen nur die einfach protonierten Formen II(*p*-N(CH₃)₂) und III(*p*-N(CH₃)₂) vorliegen. Das Ammonium-Azonium-Gleichgewicht muss aber hier stark auf die Seite der Azonium-Form, relativ zu Feinsprit/Salzsäure als Lösungsmittel, verschoben sein, wie auch aus den Untersuchungen der analogen Azo-Hydraso-Tautomerie zu erwarten ist⁹⁾. Der für Feinsprit/Eisessig (9:1) gemessene Wert von 0,25 kann deshalb als untere Schranke für den Quotienten ϵ_A/ϵ_C verwendet werden. Aus den beiden Grenzwerten von ϵ_A/ϵ_C und $K_T \approx 3(\epsilon_A/\epsilon_C)$ ergeben sich zwei Konstanten K_1' und zwei $\Delta pK_1'(p\text{-N(CH}_3)_2)$ -Werte: $K_T = 2,82$ und $0,75$; $\Delta pK_1(p\text{-N(CH}_3)_2) = -0,04$ bzw. $+0,37$ (vgl. exper. Teil).

Dafür, dass die zweifach protonierten und neutralen Teilchen des *p,p'*-Bis-dimethylamino-azobenzols im Lösungsmittelsystem Feinsprit/Eisessig (Vol.-Verh. 1:9) praktisch fehlen, lassen sich die folgenden Argumente anführen:

a) Die in Feinsprit/Eisessig aufgenommene Extinktionskurve weist bei $\lambda_C = 508$ m μ , dem Absorptionsmaximum der intensiven Bande C, (V(*p*-N(CH₃)₂)) ein scharfes Minimum auf (vgl. Fig. 1). Die Acidität des Lösungsmittelsystems reicht somit für eine zweifache Protonierung nicht aus.

⁹⁾ R. KUHN & F. BÄR, Liebigs Ann. Chem. 516, 143 (1935); H. SHINGU, Sci. Papers Inst. phys. chem. Res. Tokyo 35, 78 (1938); E. WELTIN, F. GERSON & E. HEILBRONNER, unveröffentlichte Resultate.

b) Das Maximum λ_B der Bande B der neutralen Base (I(*p*-N(CH₃)₂)) fällt mit dem Maximum λ_A der Bande A (II(*p*-N(CH₃)₂)) praktisch zusammen. Einen nur indirekten Hinweis erhält man deshalb z. B. aus dem Spektrum des *p*-Hydroxy-*p*'-dimethylamino-azobenzols im gleichen Lösungsmittelsystem. Diese Verbindung, die weniger basisch ist als das *p*, *p*'-Bis-dimethylamino-azobenzol, zeigt in einer Feinsprit-Lösung ein Doppelminimum, $\lambda_B = 405$ und 435 m μ (Base I(*p*-OH)), und in Feinsprit/konz. Salzsäure (Vol.-Verh. 9:1) als Lösungsmittel zwei Banden mit Maxima $\lambda_A = 358$ m μ und $\lambda_C = 564$ m μ (Kationen II(*p*-OH) und III(*p*-OH); vgl. Teil X¹). Ein in Feinsprit/Eisessig (Vol.-Verh. 1:9) aufgenommenes Spektrum weist nur die beiden Maxima λ_A und λ_C auf, während die Absorption bei λ_B sehr gering ist. Dies lässt auf eine praktisch vollständige Protonierung schliessen. Es ist bemerkenswert, dass der Quotient ϵ_A/ϵ_C der Extinktionen der Banden A und C für ein solches Lösungsmittelsystem nur 0,24 beträgt, was auf eine starke Begünstigung der Azonium-Form relativ zum System Feinsprit/Salzsäure ($\epsilon_A/\epsilon_C = 0,90$) hindeutet.

Der $\Delta pK'_1$ (*p*-N(CH₃)₂)-Wert des *p*, *p*'-Bis-dimethylamino-azobenzols, der bezüglich der Relation (2) zu verwenden wäre, sollte also zwischen $-0,04$ und $+0,37$ zu liegen kommen. Der Erwartungswert für $\Delta pK'_1$ (*p*-N(CH₃)₂), welcher unter der Verwendung von $+0,92$, des $\Delta pK'$ (*p*-N(CH₃)₂)-Wertes der konjugaten Säure des *p*-Dimethylaminophenyl-azo-azulens, mittels (2) gefunden wird, befindet sich im erwähnten Aciditätsbereich ($+0,05$). Dies darf, trotz der mangelhaften Präzision der Messung, so gedeutet werden, dass auch hinsichtlich seiner Acidität das Kation III(*p*-N(CH₃)₂) sich durchaus zwanglos in die Reihe der konjugaten Säuren III(X) einfügen lässt.

Es ist darauf hingewiesen worden⁴), dass beim Vergleich des $\Delta pK'_1$ (*p*-N(CH₃)₂)-Wertes mit den $\Delta pK'_1$ (X)-Werten der Azonium-Kationen III(X) der übrigen Verbindungen (X = *p*-N(CH₃)₂) ein statistischer Faktor berücksichtigt werden sollte, der dem Vorliegen zweier gleichwertiger Stickstoffatome der Azo-Gruppe Rechnung trägt. Die Notwendigkeit einer solchen expliziten Korrektur von $\log 2 \approx 0,3$, die nur am $\Delta pK'_1$ -Wert des *p*, *p*'-Bis-dimethylamino-azobenzols angebracht wird, darf jedoch bezweifelt werden, weil in der Reihe der Azonium-Kationen III(X) das Teilchen III(*p*-N(CH₃)₂) einen Grenzfall darstellt, in dem die beiden tautomeren Azonium-Formen III(X) und III'(X) identisch werden. Wie im Teil X¹) erörtert wurde, ist eine Beteiligung des Kations III'(X) am Gleichgewicht $I(X) + H^+ \rightleftharpoons III(X)$ in den experimentellen Daten bereits implizit enthalten.

Der CIBA AKTIENGESELLSCHAFT in Basel und dem SCHWEIZERISCHEN NATIONALFONDS (Projekt Nr. 1918) danken wir für die Unterstützung vorliegender Arbeit.

Experimenteller Teil

1. *Aufnahme der Absorptionsspektren.* Es wurde analytisch reines *p*, *p*'-Bis-dimethylamino-azobenzol vom Smp. 279° (korr.) verwendet. Als Lösungsmittel dienten Feinsprit, reinste Salzsäure der Firma MERCK (Darmstadt, Deutschland) sowie gereinigter Eisessig der Firma CIBA. Die Aufnahmen wurden mittels eines selbstregistrierenden ZEISS-Spektrophotometers (Modell RPQ) gemacht.

Die in der Fig. 1 verwendeten spektroskopischen Daten sind in nachstehender Tabelle angegeben.

2. *Bestimmung des $\Delta pK'_1$ (*p*-N(CH₃)₂)-Wertes.* Die Konstante K'_1 des Gleichgewichtes $I(p\text{-N(CH}_3)_2) + H^+ \rightleftharpoons III(p\text{-N(CH}_3)_2)$ wurde auf analoge Art wie jene der entsprechenden Gleichgewichte der übrigen substituierten Derivate I(X) des *p*-Dimethylamino-azobenzols berechnet (siehe Teil X¹). Die vereinfachenden Annahmen müssten jedoch in diesem speziellen Fall (X = *p*-N(CH₃)₂) infolge Vorhandenseins zusätzlicher Teilchen und Gleichgewichte (vgl. Protonierungsschema S. 53) wie folgt modifiziert oder erweitert werden:

a) Die dreifach protonierte Form VI(*p*-N(CH₃)₂), die nur in stark sauren Medien vorliegt, wird nicht berücksichtigt.

b) Die Konstanten $K_T = [II(p\text{-N(CH}_3)_2)]/[III(p\text{-N(CH}_3)_2)] \approx 3(\epsilon_A/\epsilon_C)$ und $\bar{K}_T = [IV(p\text{-N(CH}_3)_2)]/[V(p\text{-N(CH}_3)_2)] \approx 3(\epsilon_A/\epsilon_C)$ der tautomeren Gleichgewichte werden in der ersten Näherung als unabhängig von der Säurekonzentration betrachtet.

Absorptionsmaxima des *p,p'*-Bis-dimethylamino-azobenzols in neutralen und mässig sauren Medien

Lösungsmittel	Banden		Teilchen
Feinsprit	B	$\lambda_B = 421$ und $459 \text{ m}\mu$ $\tilde{\nu}_B = 22680 \text{ cm}^{-1}$ (Bandenschwerpunkt) $\epsilon_B = 30200$ und 30600	I
Feinsprit/0,3N Salzsäure (Vol.-Verh. 9:1)	A + C	$\lambda_A = 434, \quad \lambda_C = 663 \text{ m}\mu$ $\tilde{\nu}_A = 23040, \quad \tilde{\nu}_C = 15080 \text{ cm}^{-1}$ $\epsilon_A = 19200, \quad \epsilon_C = 20500$	II + III (I + IV + V)
Feinsprit/Eisessig (Vol.-Verh. 1:9)	A + C	$\lambda_A = 432, \quad \lambda_C = 666 \text{ m}\mu$ $\nu_A = 23150, \quad \tilde{\nu}_C = 15020 \text{ cm}^{-1}$ $\epsilon_A = 10900, \quad \epsilon_C = 43400$	II + III
Feinsprit/konz. Salzsäure (Vol.-Verh. 9:1)	$\bar{A} + \bar{C}$	$\lambda_{\bar{A}} = 315, \quad \lambda_{\bar{C}} = 508 \text{ m}\mu$ $\tilde{\nu}_{\bar{A}} = 31750, \quad \tilde{\nu}_{\bar{C}} = 19690 \text{ cm}^{-1}$ $\epsilon_{\bar{A}} = 6900, \quad \epsilon_{\bar{C}} = 49300$	IV + V

c) Bei $\lambda_C = 663 \text{ m}\mu$ (Maximum der Bande C) seien die Extinktionen sämtlicher Teilchen ausser III (*p*-N(CH₃)₂) vernachlässigbar.

Die Formeln (3) und (4) drücken die Beziehungen zwischen den Konzentrationen der fünf Spezies I bis V aus:

$$K_1' = \frac{[\text{I}][\text{H}^\oplus]}{[\text{III}]} \quad K_T = \frac{[\text{II}]}{[\text{III}]} \quad (3)$$

oder

$$[\text{I}] = \frac{K_1'}{[\text{H}^\oplus]} [\text{III}] \quad [\text{II}] = K_T [\text{III}] \quad (3a)$$

$$K_2' = \frac{[\text{III}][\text{H}^\oplus]}{[\text{V}]} \quad \bar{K}_T = \frac{[\text{IV}]}{[\text{V}]} \quad (4)$$

oder

$$[\text{V}] = \frac{[\text{H}^\oplus]}{K_2'} [\text{III}] \quad [\text{IV}] = \bar{K}_T [\text{V}] = \frac{[\text{H}^\oplus] \bar{K}_T}{K_2'} [\text{III}] \quad (4a)$$

Die Gesamtkonzentration M und die optische Dichte D einer Lösung des Gemisches aller 5 Teilchen lassen sich als Summen einzelner Anteile ausdrücken:

$$[\text{I}] + [\text{II}] + [\text{III}] + [\text{IV}] + [\text{V}] = M \quad (5)$$

$$\epsilon_1[\text{I}] + \epsilon_{\text{II}}[\text{II}] + \epsilon_{\text{III}}[\text{III}] + \epsilon_{\text{IV}}[\text{IV}] + \epsilon_{\text{V}}[\text{V}] = D \quad (6)$$

für alle λ , insbesondere für $\lambda_C = 663 \text{ m}\mu$. Nach der Annahme c) reduziert sich (6) zu:

$$\epsilon_{\text{III}}[\text{III}] = D \quad (6a)$$

Das Einsetzen von (3a), (4a) und (5) in (6a) ergibt:

$$D = M \frac{\epsilon_{\text{III}}}{1 + K_T} - \frac{K_1'}{1 + K_T} \cdot \frac{D}{[\text{H}^\oplus]} - \frac{1 + \bar{K}_T}{K_2'(1 + K_T)} \cdot D [\text{H}^\oplus] \quad (7)$$

$$y_i = \frac{a}{b_1} - \frac{x_{1i}}{b_2} \cdot x_{2i}$$

Eine zweifache Regression gestützt auf elf ([H⁺], D)-Wertepaare (vgl. Fig. 3) lieferte die folgenden Werte:

$$\epsilon_{\text{III}}/(1 + K_T) = 27000 \quad K_1'/(1 + K_T) = 4,65 \cdot 10^{-3}$$

d) Die Beträge von K_1' und ϵ_{III} hängen nun von der Wahl der Konstanten $K_T \approx 3(\epsilon_A/\epsilon_C)$ ab.

Lösungsmittel	$\frac{\epsilon_A}{\epsilon_C}$	K_T	ϵ_{III}	$K_1' \cdot 10^2$	$-\log K_1'$	$\Delta pK_1'$
Feinsprit/0,3 N HCl (Vol.-Verh. 9:1)	0,94	2,82	103 000	1,78	1,75	-0,04
Feinsprit/Eisessig (Vol.-Verh. 1:9)	0,25	0,75	47 300	0,814	2,09	+0,37

Die Umrechnung von $-\log K_1'$ auf $\Delta pK_1'$ ($p\text{-N}(\text{CH}_3)_2$) erfolgte, wie im Teil X¹⁾, mittels der erwähnten H_0' -Funktion⁷⁾.

SUMMARY

The absorption spectrum of p,p' -bis-dimethylamino-azobenzene has been measured in solvents of different acidities. The bathochromic shift of the long-wave transition associated with protonation of the azo link falls in line with the corresponding shifts, observed for a series of p' -substituted p -dimethylamino-azobenzenes. The same is true – inside wider limits of error – for the pK' values of the equilibrium: base + $\text{H}^{\oplus} \rightleftharpoons$ azonium-cation of these compounds. These results support the view that protonation of p,p' -bis-dimethylamino-azobenzene does not differ in principle from that of the unsymmetric p' -substituted p -dimethylamino-azobenzenes.

Organisch-chemisches Laboratorium
der Eidg. Technischen Hochschule, Zürich

8. Neue Synthese von Aceton-d₆

von H. Hunziker, W. Good, R. Meyer und Hs. H. Günthard

(9. XI. 61)

1. Theoretischer Teil

Bis jetzt sind zur Herstellung von schwerem Aceton drei Methoden angegeben worden: Die thermische Zersetzung von Bariumacetat-d₆¹⁾, die Umsetzung von Acetylen-d₂ mit schwerem Wasser an einem Fe₃O₄-ZnO-Katalysator²⁾ und der H-D-Austausch an Aceton mit schwerem Wasser³⁾. Das letztere Verfahren ist das gebräuchliche. Es erfordert jedoch einen grossen Aufwand an schwerem Wasser und an wiederholten Trennoperationen, wenn ein hoher Gehalt an Aceton-d₆ erreicht werden soll⁴⁾. Die im folgenden beschriebene Methode ist frei von diesem Nachteil. Sie kommt mit dem ca. 1,5fachen der stöchiometrisch notwendigen Menge schweren Wassers aus, und zudem kann der Wasserüberschuss nahezu unverändert zurückgewonnen werden.

¹⁾ W. ENGLER, Z. physikal. Chem. B 32, 472 (1936).

²⁾ T. G. MAJURY & E. W. R. STEACIE, Can. J. Chemistry 30 B, 800 (1952).

³⁾ O. REITZ, Z. physikal. Chem. A 179, 126 (1937).

⁴⁾ F. E. CONDON, J. Amer. chem. Soc. 73, 4675 (1951).