

Le Prof. WENGER était homme de haute culture, aucun domaine ne le laissait indifférent; mélomane et pianiste distingué, il suivait avec attention la vie musicale de notre temps.

Le matin de sa mort, il avait encore donné son cours de microchimie. Cette brusque disparition fut douloureusement ressentie par ses amis, ses collaborateurs, ses élèves.

Nous ne voudrions pas terminer cette notice sans relever le rôle joué par Madame WENGER qui ne cessa d'aider affectueusement son mari et qui sut créer cette atmosphère grâce à laquelle ce savant put pleinement se manifester.

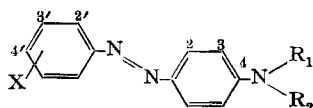
D. MONNIER

221. Assoziation bei Azoverbindungen I: Einfluss von Substituenten auf die Basizität von 4-Dimethylamino-azobenzol-Derivaten

von A. Zenhäusern ¹⁾ und Hch. Zollinger

(30. VII. 62)

Bei Aminoazoverbindungen der allgemeinen Form



beeinflussen Substituenten (X) sowohl das Absorptionsspektrum als auch die Basizität und die Färbereigenschaften. Wir diskutieren im folgenden besonders die Dissoziation der konjugaten Säuren solcher Verbindungen. Wir stellen die Dissoziationskonstanten, welche SAWICKI²⁾ von 71 Aminoazobenzol-Derivaten in Äthanol-Wasser 1:1 gemessen hat, an den Anfang unserer Untersuchungen.

I. *Eine Anwendung der HAMMETT-Beziehung.* Bekanntlich lässt sich die Wirkung von Substituenten in *m*- und *p*-Stellung auf Gleichgewichte und Reaktionsgeschwindigkeiten von Benzolderivaten durch die von HAMMETT³⁾ gefundene Beziehung (1) ausdrücken. Dabei bedeuten K_x und K_0 Gleichgewichts- oder Geschwindigkeitskonstanten der Verbindung mit bzw. ohne Substituenten X, ρ eine für das betreffende Gleichgewicht (bzw. Reaktion) und σ_x eine für den Substituenten X charakteristische Konstante.

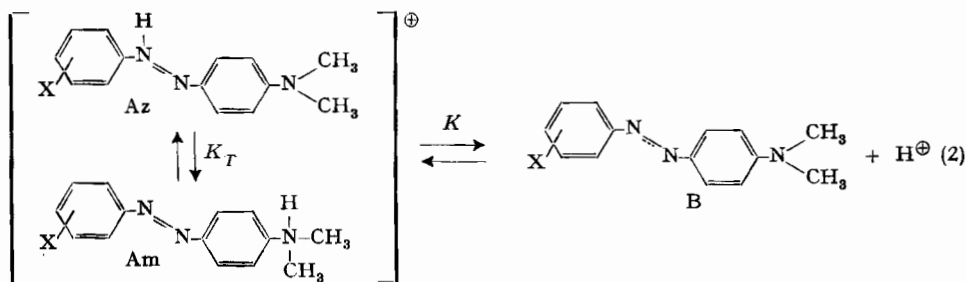
$$\lg K_x - \lg K_0 = \rho \sigma_x \quad (1)$$

Es ist zu erwarten, dass Derivate B von 4-Dimethylamino-azobenzol, die in 3'- oder 4'-Stellung Substituenten tragen, der HAMMETT-Beziehung (1) gehorchen. In Figur 1 haben wir die Logarithmen der Aciditätskonstanten der konjugaten Säuren von 4-Dimethylamino-azobenzol- (im folgenden DAB genannt) und 4-Dimethylamino-3-methyl-azobenzol-Derivaten (3-Me-DAB-Derivaten), die wir den Arbeiten von SAWICKI entnommen haben, als Funktion von σ_x aufgetragen.

¹⁾ Auszug aus der Diss. A. ZENHÄUSERN, Universität Basel 1961.

²⁾ E. SAWICKI, J. org. Chemistry 22, 621 (1957).

³⁾ L. P. HAMMETT, Physical Organic Chemistry, New York 1940, S. 186 ff.; H. H. JAFFÉ, Chem. Reviews 53, 191 (1953).



Für σ_x wurden die neuen Werte von WEPSTER *et al.*⁴⁾ verwendet. Zur Berechnung der DAB-Regressionsgeraden (Fig. 1, obere Kurve) wurden 10 Wertepaare eingesetzt und die stark abweichenden Substituenten (*p*'-F, *m*'-CN, *p*'-COCH₃, *p*'-CN und *p*'-NO₂) weggelassen. Die Gerade wird durch die Gleichung

$$\log K_x = -2,24 + 0,77 \sigma_x$$

beschrieben. Die Standardabweichung beträgt bei 8 Freiheitsgraden 0,04, der ρ -Wert + 0,77 ± 0,04 bei einem Korrelationskoeffizienten von 0,988.

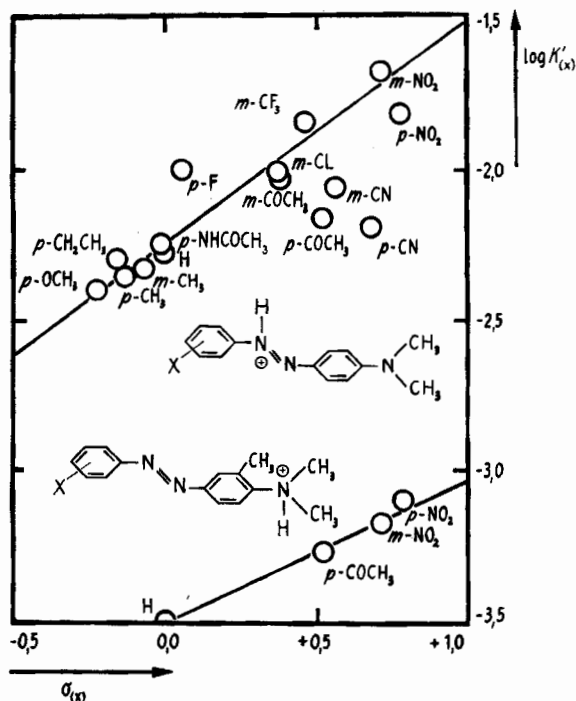


Fig. 1. $\log K'$ -Werte der konjugierten Säuren von DAB-Derivaten als Funktion der HAMMETT'schen σ_m -Werte

σ -*p*-CH₂CH₃ = -0,151, alle übrigen σ -Werte nach WEPSTER⁴⁾. Der eingezzeichnete Radius entspricht einem Messfehler von ± 0,04 $\log K'$ -Einheiten.

⁴⁾ H. VAN BEKKUM, P. E. VERKADE & B. M. WEPSTER, Rec. Trav. chim. Pays-Bas 78, 815 (1959).

Die Regressionsrechnung für die 3-Me-DAB-Derivate (Fig. 1, untere Kurve) ergibt für die 4 Wertepaare folgenden linearen Zusammenhang zwischen $\log K_x$ und σ_x :

$$\log K_x = -3,49 + 0,46\sigma_x.$$

Die Standardabweichung beträgt bei 2 Freiheitsgraden 0,03, der ρ -Wert $+ 0,46 \pm 0,05$ und der Korrelationskoeffizient 0,975.

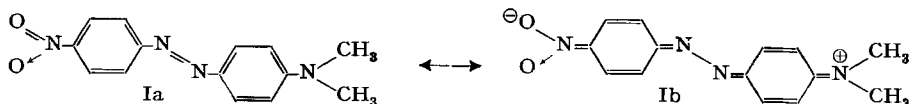
In Fig. 1 fällt auf, dass die DAB-Derivate, welche -M-Substituenten in p' -Stellung tragen (p' -COCH₃, p' -CN und p' -NO₂), signifikant ausserhalb der Geraden liegen. Die HAMMETT-Gerade hat einen positiven ρ -Wert (Steigung); die Dissoziation der konjugaten Säuren von DAB-Derivaten muss also mit steigenden σ -Werten zunehmen. Wie ersichtlich, wirken aber in unserem Fall -M-Substituenten in p' -Stellung gegenüber den theoretisch nach HAMMETT zu erwartenden Gleichgewichtskonstanten deutlich *basifizierend*.

Bemerkenswert ist ferner, dass auch 4'-Fluor- und 3'-Cyan-DAB der HAMMETT-Beziehung nicht gehorchen. Unsere Untersuchungen befassen sich jedoch nicht mit diesen Abweichungen, sondern nur mit denjenigen der Derivate mit -M-Substituenten in p' -Stellung.

Im Gegensatz zu den Substitutionsprodukten von DAB liegen bei den entsprechenden 3-Me-DAB-Derivaten alle Punkte mit genügender Genauigkeit auf der Geraden, welche aber viel flacher erscheint (kleinerer ρ -Wert). Ein Substituent in 3'- oder in 4'-Stellung von DAB beeinflusst also die Elektronendichte am Reaktionszentrum mehr, als dies die Substituenten bei der sterisch gehinderten *o*-Methyl-Verbindung tun.

Bei 3-Me-DAB-Derivaten findet die Protonierung zu über 99% an der Aminogruppe statt, was durch spektroskopische Untersuchungen hinreichend bewiesen ist⁵⁾, während bei DAB und seinen Substitutionsprodukten das Tautomerie-Gleichgewicht K_T in Gleichung (2) meist auf der Seite der Azoniumsäure (Az) liegt.

Bei den Messbedingungen von SAWICKI ($5 \cdot 10^{-5}M$ Lösungen) sind 4'-NO₂-, 4'-CN- und 4'-COCH₃-DAB *basischer* als die entsprechenden *m*-substituierten Derivate. In der II. Mitteilung⁶⁾ wird gezeigt werden, dass offenbar zwischen -M-Substituenten in 4'-Stellung und Dimethylaminogruppe von DAB-Verbindungen zusätzliche mesomere Wechselwirkungen auf die Dissoziationskonstante bestehen, wie sie z. B. auch bei *p*-nitro-substituiertem Phenol, Anilin und Dimethylanilin vorhanden sind. Diese Wechselwirkungen tragen zu einer Erhöhung der Koplanarität der beiden Phenylringe und ihrer Substituenten bei, was durch die folgenden Grenzstrukturen (Ia \leftrightarrow Ib) ausgedrückt werden kann:



Bei den sterisch gehinderten 3-Me-DAB-Derivaten ist hingegen die Aminogruppe aus der Ringebene abgedreht; die Molekel ist deshalb nicht mehr eben, und die zusätzliche mesomere Beeinflussung der Dimethylaminogruppe durch die Azo-

⁵⁾ J. A. MILLER, R. W. SAPP & E. C. MILLER, J. Amer. chem. Soc. 70, 3458 (1948); vgl. auch L. HORNER & H. MÜLLER, Chem. Ber. 89, 2756 (1956).

⁶⁾ A. ZENHÄUSERN & HCH. ZOLLINGER, Helv. 45, 1890 (1962).

gruppe oder den 4'-Substituenten ist ausgeschlossen. In diesem Falle verhalten sich die -M-Substituenten in *p*-Stellung normal (vgl. Fig. 1, untere Kurve).

Die eigenartige basizitätserhöhende Wirkung acidifizierender Substituenten in 4'-Stellung von DAB ist also offensichtlich von der *Koplanarität* der Molekel abhängig, was auf Assoziationserscheinungen schliessen lässt. Eingehende Untersuchungen an Phenylazo-naphtolsulfonsäuren, über die wir später berichten werden, ergeben prinzipiell dasselbe Bild⁷⁾.

II. *Zur Gültigkeit des LAMBERT-BEER'schen Gesetzes.* Durch die Veränderung der Spektren einer Verbindung in verschiedenen Konzentrationen mit dazu umgekehrt proportionalen Schichtdicken lassen sich Assoziationserscheinungen sehr gut nachweisen.

Unsere Messungen zeigen, dass die sterisch gehinderten 3-Me-DAB-Derivate sowohl als Säuren wie als Basen das LAMBERT-BEER'sche Gesetz befolgen (Tabelle 1). Bei den übrigen Verbindungen weichen die 4'-substituierten Derivate besonders in der freien Base wesentlich mehr ab als die entsprechenden 3'-Verbindungen. Dies bedeutet, dass die 4'-Derivate stärker assoziiert sind als die 3'-Derivate.

Tabelle 1. *Spektren von DAB-Derivaten in verschiedenen Konzentrationen in EtOH/H₂O.*
Ionenstärke *I* = 1,0

X	Mol/l	pH = 8		pH = 1,7–2,3		pH = 0	
		$\lambda(\text{m}\mu)$	$\epsilon \cdot 10^{-3}$	$\lambda(\text{m}\mu)$	$\epsilon \cdot 10^{-3}$	$\lambda(\text{m}\mu)$	$\epsilon \cdot 10^{-3}$
3'-CN	$2,5 \cdot 10^{-4}$		28,8		—		38,2
	$2,5 \cdot 10^{-5}$	455	28,8	468	24,8	500	37,0
	$2,5 \cdot 10^{-6}$		28,8		24,9		37,4
4'-CN	$2,5 \cdot 10^{-4}$		25,0		—		59,0
	$2,5 \cdot 10^{-5}$	470	33,0	500	40,4	508	58,0
	$2,5 \cdot 10^{-6}$		34,4		40,6		57,8
3'-NO ₂	$2,5 \cdot 10^{-4}$		19,0		26,4		37,0
	$2,5 \cdot 10^{-5}$	456	28,0	489	26,4	500	37,0
	$2,5 \cdot 10^{-6}$		28,0		26,4		37,0
4'-NO ₂	$1,3 \cdot 10^{-4}$		9,9 ^{a)}		24,0		62,0
	$1,3 \cdot 10^{-5}$	498	29,7	508	50,5	510	60,6
	$1,3 \cdot 10^{-6}$		30,4		51,0		59,2
4'-NO ₂ - 3-Me-	$2,5 \cdot 10^{-4}$		16,8		—		3,9
	$2,5 \cdot 10^{-5}$	415	16,0		—	508	3,9
	$2,5 \cdot 10^{-6}$		16,0		—		3,9

^{a)} Z. T. Suspension.

Ganz besonders ausgeprägt zeigen sich die Unterschiede im Spektrum der Base von 4'-NO₂-DAB. Es ist zu beachten, dass allgemein in den Fällen, bei denen Veränderungen auftreten, die Extinktion der Base mit zunehmender Konzentration **abnimmt**, wohingegen bei den protonierten Verbindungen eine umgekehrte Tendenz zu beobachten ist.

⁷⁾ Vgl. vorläufige Mitteilung: A. N. ROSEIRA, O. A. STAMM, A. ZENHÄUSERN & HCH. ZOLLINGER, *Chimia* 13, 366 (1959).

III. Zum Einfluss der Verdünnung auf die Dissoziation. Die Vermutung, dass eine Assoziation wenigstens teilweise für die basifizierende Wirkung der -M-Substituenten verantwortlich sei, lässt sich wie folgt prüfen: Wenn die Assoziation aufgehoben oder vermindert wird, muss auch diese basizitätserhöhende Wirkung der betreffenden Substituenten abgeschwächt erscheinen oder sogar verschwinden. Aus Tabelle 2 ist ersichtlich, dass die $\Delta pK'$ -Werte⁸⁾ mit zunehmender Verdünnung kontinuierlich abnehmen. Bei den Cyanoverbindungen verschwindet die Differenz.

Tabelle 2. pK' -Werte von DAB-Derivaten in verschiedenen Konzentrationen^{a)}

Verbindung	$2,5 \cdot 10^{-4}$	$\Delta pK'$	$2,5 \cdot 10^{-5}$	$\Delta pK'$	$2,5 \cdot 10^{-6}$	$\Delta pK'$	$5 \cdot 10^{-7}$	$\Delta pK'$
4'-NO ₂ -DAB	2,08 ^{b)}	+0,40	1,92 ^{b)}	+0,31	1,87 ^{b)}	+0,15	2,26 ^{c)}	-0,07
3'-NO ₂ -DAB	1,68		1,71		1,72		2,33 ^{c)}	
4'-CN-DAB	-	-	2,19	+0,14	2,06	0,00	-	-
3'-CN-DAB	-		2,05		2,06			
4'-NO ₂ -3-Me-DAB	-	-	3,10 ^{d)}	-0,09	-	-	-	-
3'-NO ₂ -3-Me-DAB	-		3,19 ^{d)}		-			

a) Gemessen in EtOH/H₂O 1:1, bzw. EtOH/2N wäss. HCl 1:1. Ionenstärke $I = 1,0$; Standardabweichung der pK' -Werte $\pm 0,04$.
 b) Bei einer Konzentration von $1,17 \cdot 10^{-4}$ ($\cdot 10^{-5}$; $\cdot 10^{-6}$) Mol/l gemessen.
 c) Gemessen wie unter a), jedoch in Methanol/Wasser.
 d) Bei einer Konzentration von $5 \cdot 10^{-5}$ Mol/l ohne Berücksichtigung der Ionenkonzentration bestimmt.

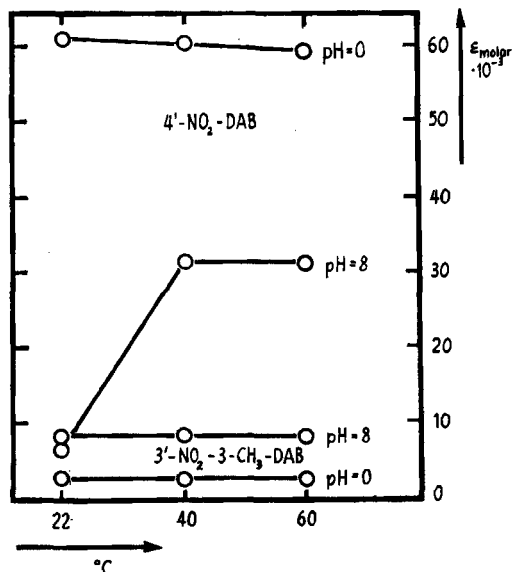


Fig. 2. Extinktion von DAB-Derivaten in Abhängigkeit von der Temperatur
 Gemessen in $10^{-4}M$ Lösungen in EtOH/HCl (H₂O) 1:1 bei einer Ionenstärke $I = 1,0$

⁸⁾ $\Delta pK' = pK'(4\text{'-DAB}) - pK'(3\text{'-DAB})$. Definition von pK' vgl. experimentellen Teil.

IV. *Zum Einfluss der Temperatur auf Extinktion und Dissoziation.* Bekanntlich sind Assoziationsgleichgewichte stark temperaturabhängig⁹⁾. Lösungen von 3'-NO₂-3-CH₃-DAB und der entsprechenden konjugaten Säure in Äthanol-Wasser (1:1) zeigen erwartungsgemäss keine nennenswerte Änderung der Extinktion des langwelligsten Absorptionsmaximums zwischen 22° und 60°. Im Gegensatz dazu verändert sich die Extinktion von 4'-NO₂-DAB in 10⁻⁴M Konzentration sehr stark (Fig. 2).

Tabelle 3. *Extinktionen und pK'-Werte von DAB-Derivaten bei verschiedenen Konzentrationen und Temperaturen^{a)}*

X	Mol/l	Temp.	$\epsilon \cdot 10^{-3}$			pK'
			pH = 8	pH = 1,6	pH = 0	
3'-NO ₂	2,5 · 10 ⁻⁵	22°	27,6	25,2	35,1	1,60
	2,5 · 10 ⁻⁵	40°	26,9	23,3	32,8	1,55
	0,5 · 10 ⁻⁵	40°	26,2	22,6	32,8	1,52
	0,5 · 10 ⁻⁵	60°	26,4	22,7	32,6	1,56
4'-NO ₂	2,1 · 10 ⁻⁵	22°	30,8	52,8	62,0	1,90
	2,1 · 10 ⁻⁵	40°	30,8	48,0	59,8	1,77
	0,5 · 10 ⁻⁵	40°	30,5	47,0	59,2	1,75
	0,5 · 10 ⁻⁵	60°	30,6	46,5	59,2	1,82

^{a)} Gemessen in EtOH/H₂O (HCl) 1:1, Ionenstärke $I = 1,0$.

Messungen an stärker verdünnten Lösungen von 3'- und 4'-NO₂-DAB im gleichen Temperaturbereich (Tabelle 3) lassen erkennen, dass die Basen von 3'-NO₂- bzw. 4'-NO₂-DAB in einer Konzentration von 2,5 · 10⁻⁵M wahrscheinlich monomer vorliegen, denn sowohl die Verdünnung wie auch eine Erwärmung üben keinen nennenswerten Einfluss auf die Extinktion aus. Die konjugaten Säuren beider Verbindungen hingegen sind bei pH = 0 und in einer Konzentration von 2,5 · 10⁻⁵M bei 22° noch assoziiert. Zur gleichen Feststellung gelangt man auch auf Grund der Messwerte aus Tabelle 1. Hingegen zeigen die Messungen bei erhöhten Temperaturen (insbesondere wenn man auch die Werte bei pH = 1,7 berücksichtigt), dass wohl 3'-NO₂-DAB, nicht aber die isomere 4'-Säure das LAMBERT-BEER'sche Gesetz in 0,5 · 10⁻⁵M Lösung bei 40° befolgt.

Die pK'-Werte nehmen bis 40° den erwarteten Verlauf. Für den Wiederanstieg der pK'-Werte bei 60° kann das Assoziationsgleichgewicht nicht verantwortlich sein, da sich das optisch ermittelte Säure-Basen-Konzentrationsverhältnis beim Übergang von 40° auf 60° im Sinne einer pK'-Erniedrigung ändert. Hingegen ist es sehr wohl möglich, dass die Temperaturerhöhung die Acidität der verwendeten Lösung (EtOH/H₂O + HCl) so beeinflusst, dass die berechneten pK'-Werte bei 60° einen systematischen Fehler enthalten.

V. *Diskussion.* Das Problem der Assoziation von Molekeln in Lösung ist durch so viele Faktoren bedingt, die miteinander in engem Zusammenhang stehen¹⁰⁾, dass

⁹⁾ G. SCHEIBE, *Angew. Chem.* 50, 212 (1937).

¹⁰⁾ W. LUCK, *J. Soc. Dyers Colourists* 74, 22 (1958).

eine Aufklärung erst durch eine Kombination der einzelnen Untersuchungsbefunde befriedigend möglich ist.

Die pK' -Werte von 4'-NO₂-, 4'-CN- und 4'-COCH₃-DAB sind stark von den Messbedingungen (Lösungsmittel, Konzentration, Temperatur usw.) abhängig; sie sind im allgemeinen wesentlich höher als die pK' -Werte der entsprechenden *meta*-substituierten Verbindungen. Die durch SAWICKI²⁾ 11) an 5·10⁻⁵ molaren Lösungen bei 20° durchgeführten spektrophotometrischen Untersuchungen von DAB-Derivaten haben eine beschränkte Bedeutung, da man eindeutig nachweisen kann, dass bei den Derivaten mit -M-Substituenten in *p'*-Stellung das LAMBERT-BEER'sche Gesetz in diesem Konzentrationsbereich nicht erfüllt ist¹²⁾.

Auf Grund unserer Untersuchungen nehmen wir an, dass die Abweichungen vom LAMBERT-BEER'schen Gesetz auf reversiblen zwischenmolekularen Wechselwirkungen beruhen, die wir unter dem Begriff der *Assoziation* zusammenfassen.

In der Reihe der 3-Me-DAB-Substitutionsprodukte, bei denen infolge sterischer Hinderung keine Assoziation auftritt, ist das 4'-NO₂-Derivat schwächer basisch als das *m*-Isomere. Bei den DAB-Verbindungen selbst dagegen sind alle Abkömmlinge mit -M-Substituenten (NO₂, CN, COCH₃) in 4'-Stellung basischer als die entsprechenden *m*-Derivate. Die gegenüber der Erwartung zu hohen pK' -Werte der konjugaten Säuren können bei den *p*-Verbindungen jedoch durch Verdünnen deutlich erniedrigt werden: In einer Konzentration von 5·10⁻⁷ Mol/l ist der pK' -Wert der konjugaten Säure von 4'-NO₂-DAB sogar niedriger als derjenige von 3'-NO₂-DAB. Die Säure-Basen-Gleichgewichtskonstanten sind also konzentrationsabhängig. Diese Änderung der pK' -Werte zeigt, dass die Assoziation *eine* der Ursachen für die unregelmässigen pK' -Werte der *p'*-(-M)-substituierten Derivate ist. Damit ist jedoch nicht bewiesen, ob ausser der Assoziation noch andere Gründe für die Abweichungen vorhanden sein können.

Da eine Reihe von theoretischen Erörterungen¹³⁾ auf den Messungen von SAWICKI und anderer Autoren an ähnlichen Azoverbindungen beruhen, ist es wichtig darauf hinzuweisen, dass die pK' -Werte von SAWICKI konzentrationsabhängig sind. Diesem Umstand ist bis jetzt keine Beachtung geschenkt worden.

Aus Figur 2 und aus den Tabellen 1 und 3 geht hervor, dass sich die Assoziation verschieden auf die Extinktion auswirkt: Bei den freien Basen sinkt die Extinktion mit zunehmender Assoziation, bei den geladenen, konjugaten Säuren hingegen steigt die Extinktion bei Zunahme der Assoziation. Dies lässt vermuten, dass die betreffenden Assoziate voneinander verschieden sind. Wir werden später⁶⁾ darauf eingehen.

11) E. SAWICKI, J. org. Chemistry 21, 605 (1956); 22, 365, 915, 1084 (1957); 23, 532 (1958); E. SAWICKI & D. GERBER, *ibid.* 21, 410 (1956); E. SAWICKI & F. RAY, *ibid.* 19, 1686 (1954).

12) A. VAN LOON, Dissertation, Delft 1959: 4'-NO₂-DAB befolgt in 2,17N HCl/EtOH-(1:1)-Lösung das LAMBERT-BEER'sche Gesetz in den Konzentrationen von 2,2·10⁻⁴–1·10⁻⁵ Mol/l. Dies steht im Gegensatz zu unseren Beobachtungen.

13) H. H. JAFFÉ, J. chem. Physics 21, 415 (1953); I. M. KLOTZ, H. A. FIESS, J. Y. CHEN HO & M. MELLODY, J. Amer. chem. Soc. 76, 5136 (1954); SI-JUNG YEH & H. H. JAFFÉ, *ibid.* 81, 3283 (1959); vgl. die Zusammenstellung der neueren Literatur über DAB-Derivate von G. E. LEWIS, Tetrahedron 10, 129 (1960), sowie F. GERSON & E. HEILBRONNER, Helv. 45, 42 (1962).

Im II. Teil⁹⁾ untersuchen wir die Zusammenhänge der Assoziation mit dem Tautomeric-Gleichgewicht K_T der beiden konjugaten Säuren von DAB-Derivaten (Az und Am) und diskutieren die Frage, inwiefern derartige Assoziationsgleichgewichte für andere aromatische Azo- und Azomethin-Verbindungen von Bedeutung sind.

Experimentelles. – *Verbindungen.* Sämtliche Verbindungen wurden durch Azokupplung aus den entsprechend substituierten Diazoniumsalzen und N-Dimethylanilin bzw. N-Dimethyl-o-toluidin erhalten und durch Umkristallisation, zuerst aus wässrigem Äthanol, dann aus abs. Äthanol, gereinigt. Schmelzpunkte vgl. Tabelle 4.

Tabelle 4. *Schmelzpunkte von DAB-Derivaten* (KOFLER-Block; nicht korrigiert)

DAB	3'-NO ₂ -3Me-DAB	4'-NO ₂ -3Me-DAB	3'-NO ₂ -DAB	4'-NO ₂ -DAB	3'-CN-DAB	4'-CN-DAB
117°	71°	120°	160°	233°	142°	181°

Spektren. Die Spektren wurden auf einem CARY-Spektrophotometer Modell 11 aufgenommen. Der mittlere Fehler (Instrumentenfehler) in der Extinktion beträgt $\pm 1\%$. Wo nichts anderes angegeben ist, wurden für die Lösungen optisch reiner Äthylalkohol (96-proz.) und destilliertes Wasser verwendet. Die Ionenstärke wurde durch Zugabe von NaCl auf 1,0 gehalten.

pK'-Werte. Die scheinbaren Dissoziationskonstanten wurden nach der optischen Methode von HAMMETT & PAUL¹⁴⁾ bestimmt, wobei das Säure/Base-Verhältnis jeweils bei mindestens 5 Wellenlängen berechnet wurde. Als Pufferlösungen verwendeten wir Lösungen aus gleichen Teilen 96-proz. Äthanol und 0,01N bzw. 0,025N wässriges HCl. Die direkt gemessenen pK'-Werte wurden nicht mit Hilfe einer H₀-Skala umgerechnet, da für unsere Belange nur relative Unterschiede wichtig sind. Aus diesem Grund bezeichnen wir unsere Gleichgewichtskonstante nicht mit K , sondern mit K' . Auf Grund der Arbeiten von BRAUDE & STERN¹⁵⁾ zeigt es sich, dass diese relativen Unterschiede sich im gemessenen pH-Bereich gleich verhalten wie die absoluten Unterschiede. Zur Bestimmung des pH-Wertes der Pufferlösung wurde ein Polymetron-Potentiometer Typ 42 und eine Glaselektrode Polymetron M 405/1 verwendet. Als Eichpuffer gelangten Standardpuffer (4,00 \pm 0,02) derselben Firma zur Anwendung. Die Standardabweichung unserer Messwerte beträgt $\pm 0,04$ pH-Einheiten.

SUMMARY

1. The relative acidity constants K' of derivatives of 3-methyl-4-dimethyl-amino-azobenzene substituted in the 3'- or 4'-position follow the HAMMETT relationship for substituted benzene derivatives ($\rho = + 0.46$).

2. The relative acidity constants of substituted mono-protonated 4-dimethyl-amino-azobenzenes (DAB) follow the HAMMETT relationship with most substituents ($\rho = + 0.77$). Significant deviations are observed with -M-substituents in 4'-position (NO₂, COCH₃, CN): the acidifying effect of these substituents is smaller than expected

3. Molar extinction coefficients and acidity constants are dependent on the concentration of these DAB derivatives. It can be demonstrated that these compounds are highly aggregated, even in very dilute solutions.

Technisch-chemisches Laboratorium,
Eidg. Technische Hochschule, Zürich

¹⁴⁾ L. P. HAMMETT & M. A. PAUL, J. Amer. chem. Soc. 56, 827 (1934); vgl. L. A. FLEXSER, L. P. HAMMETT & A. DINGWALL, *ibid.* 57, 2103 (1935).

¹⁵⁾ E. A. BRAUDE & E. S. STERN, J. chem. Soc. 1948, 1976, 1982; vgl. dazu auch A. MÖRIKOFER & E. HEILBRONNER, Helv. 42, 1909 (1959).