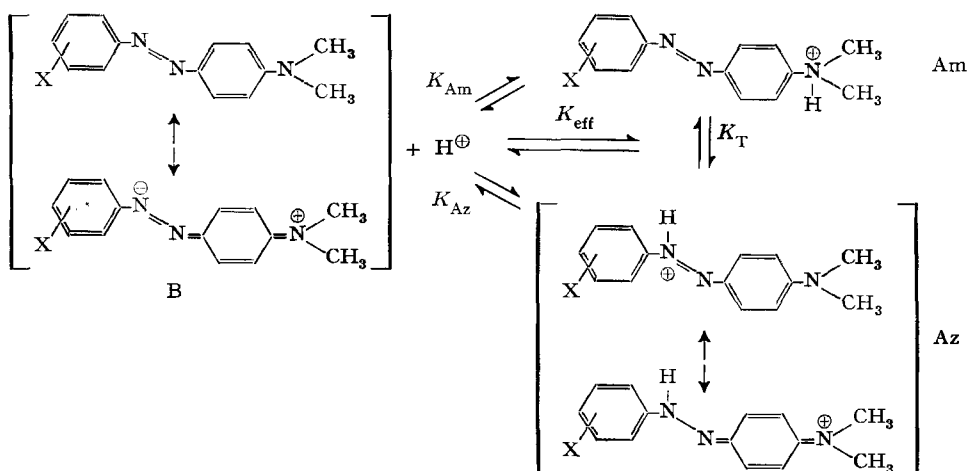


**222. Assoziation bei Azoverbindungen II¹⁾:
Einfluss der Assoziation auf das tautomere Gleichgewicht von
4-Dimethylamino-azobenzol-Derivaten**

von A. Zenhäusern und Hch. Zollinger

(30. VII. 62)

Wie wir im I. Teil¹⁾ zeigten, liegt 4-Dimethylamino-azobenzol (DAB, Strukturformel B; X = H), das in 4'-Stellung durch -M-Substituenten (-NO₂, -COCH₃, -CN) substituiert ist, in 2,5 · 10⁻⁵ M Äthanol/Wasser-(1:1)-Lösung noch assoziiert vor. Dadurch wird die gemessene Aciditätskonstante (K_{eff}) des Gemisches der tautomeren Monosäuren (Am + Az) beeinflusst. In der vorliegenden Mitteilung untersuchen wir den Einfluss der Assoziation auf die Tautomeriekonstante K_T und die individuellen Dissoziationskonstanten K_{Az} und K_{Am} der Azonium- bzw. Ammonium-Form (Az bzw. Am).



I. Zur Grösse der Tautomeriekonstanten K_T . In genügend saurer Lösung besitzt 4-Dimethylaminoazobenzol gemäss obigem Schema zwei saure Formen (Azonium- und Ammonium-Form), die mit der Base (B) und H^{\oplus} im Gleichgewicht stehen²⁾. Die zweifach protonierte Form fällt im Aciditätsbereich, der den Messungen zugrunde liegt, ausser Betracht. Wie bereits im I. Teil¹⁾ erwähnt, sind unsere gemessenen pH-Werte nicht korrigiert; wir bezeichnen deshalb die damit ermittelten Aciditätskonstanten mit K'_{eff} , K'_{Am} und K'_{Az} . Da für alle folgenden Überlegungen und Schlüsse allein *Veränderungen* von Aciditätskonstanten als Funktion der Substituenten und der Konzentration wesentlich sind, können ebensogut diese relativen Konstanten verwendet werden.

¹⁾ I. Teil: A. ZENHÄUSERN & HCH. ZOLLINGER, Helv. 45, 1882 (1962).

²⁾ G. E. LEWIS, Tetrahedron 10, 129 (1960).

Die Gleichgewichtskonstanten K'_{Am} , K'_{Az} und K_T stehen mit der direkt gemessenen Aciditätskonstanten K'_{eff} in folgendem Zusammenhang³⁾:

$$K_T = K'_{eff}/K'_{Az} \quad (1)$$

$$K'_{Am} = K'_{eff} (1 + K_T) \quad (2)$$

$$K'_{Az} = K'_{eff} (1 + 1/K_T) \quad (3)$$

bzw. $pK'_{Am} = pK'_{eff} - \log (1 + K_T)$ und $pK'_{Az} = pK'_{eff} - \log (1 + 1/K_T)$.

Obwohl bis heute verschiedene Autoren dieses Gebiet behandelt haben⁴⁻⁸⁾, konnte die absolute Grösse von K_T der einzelnen DAB-Derivate auf spektroskopischem Wege nicht bestimmt werden, da sich weder Ammonium- noch Azonium-Säure bis jetzt trennen liessen und ihre Extinktionen deshalb aus Messungen an Modellsubstanzen abgeschätzt werden mussten. Da die K_T -Werte sowohl vom Lösungsmittel wie auch von Konzentration und Temperatur abhängig sind, können nur solche Werte derselben Verbindungsreihe miteinander verglichen werden, die bei den genau gleichen Bedingungen bestimmt worden sind. Deshalb liefern die Absolutwerte, welche wir kürzlich mit Hilfe der Kernresonanz in Acetonitril als Lösungsmittel erhielten⁹⁾, vorläufig nur Anhaltspunkte für die Grössenordnung der Tautomeriekonstanten in Äthanol/Wasser-(1:1)-Gemischen.

Tabelle 1. pK'_{eff} , pK'_{Az} und pK'_{Am} sowie K_T von DAB-Derivaten. Äthanol/Wasser (1:1)^{a)}

Substituent	pK'_{eff}	K'_T	pK'_{Am}	pK'_{Az}
4'-OCH ₃	2,40	1,0	2,10	2,10
4'-CH ₃	2,36	2,6	1,80	2,22
4'-CH ₂ CH ₃	2,30	2,6	1,74	2,16
3'-CH ₃	2,33	4,1	1,62	2,24
4'-NHCOCH ₃	2,25	1,9	1,79	2,07
H	2,28	3,6	1,64	2,17
4'-F	2,00	1,5	1,60	1,78
3'-COCH ₃	2,03	3,6	1,37	1,92
3'-Cl	2,01	3,6	1,35	1,90
3'-CF ₃	1,84	3,2	1,22	1,72
4'-COCH ₃	2,16	7,5	1,23	2,11
3'-CN	2,06	3,5	1,41	1,95
4'-CN	2,19	8,0	1,24	2,14
3'-NO ₂	1,67	3,6	1,01	1,56
4'-NO ₂	1,87	8,7	0,82	1,76

a) Die Werte der beiden Nitro- und Cyano-Derivate stammen aus eigenen Messungen, alle übrigen von SAWICKI⁴⁾. Konzentration: $5 \cdot 10^{-5}$ Mol/l.

³⁾ SI-JUNG YEH & H. H. JAFFÉ, J. org. Chemistry 22, 1281 (1957); HCH. ZOLLINGER, Chemie der Azofarbstoffe, Basel 1958, S. 219–220.

⁴⁾ E. SAWICKI, J. org. Chemistry 22, 621 (1957).

⁵⁾ SI-JUNG YEH & H. H. JAFFÉ, J. Amer. chem. Soc. 81, 3283 (1959).

⁶⁾ A. VAN LOON, Dissertation, Delft 1959.

⁷⁾ F. GERSON & E. HEILBRONNER, Helv. 45, 42 (1962).

⁸⁾ Ältere Literatur über dieses Gebiet vgl. Zusammenfassungen von G. E. LEWIS²⁾ und von HCH. ZOLLINGER, Diazo and Azo Compounds, New York 1961, Kap. 13.2 und 13.3.

⁹⁾ I. GRÄNACHER, H. SUHR, A. ZENHÄUSERN & HCH. ZOLLINGER, Helv. 44, 313 (1961).

Dieser Arbeit liegen die C_e/A_e -Werte (K_T -Werte) von SAWICKI⁴⁾ zugrunde, welche in Tabelle 1 aufgeführt sind.

Mit C_e wird die molare Extinktion der C-Bande (bei 500 $m\mu$) und mit A_e die molare Extinktion der A-Bande (bei 320 $m\mu$) bezeichnet, wobei die C-Bande der Azoniumform und die A-Bande der Ammoniumform zugeschrieben wird. Somit bildet das Verhältnis C_e/A_e ein relatives Mass für das tautomere Gleichgewicht.

Die C_e/A_e -Beziehung von SAWICKI liefert zwar nur ein ungefähres Mass für das tautomere Gleichgewicht¹⁰⁾; da aber für unsere Untersuchungen ausschliesslich die relativen Unterschiede innerhalb der Messreihe von Tabelle 1 wesentlich sind, haben wir von jeglicher Korrektur der K_T -Werte abgesehen.

II. *Der Einfluss der Verdünnung auf K_T .* Im I. Teil¹⁾ wurde dargelegt, dass die Assoziation bei 4-Dimethylamino-azobenzol-Derivaten die Extinktion der freien Base und auch diejenige der konjugaten Säure im Gebiete von 500 $m\mu$ (C-Bande) beeinflusst. Es war zu erwarten, dass auch die Extinktion bei 320 $m\mu$ konzentrationsabhängig ist. Falls diese Konzentrationsabhängigkeit bei beiden Banden ungleich ist, sind auch die K_T -Werte konzentrationsabhängig. Dies konnte tatsächlich beobachtet werden (Tab. 2).

Die C_e/A_e -Werte von den beiden *p*-M-substituierten Verbindungen sind eindeutig von der Konzentration abhängig, wohingegen bei den *m*-substituierten Derivaten die Werte innerhalb der Messgenauigkeit konstant bleiben.

Tabelle 2. C_e/A_e -Werte von DAB-Derivaten bei verschiedenen Konzentrationen
Äthanol/2N HCl (1:1)

Substituent	Mol/l	A-Bande		C-Bande		C_e/A_e
		λ ($m\mu$)	$\epsilon \cdot 10^{-3}$	λ ($m\mu$)	$\epsilon \cdot 10^{-3}$	
3'-CN	$2,5 \cdot 10^{-5}$	315	9,6	500	37,0	3,9
	$2,5 \cdot 10^{-6}$	314	10,4	500	37,4	3,6
4'-CN	$2,5 \cdot 10^{-5}$	320	7,2	509	58,0	8,0
	$2,5 \cdot 10^{-6}$	320	6,3	507	57,8	9,2
3'-NO ₂	$2,5 \cdot 10^{-4}$	310	10,8	500	37,0	3,4
	$2,5 \cdot 10^{-5}$	310	10,3	500	37,0	3,6
	$2,5 \cdot 10^{-6}$	310	10,5	500	37,0	3,5
4'-NO ₂	$1,3 \cdot 10^{-4}$	330	6,4	509	62,0	9,7
	$1,3 \cdot 10^{-5}$	330	5,6	508	60,6	10,8
	$1,3 \cdot 10^{-6}$	330	4,4	508	59,2	13,5

Eine auffallende Parallelität dieses verschiedenen Verhaltens von *meta*- und *para*-Derivaten findet man auch in SAWICKI's C_e/A_e -Werten (Tab. 1): Bei DAB selbst und bei allen *m*-substituierten Derivaten ist C_e/A_e bzw. K_T fast gleich gross (3,2 bis

¹⁰⁾ Wie A. VAN LOON⁶⁾ zeigte, absorbieren die beiden tautomeren Säuren in geringem Masse jeweils auch im Gebiet der starken Bande der andern Säure. Die dadurch verursachte Ungenauigkeit in der Korrelation zwischen C_e/A_e und K_T hat aber keine grundsätzliche Bedeutung. Wichtig ist jedoch, dass man sich bewusst ist, dass C_e/A_e ein relatives Mass für K_T ist; vgl. dazu auch GERSON & HEILBRONNER⁷⁾.

4,2), während diese Werte sowohl durch +M- wie durch -M-Substituenten in 4'-Stellung stark beeinflusst werden. Diese Erscheinung ist bereits durch SI-JUNG YEH & JAFFÉ⁵⁾ diskutiert worden; diese Autoren, wie auch GERSON & HEILBRONNER⁷⁾, konnten – auf Grund der Daten von SAWICKI – keine Korrelation zu den HAMMETT'schen σ -Werten feststellen. GERSON & HEILBRONNER halten hingegen einen Zusammenhang mit TAFT's σ_R -Werten¹¹⁾, die ein Mass für mesomere Wechselwirkungen darstellen, für möglich. Da jedoch C_e/A_e -Werte konzentrationsabhängig sind (Tab. 2 dieser Arbeit), lässt sich unseres Erachtens noch nichts Sicheres über die Substituentenabhängigkeit von C_e/A_e aussagen. Wir möchten nur darauf hinweisen, dass bei Verwendung der C_e/A_e -Werte für die kleinsten Konzentrationen von 4'-Cyano- und 4'-Nitro-DAB (9,2 bzw. 13,5) alle *p*-substituierten Derivate eine recht gute Korrelation zu σ^- (für -M-Substituenten) bzw. σ^+ (für +M-Substituenten) ergeben.

Wir erwähnen diese Schwierigkeiten, um zu unterstreichen, dass wir C_e/A_e *a priori* nicht mit Sicherheit als ein zuverlässiges Mass für die Tautomeriekonstante K_T annehmen können. Wenn im folgenden trotzdem darauf aufgebaut wird, so geschieht dies, weil wir mit den heutigen Mitteln keine Möglichkeit sehen, Absolutwerte für K_T in Äthanol/Wasser zu bestimmen. Wie aus den Schlüssen, die wir im IV. Abschnitt dieser Arbeit über die mit Hilfe von C_e/A_e erhaltenen Konstanten K'_{Az} und K'_{Am} ziehen, ersichtlich sein wird, führt unsere Annahme jedoch zu Resultaten, die verständlich sind. Wir glauben deshalb, dass unsere Ausgangshypothese, C_e/A_e sei ein brauchbares Mass für K_T , grundsätzlich richtig war.

Die C_e/A_e -Werte sind ausserdem von der Ionenstärke abhängig. SAWICKI⁴⁾ und JAFFÉ⁵⁾ haben die Beobachtung gemacht, dass eine Erhöhung der Salzsäurekonzentration das Tautomeriegleichgewicht zugunsten der Azoniumform verschiebt. Wie unsere Resultate (Tab. 3) zeigen, handelt es sich nicht um einen Effekt der Veränderung der Wasserstoffionenkonzentration, sondern um einen solchen der Ionenstärke. Dies ist leicht verständlich, da eine Erhöhung der Ionenstärke allgemein die Assoziatbildung begünstigt.

Tabelle 3. Einfluss der Ionenstärke auf C_e/A_e bei 4'-CN-DAB
2,5 · 10⁻⁵ Mol/l

Lösungsmittel	Ionenstärke	A-Bande		C-Bande		C_e/A_e
		λ (m μ)	$\epsilon \cdot 10^{-3}$	λ (m μ)	$\epsilon \cdot 10^{-3}$	
1N HCl/EtOH 1:1	0,5	320	6,8	507	56,7	8,4
1N HCl/EtOH 1:1 + NaCl	1,0	320	7,2	507	56,0	7,8
2N HCl/EtOH 1:1	1,0	320	7,2	509	57,0	7,9
2N HCl/EtOH 1:1 + LiCl	4,0	320	6,4	507	53,3	8,3
8N HCl/EtOH 1:1	4,0	320	6,0	507	51,2	8,5

III. Zum Einfluss der Substituenten auf pK'_{Am} und pK'_{Az} . Nach Gleichungen (2) und (3) lassen sich die Dissoziationskonstanten für die beiden tautomeren Säuren von DAB-Derivaten (Azonium- bzw. Ammonium-Säure) berechnen. In den Figuren 1 und 2 haben wir die Logarithmen dieser Dissoziationskonstanten (K'_{Am} bzw. K'_{Az}) in Abhängigkeit zu den σ -Werten aufgetragen. Dabei betrachten wir zunächst nur

¹¹⁾ R. W. TAFT, J. Amer. chem. Soc. 79, 1045, 4011 (1957).

die $\log K'$ -Werte, welche aus den Daten von SAWICKI ermittelt wurden (leere Kreise in Figuren 1 und 2). Die ausgefüllten Kreise beziehen sich auf die Messungen in stärkerer Verdünnung; sie werden im IV. Abschnitt diskutiert werden.

Die Dissoziationskonstanten der Ammoniumform (Fig. 1, leere Kreise) gehorchen der HAMMETT-Beziehung. Die 4'-NO₂-Verbindung hat einen etwas zu hohen $\log K'_{Am}$ -Wert, d. h. die Acidität ist etwas höher, als sie nach dem normalen σ -Wert von 0,78 für die *p*-NO₂-Gruppe sein sollte. Weitere Ausnahmen bilden die 4'-CN-, 3'-CN- und 4'-NHCOCH₃-Derivate. Der Regressionsgeraden entspricht die Gleichung:

$$\log K'_{Am(x)} = -1,64 + 0,89 \cdot \sigma_x.$$

Die Standardabweichung beträgt bei 11 Freiheitsgraden 0,07, der ρ -Wert $+ 0,89 \pm 0,05$ bei einem Korrelationskoeffizienten von 0,984. Die Werte der Cyano-Verbindungen wurden für die Berechnung weggelassen.

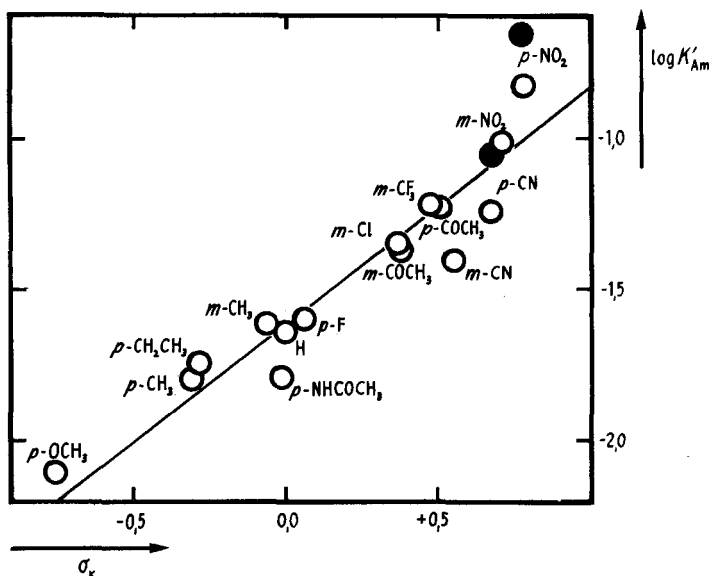


Fig. 1. $\log K'_{Am}$ -Werte von DAB-Derivaten als Funktion von σ

Leere Kreise entsprechen Messungen bei $5 \cdot 10^{-5}$ Mol/l, volle Kreise solchen bei $2,5 (1,3) \cdot 10^{-6}$ Mol/l in äthanol/HCl (1:1). Für +M-Substituenten wurden σ^+ -Werte verwendet¹²⁾.

Die Dissoziationskonstanten der Azoniumform (Fig. 2, leere Kreise) gehorchen hingegen der HAMMETT-Regel weniger gut. Sämtliche *p*-M-substituierten Verbindungen sowie 4'-F und 3'-CN weichen in gleichem Masse ab, wie das schon bei den direkt gemessenen K'_{eff} -Werten festgestellt werden konnte¹³⁾. Lässt man die Konstanten der erwähnten Substitutionsprodukte weg, so ergibt die Regressionsrechnung für die Gerade:

$$\log K'_{Az(x)} = -2,11 + 0,71 \cdot \sigma_x.$$

Die Standardabweichung beträgt bei 8 Freiheitsgraden 0,06, der ρ -Wert $+ 0,71 \pm 0,07$ bei einem Korrelationskoeffizienten von 0,958.

¹²⁾ Y. OKAMOTO & H. C. BROWN, J. org. Chemistry 22, 485 (1957).

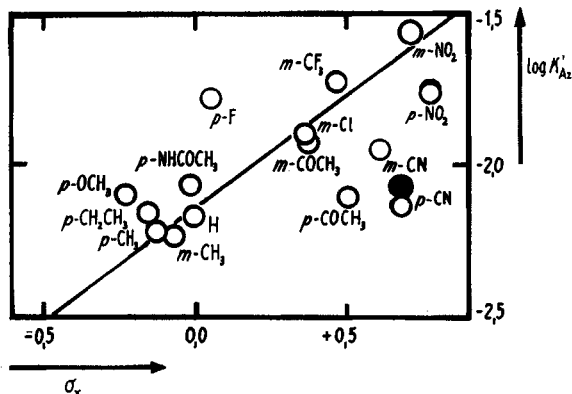
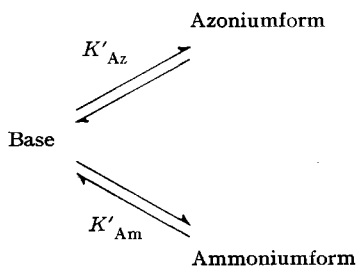


Fig. 2. $\log K_{Az}$ -Werte von DAB-Derivaten als Funktion von σ

Leere Kreise entsprechen Messungen bei $5 \cdot 10^{-5}$ Mol/l, volle Kreise solchen bei $2,5 (1,3) \cdot 10^{-6}$ Mol/l in Äthanol/HCl (1:1). Es wurden die σ -Werte nach WEPSTER *et al.*¹³⁾ angewendet.

IV. *Diskussion.* Im I. Teil¹⁾ haben wir dargelegt, dass bei 4-Dimethylaminoazobenzol-Derivaten, deren 4'-Stellung durch $-M$ -Substituenten besetzt ist, die freie Base assoziiert ist. Diese Assoziation bewirkt bei der Base eine Verminderung der Extinktion. Gemäss folgendem Schema:



bewirkt die Assoziation bei der Base einen Unterschied in der freien Energie ihrer Säure-Basen-Gleichgewichte, was sich in gleicher Weise auf die Aciditätskonstanten der Azonium- und der Ammonium-Säure auswirkt. Da bei den protonierten Formen die Extinktion durch Aggregatbildung erhöht wird (Tab. 2; sowie Tab. 1 des I. Teiles), können sich diese Einwirkungen auf die Extinktion vermindern oder gar aufheben, wenn beide in gleicher Grössenordnung auftreten. In jedem Fall muss sich also eine bessere Korrelation der $\log K'$ -Werte mit den σ -Werten bei derjenigen Form (Az oder Am) ergeben, welche stärker assoziiert ist. Aus den Figuren 1 und 2 ergibt sich, dass dies eindeutig bei der Ammoniumform der Fall ist.

Dass die Ammoniumform zur Aggregatbildung geeigneter als die Azoniumform ist, zeigt sich an der Gegenüberstellung der beiden geladenen Molekeln:



¹³⁾ Siehe I. Teil, Fig. 1.

Bei der Ammoniumform ist die Ladung am einen Ende der Molekel lokalisiert, eine Ladungsverteilung auf weitere Teile der Molekel ist unmöglich; deshalb ist eine Dimerisierung mit Ammoniumgruppen an den entgegengesetzten Enden des Assoziates begünstigt. Im Gegensatz hiezu sollte bei der Azoniumform die elektrostatische Abstossung der zentraler gelegenen Ladung einerseits und die sterische Hinderung durch das mittelständige Proton andererseits einer Assoziation entgegenwirken. Untersuchungen an entsprechend substituierten *N,N*-Dimethylaminostilben-Derivaten, deren konjugate Säuren nur in der Ammoniumform vorliegen können, sind im Gange.

Das abweichende Verhalten der *m*-CN-Verbindung ist erstaunlich; es ist mit den bisherigen Resultaten nicht zu erklären. In diesem Zusammenhang sei darauf hingewiesen, dass die Grösse der σ -Konstante für *m*-CN-DAB noch keinesfalls sichergestellt ist¹⁴⁾.

Die leeren Kreise in den Figuren 1 und 2 lassen keine Deutung zu, ob σ oder σ^- -Werte gebraucht werden müssen, um die Dissoziation der konjugaten Säuren zu diskutieren. Deshalb konnte bis jetzt über das Vorhandensein *erhöhter* mesomere Wechselwirkungen, wie sie z. B. bei der Dissoziation von *p*-M-substituierten Phenolen und Anilinium-Ionen auftreten, nichts ausgesagt werden. Da pK'_{eff} , pK'_{Az} und pK'_{Am} bei in 4'-Stellung mit -M-Gruppen substituierten DAB-Derivaten durch Verdünnung erniedrigt werden kann, ist grundsätzlich daran zu denken, dass für alle oder einzelne dieser Aciditätskonstanten Werte erhalten werden könnten, die nicht nur den normalen σ -Werten, sondern sogar den σ^- -Werten entsprächen. Dadurch liesse sich feststellen, ob die mesomere Wechselwirkung zwischen -M-Substituent in *p*-Stellung auch über eine Azobrücke übertragen wird. Diese für die Theorie der Azoverbindungen grundsätzlich wichtige Frage ist bis jetzt von diesem Gesichtspunkt aus nur kurz von JAFFÉ¹⁵⁾ gestreift worden: Er nahm an, dass normale σ -Werte verwendet werden müssen, dass also keine zusätzliche mesomere Wechselwirkung über die Azogruppe hinaus wirkt.

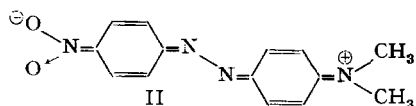
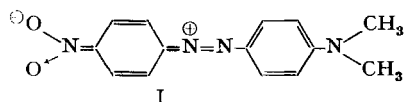
Um diese Frage zu klären, haben wir für 4'-CN- und 4'-NO₂-DAB neue K'_{Az} - bzw. K'_{Am} -Werte auf Grund der Messungen bei kleineren Konzentrationen (K'_{eff} und K_{T}) berechnet und in den Figuren 1 und 2 mit vollen Kreisen eingetragen.

Gemäss den Gleichungen (2) und (3) muss die in Tabelle 2 festgestellte Änderung der K_{T} -Werte, wenn die K'_{eff} -Werte konstant bleiben, die Dissoziation der Ammoniumform erhöhen, diejenige der Azoniumform jedoch, wenn auch nur in geringem Masse, erniedrigen. Zusammen mit der entsprechenden Änderung der K'_{eff} -Werte ergibt sich, dass die Punkte für *p*-CN und *p*-NO₂ in Figur 1 (Ammoniumform) eindeutig über der Kurve zu stehen kommen (falls man die normalen σ -Werte einsetzt); hingegen ändern sich in Figur 2 die betreffenden Punkte nur wenig. Bei der Ammoniumform üben also die -M-Substituenten in *p*-Stellung eine erhöhte mesomere Wechselwirkung auf die Dissoziation der monomeren Säure aus, während dieser Effekt bei der Azoniumform nicht zu beobachten ist. Da eine erhöhte mesomere Wechselwirkung eine Erhöhung der positiven Ladung am betreffenden Reaktionszentrum (Azonium- bzw. Ammonium-Stickstoff) mit sich bringt, lässt sich auf Grund der Grenzstrukturen I bzw. II erklären, dass II gegenüber I energetisch

¹⁴⁾ D. H. MCDANIEL & H. C. BROWN, J. org. Chemistry 23, 420 (1957).

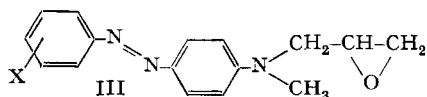
¹⁵⁾ H. H. JAFFÉ, Chem. Reviews 53, 191 (1953).

bevorzugt ist. I erinnert an die Struktur von Diazoalkanen und Aziden, in denen die Atome C–N–N bzw. N–N–N linear angeordnet sind, während in unsern *trans*-Azobenzolderivaten vermutlich an beiden Azo-Stickstoffatomen Winkel von ca. 124° vorliegen. Die Molekelgeometrie bewirkt deshalb, dass I energetisch kaum eine nennenswerte Rolle spielt.



Diese Mesomerieüberlegungen decken sich deshalb mit dem Resultat der Korrelation zwischen $\log K'_{Az}$ und σ bzw. $\log K'_{Am}$ und σ^- . Ein –M-Substituent in 4-Stellung hat keine zusätzliche mesomere Wirkung auf den β -Azostickstoff, wohl aber auf die Dimethylaminogruppe in 4-Stellung. Deshalb ist die Basizität des Amino-, nicht aber des Azo-Stickstoffs erniedrigt.

Zum Schluss möchten wir noch darauf hinweisen, dass die in diesen zwei Arbeiten über DAB-Derivate aufgezeigten Assoziationsphänomene keinesfalls spezifisch für diese Verbindungsgruppe sind. Analoge Erscheinungen haben wir auch bei Phenylazo-naphtolsulfonsäuren beobachtet¹⁶⁾. Abweichungen in $\sigma\rho$ -Beziehungen, die sich an verschiedenen Orten in der Literatur befinden, die aber dort nicht mit Assoziationsphänomenen erklärt wurden, glauben wir mindestens zum Teil auf die gleiche Ursache zurückführen zu dürfen: Aus dem Gebiete der Azoverbindungen nennen wir die Basizitäten und die Absorptionsbanden im sichtbaren und ultravioletten Spektralbereich der substituierten Phenylazoazulene, welche GERSON & HEILBRONNER¹⁷⁾ untersuchten, sowie die kinetischen Messungen der Epoxidaufspaltung durch Jodid-Ionen bei Azoverbindungen des Typs III von LIENHARD¹⁸⁾. Dort zeigte es sich, dass entgegen der Erwartung das *p*-Nitro-Derivat langsamer reagierte als das *m*-Isomere.



Abweichungen von –M-substituierten Derivaten sind auch bei Benzalanilin-Verbindungen beobachtet worden: Bei *o*-Hydroxybenzalanilinen (IV) haben BAKER & SHULGIN¹⁹⁾ eine gute Relation zwischen der Verschiebung der OH-Bande im infraroten Spektralbereich mit den σ -Werten festgestellt, wobei aber wiederum die *p*-Nitrogruppe stark abweicht. WEINSTEIN & MCININCH²⁰⁾ haben die Basizität substituierter Benzalaniline bestimmt, indem sie das Additions-gleichgewicht (4) mit *p*-Nitrophenol massen. Es zeigte sich, dass bei den X- wie auch bei den Y-Derivaten eine gute Korrelation zu σ vorhanden ist, dass aber die Verbindung (Y = NO₂, H = X) wesentlich weniger basisch ist, als auf Grund der HAMMETT-Beziehung zu

¹⁶⁾ O. A. STAMM, Diss., Universität Basel 1957; A. N. ROSEIRA, O. A. STAMM, A. ZENHÄUSERN & HCH. ZOLLINGER, *Chimia* 73, 366 (1959).

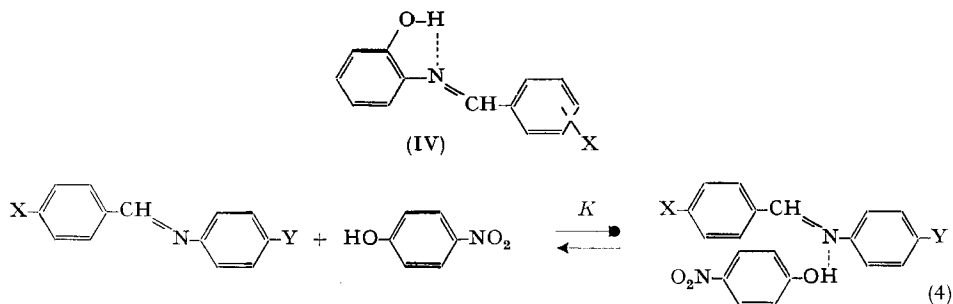
¹⁷⁾ F. GERSON & E. HEILBRONNER, *Helv.* 41, 1444, 1463, 1482 (1958); 42, 1877 (1959).

¹⁸⁾ P. LIENHARD, Dissertation, ETH Zürich 1961.

¹⁹⁾ A. W. BAKER & A. T. SHULGIN, *J. Amer. chem. Soc.* 81, 1523 (1959).

²⁰⁾ J. WEINSTEIN & E. MCININCH, *J. Amer. chem. Soc.* 82, 6064 (1960).

erwarten wäre. Die isomere Nitroverbindung ($X = \text{NO}_2$, $Y = \text{H}$) hingegen hat eine Gleichgewichtskonstante, die dem normalen σ -Wert entspricht.



Wir möchten davon absehen, diese Abweichungen in dem Sinne zu interpretieren, dass wir Schlüsse über die Möglichkeit mesomerer Wechselwirkungen über die Azomethingruppe ($-\text{CH}=\text{N}-$) hinweg ziehen. Obschon gewisse Korrelationen zwischen den X- bzw. Y-substituierten Benzalanilinen von WEINSTEIN & MCININCH und unsern Ammonium- bzw. Azonium-Säuren von DAB-Derivaten bestehen, wären dazu eingehendere experimentelle Daten über die Temperatur- und Konzentrationsabhängigkeit der Gleichgewichte (4) nötig.

Aus diesen Gründen lassen wir auch bei allen diesen wie auch bei unsern Verbindungen die Frage offen, ob neben Assoziationsphänomenen noch andere Ursachen für das abweichende Verhalten bestimmter Substitutionsprodukte verantwortlich sind.

Immerhin ergibt sich unseres Erachtens als wesentlichstes Resultat allgemeiner Bedeutung dieser Arbeit, dass grundsätzlich bei allen planar gebauten grösseren Molekeln Schlüsse, die aus physikalisch-chemischen Daten (Spektren, Gleichgewichtskonstanten usw.) gezogen werden, mit Vorsicht zu bewerten sind, solange nicht geprüft worden ist, ob Assoziationsgleichgewichte diesen Daten überlagert sind.

Teile dieser Arbeit wurden in verdankenswerter Weise durch die STIFTUNG FÜR STIPENDIEN AUF DEM GEBIETE DER CHEMIE unterstützt.

SUMMARY

1. The equilibrium between the two tautomeric conjugate acids of 4-dimethylamino-azobenzene derivatives is a function of the concentration and the ionic strength of the solution.

2. The individual acidity constants of these two tautomeric conjugate acids have been correlated with the HAMMETT σ_Q -relationship.

3. It can be shown that the ammonium form of the first conjugate acid of 4-dimethylamino-azobenzene derivatives is more aggregated than the azonium form.

4. The σ_Q -relationships demonstrate that enhanced mesomeric interaction occurs between a $-M$ substituent in the 4'-position and the 4-dimethylamino group, but not with the lone pair of electrons on the β -azo nitrogen atom.

Technisch-chemisches Laboratorium,
Eidg. Technische Hochschule, Zürich