

Wir danken den Herren Dr. H. HÜRZELER, Physiklabor der CIBA-AKTIENGESELLSCHAFT, Basel, und Dr. G. SPITELLER, Organ.-Chemisches Institut der Universität Wien, auch hier bestens für die Aufnahmen und Interpretationen der Massenspektren (Fig. 1, 2, 6 und 8) sowie für Diskussionen und Korrekturvorschläge.

Forschungsinstitut MANFRED v. ARDENNE, Dresden-Weisser Hirsch
Institut für Organische Chemie der Universität Basel

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] K. BIEMANN, *Mass Spectrometry* (McGraw-Hill Book Co., Inc., New York 1962).
- [2] H. BUDZIKIEWICZ, C. DJERASSI & D. H. WILLIAMS, *Interpretation of Mass Spectra of Organic Compounds* (Holden-Day Inc., San Francisco 1964).
- [3] G. SPITELLER *Z. analyt. Chem.* **197**, 1 (1963).
- [4] M. HARTMANN & E. SCHLITTLER, *Helv.* **23**, 548 (1940).
- [5] W. A. JACOBS & A. HOFFMANN, *J. biol. Chemistry* **67**, 609 (1926).
- [6] W. NAGATA, CH. TAMM & T. REICHSTEIN, *Helv.* **40**, 41 (1957).
- [7] K. A. JAEGGI, EK. WEISS & T. REICHSTEIN, *Helv.* **46**, 694 (1963); frühere Lit. daselbst.
- [8] E. ABISCH, CH. TAMM & T. REICHSTEIN, *Helv.* **42**, 1014 (1959).
- [9] A. LARDON, W. KLYNE & T. REICHSTEIN, spätere Mitteilung.
- [10] G. SPITELLER, C. BRUNNÉ, K. HEYNS & H. F. GRÜTZMACHER, *Z. Naturforsch.* **17b**, 856 (1962); G. SPITELLER & M. SPITELLER-FRIEDMANN *Mh. Chem.* **93**, 795 (1962); **94**, 742 (1963).
- [11] J. F. LYNCH, J. M. WILSON, H. BUDZIKIEWICZ & C. DJERASSI, *Experientia* **19**, 211 (1963).
- [12] M. v. ARDENNE, Tabellen zur *Angew. Physik* Bd. I, S. 606, 611, 725 (VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1962); M. v. ARDENNE, K. STEINFELDER, R. TÜMMLER & K. SCHREIBER, *Molekül-Massenspektrographie von Naturstoffen*, *Experientia* **19**, 178 (1963), und weitere Lit. daselbst.

113. Assoziationserscheinungen bei Azofarbstoffen

von B. Miličević und G. Eigenmann

(2. IV. 64)

1. Einleitung. - Wie neuerdings MUKERJEE & GHOSH [1]¹⁾ hervorgehoben haben, ist der Grund für die Assoziation wässriger Farbstofflösungen in dem von FRANK & EVANS [2] postulierten Entropie-Effekt zu suchen; demnach werden auch die Aktivitätskoeffizienten ionogener Farbstoffe von der Assoziation bzw. von der Wechselwirkung zwischen den hydrophoben Teilen der Farbstoffmolekeln und Wasser beeinflusst. Über die Aktivitätskoeffizienten der Farbstoffe können nur wenige Daten [3] gefunden werden. Über die Anteile des Aktivitätskoeffizienten, die dem Elektrolytcharakter einerseits und andererseits der erwähnten Wechselwirkung des Wassers mit dem hydrophoben Teil der Farbstoffmolekel zugeschrieben werden sollen, ist unseres Wissens bis zur Zeit nichts Näheres bekannt.

Für die beiden isomeren Farbstoffe Orange-II (Sulfanilsäure → 2-Naphtol) und Orange-8 (Anilin → 2-Naphtol-8-sulfonsäure) kann anhand anderer Untersuchungen [4] angenommen werden, dass sie sich wesentlich in ihren Assoziationseigenschaften unterscheiden. Nach orientierenden Messungen der äquivalenten Leitfähigkeit und

¹⁾ Die Zahlen in eckigen Klammern verweisen auf das Literaturverzeichnis, S. 1047.

der Viskosität wurden daher die osmometrisch und potentiometrisch bestimmten Aktivitätskoeffizienten auch mit dem spektroskopisch bestimmten Assoziationsgleichgewicht verglichen und in bezug auf die die Aktivitätskoeffizienten beeinflussenden Faktoren ausgewertet.

2. Experimentelles. - *2.1 Substanzen.* Die beiden Farbstoffe²⁾ (als Na-Salze) wurden nach der Acetat-Methode [5] und durch mehrfaches Umkristallisieren gereinigt (Analysenresultate s. Tabelle I). - Als *Eichsubstanz* für die Aktivitätsmessungen wurde Natriumchlorid krist. zur Analyse MERCK verwendet. - Das *Wasser* war bidestilliert aus Quarz. Spezifische Leitfähigkeit $0,7-0,9 \times 10^{-6}$ Siemens/cm bei 20°.

Tabelle I. *Analysenresultate*

Farbstoff	C%	H%	N%	gesam. Cl%	Ti-Titer %	Hyg.*)
Orange-II	54,83	3,47	8,05	<0,3	101,0	30
Orange-8	54,10	3,39	8,07	<0,3	-	30
Berechnet	54,86	3,17	8,00	-	-	-

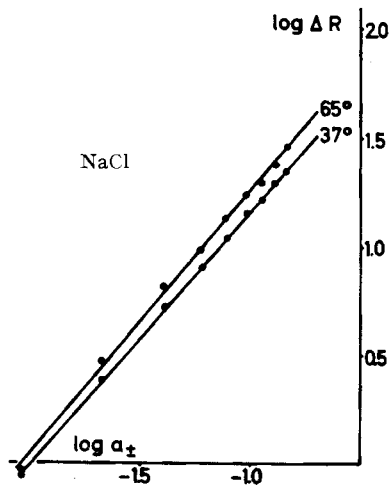
*) Hygroskopizität in γ /Min. pro 3-5 mg Substanz.

2.2 Methoden. - *Elektrische Leitfähigkeit:* PHILIPS Leitfähigkeits-Messbrücke PR 9500. Temp.: $t = 20,00^\circ \pm 0,05^\circ$.

Viskosität: Kapillarviskosimeter nach OSTWALD. $t = 20,00 \pm 0,05^\circ$.

Spektren: General Electric Recording-Spektrophotometer (HARDY). $t \sim 20^\circ$. Schichtdicken von 5,0 bis 0,0063 cm.

Farbstoffaktivität: MECHROLAB Vapor Pressure Thermistor-Osmometer Mod. 301A [6], geeicht in mittleren molaren Aktivitäten mittels NaCl-Lösungen für 37° und 65°. Ablesezeit: 2 Min. nach Tropfenaufhängung (vgl. Fig. 1).

Fig. 1. *Eichgeraden für den Thermistor-Osmometer*

Aktivität mittels Na-Elektrode: BECKMAN 39278 Sodium Ion Glass Electrode [7] mit gesättigter KCl-Kalomel-Elektrode. Das Potential wurde mit dem Radiometer Titrator TTT 1 mit Scale Expander-Zusatz gemessen und mittels eines VARICORD-Potentiographen registriert. Als Wert der EMK wurde der sich nach ca. 5-10 Min. einstellende Wert genommen. Die Messungen der Farb-

²⁾ Hergestellt und gereinigt von Dr. H. STRAUSS.

stofflösungen wurden sofort mit Kochsalzlösungen ähnlicher Aktivität verglichen; aus der Potentialdifferenz wurde die Ionen-Aktivität der Farbstofflösungen berechnet.

2.3 Daten der mittleren molaren Aktivitäten für NaCl-Lösungen. Für 25° wurden die Werte der Aktivitätskoeffizienten aus Tabellen [8] [9] entnommen, bzw. durch graphische Interpolation gewonnen. – Die Werte für 37° und 65° wurden im Gebiet von 0,10 bis 0,01M nach der Formel von GORDON [9] [10] berechnet. Für die Konzentration von 0,2M wurde die Formel von ROBINSON & HARNED [9] [11] angewendet, und die übrigen benötigten Werte wurden graphisch interpoliert.

3. Theoretische Voraussetzungen. – 3.1 *Mittlere molare Aktivität als Funktion der Assoziationszahl.* Wegen des relativ hohen Molekulargewichts haben gewichtsmässig ziemlich konzentrierte Farbstofflösungen niedrige Molaritätswerte. Demnach fallen solche Lösungen in das Gebiet, in dem die DEBYE-HÜCKELSche Approximation für den mittleren molaren Aktivitätskoeffizient noch gültig ist. Ausgehend von dieser Feststellung soll angenommen werden, dass der mittlere molare Aktivitätskoeffizient eines ionogenen Farbstoffs in wässriger Lösung durch Gleichung (1) gegeben ist.

$$-\log \gamma_{\pm} = A/z^+ z^- \sqrt{J} \quad (1)$$

Dabei bedeuten: γ_{\pm} den mittleren molaren Aktivitätskoeffizienten, z^+ und z^- die Valenz der Ionen, A eine für Wasser nur von der Temperatur abhängige Konstante und J die Ionenstärke der Lösung.

Für J gilt bekanntlich

$$J = \frac{1}{2} \sum m_j z_j^2, \quad (2)$$

wenn mit m_j die Molarität des j -ten Ions in der Lösung bezeichnet ist. Für die mittlere molare Aktivität a_{\pm} ist weiter

$$a_{\pm} = \gamma_{\pm} m_{\pm} \quad (3)$$

zu setzen, wobei die mittlere Molarität m_{\pm} der gelösten Ionen mit

$$m_{\pm} = m \sqrt[\nu]{\nu^+ \nu^-} \quad (4)$$

gegeben ist. Dabei ist mit m die Molarität und mit $\nu = \nu^+ + \nu^-$ die gesamte Anzahl von Ionen, in die sich die Farbstoffmolekel spaltet, bezeichnet worden.

Für einen 1:1-Elektrolyten folgt demnach:

$$\log a_{\pm} = \log m - A \sqrt{m}, \quad (5)$$

da die Beziehungen $z^+ = z^- = 1$, $J = m$ und $m_{\pm} = m$ gelten.

Im Falle, dass sich bei einem Farbstoff, z. B. mit einer Sulfogruppe, alle Farbstoff-Anionen zu n -Meren assoziieren, kann modellmässig dieses System als eine 1: n -Elektrolytlösung betrachtet werden. Dabei bleibt die Gegenion-Molarität $m_+ = m$ dieselbe, also wie wenn keine Assoziation stattgefunden hätte. Für m_{\pm} , z^- und ν^- muss jedoch

$$m_{\pm} = m/n, \quad z^- = n \quad \text{und} \quad \nu = 1/n$$

eingesetzt werden. Es folgt nun

$$m_{\pm} = m \left(\frac{1}{n}\right)^{1/n+1}$$

und

$$J = \frac{1}{2} m (1 + n),$$

bzw. schliesslich für einen auf die erwähnte Weise assoziierten Farbstoff:

$$\log a_{\pm} = \log m - \frac{1}{n+1} \log n - An \sqrt{\frac{m(1+n)}{2}}. \quad (6)$$

3.2 *Assoziationszahl und Spektren.* Es wird vorausgesetzt, dass beim Vorhandensein eines Assoziationsgleichgewichtes der Art



welches durch das Massenwirkungsgesetz

$$K_{1,n} = [F_n]/[F]^n \quad (8)$$

beschrieben werden kann, die Spektren solcher Lösungen bei verschiedener Konzentration charakteristische Veränderungen erleiden [12], ferner, dass *hypothetische* Lösungen des Monomeren sowie des Assoziates in verschiedener Konzentration dem LAMBERT-BEERSchen Gesetz gehorchen. In diesem Gebiet soll dabei der gemessene Extinktionsmodul bei gegebener Wellenlänge:

$$M = \epsilon/d = \epsilon_1 [F] + \epsilon_n [F_n] \quad (9)$$

linear von der Summe der Produkte der molaren dekadischen Koeffizienten ϵ_j und der entsprechenden Konzentration abhängen. (ϵ = Extinktion, d = Schichtdicke, ϵ_1 = Molarer Extinktionskoeffizient des Monomeren, ϵ_n = Molarer Extinktionskoeffizient des n -meren).

Mit der Bezugnahme auf

$$n [F_n] + [F] = m \quad (10)$$

folgt nun die lineare Beziehung

$$\log (m \epsilon_1 - M) = n \log (n M - \epsilon_n m) - C, \quad (11)$$

wobei

$$C = (n - 1) \log (n \epsilon_1 - \epsilon_n) - \log k$$

bedeutet.

4. Experimentelle Ergebnisse. - 4.1 *Elektrische Leitfähigkeit.* In Fig. 2 ist die äquivalente Leitfähigkeit der wässrigen Lösungen der beiden Farbstoffe gegeben. Daraus ist zu entnehmen, dass die reinen Farbstoffe kein von gewöhnlichen Salzen besonders unterschiedliches Verhalten zeigen. Der extrapolierte Wert von $\lambda^0 = 84$ für Orange-II entspricht gut dem in der Literatur [13] zitierten Wert von 82. Der offensichtliche, signifikante Unterschied in der äquivalenten Leitfähigkeit der beiden Farbstoffe ist nicht ohne weiteres erklärbar.

Bei einem nur durch *eine* Umkristallisation gereinigten Orange-II (Titan-Titer 90,8%) ist jedoch der Verlauf der Leitfähigkeitskurve vollkommen analog solchen von ionogenen Tensiden [14]. Das deckt sich gut mit den Befunden aus den Lichtstreuungsmessungen an Orange-II [13] [15], durch welche festzustellen war, dass das Orange-II in Anwesenheit von Salz (die wesentliche Verunreinigung des untersuchten Farbstoffs) relativ stark assoziiert ist.

4.2 *Viskosität.* Die für Elektrolyte gültige lineare Beziehung [16]:

$$(\eta/\eta_0 - 1)/\sqrt{m} = B + C\sqrt{m} \quad (12)$$

wird auch von den beiden untersuchten Farbstoffen erfüllt (Fig. 3). Der Wert der Konstante B entspricht bei Orange-8 dem aus der Theorie [17] berechneten und bei den 1:1-Elektrolyten experimentell gefundenen [9] Wert ziemlich gut. Beim Orange-II deutet jedoch der hohe Wert von $B = 0,05$ auf einen 1: n -Elektrolyten hin [9].

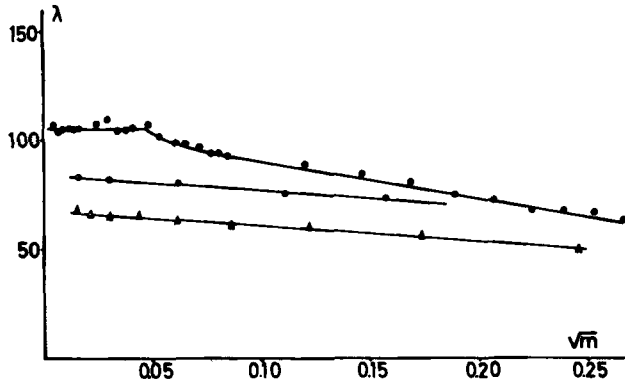


Fig. 2. Äquivalente Leitfähigkeit von Orange-II (●) und Orange 8 (▲)
Oberste Kurve: Orange-II verunreinigt mit NaCl.

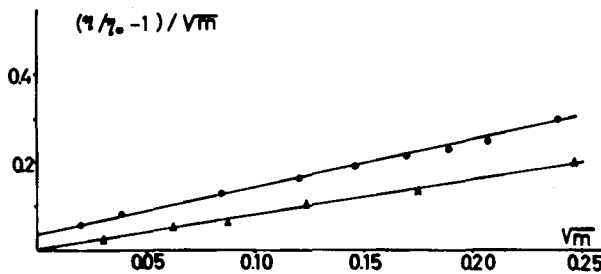


Fig. 3. Viskositätskurven von Orange-II (●) und Orange-8 (▲)

4.3 Farbstoffaktivität («osmotisch»). Die mittels des Dampfdruck-«Osmometers» bestimmten mittleren molaren Aktivitäten der beiden Farbstoffe (Fig. 4 und 5) unterscheiden sich merklich voneinander. Die funktionelle Abhängigkeit der mittleren molaren Aktivität von der Molarität (Formel 5) entspricht beim Orange-8 einem DEBYE-HÜCKELschen 1:1-Elektrolyten – sowohl bei 37° als auch bei 65° – sehr gut. Nur bei der niedrigeren Temperatur und Konzentration in der Nähe der Sättigungsgrenze ist eine leichte Tendenz zur Abweichung bemerkbar, und zwar in der entgegengesetzten Richtung als z. B. beim NaCl in demselben Molaritätsgebiet.

Die Werte für Orange-II bei 37° und Konzentrationen über 10⁻² Mol/l (3,5 g/l) fallen jedoch auf die theoretische Kurve für ein zu Dimeren assoziiertes Anion (Formel 6), um sich unterhalb dieser Konzentration oder bei Erhöhung der Temperatur (65°) der Kurve eines 1:1-Elektrolyten zu nähern.

4.4 Natriumaktivität (elektrometrisch). In einer neuerdings erschienenen Arbeit [18] ist die natrium-empfindliche Glaselektrode zum Studium von ionogenen Tensiden verwendet worden, wobei mit ihr auch CMC-Werte bestimmt worden sind. Es erscheint demnach als sinnvoll, die pNa-Werte der wässrigen Lösungen der beiden hier untersuchten Farbstoffe zu vergleichen. In Fig. 6 sind die entsprechenden Messresultate gegeben. Wie sofort festzustellen ist, unterscheiden sich die EMK-Werte von Orange-8 und NaCl gleicher Molarität kaum, und sie sind mit guter Näherung durch Formel (5) gegeben. Das Orange-II zeigt dagegen bei den EMK-Messungen ein den

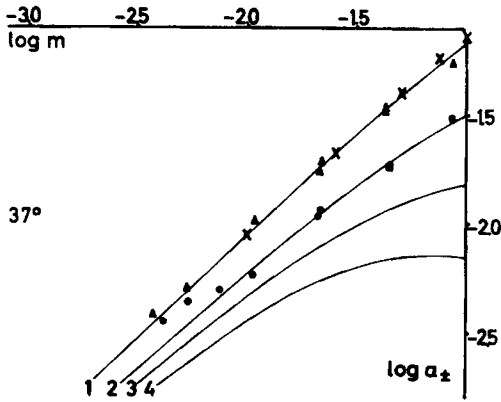


Fig. 4. «Osmotisch» bestimmte mittlere molare Aktivitäten von Orange-II (●) und Orange-8 (▲) bei 37°
Werte für NaCl (×)
Ausgezogene Kurven berechnet nach Formel (6) für monomere, dimere, trimere und tetramere Anionen

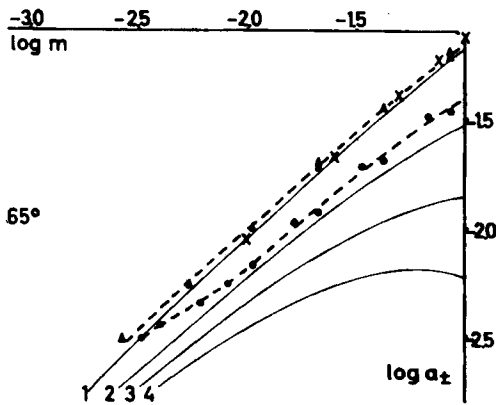


Fig. 5. «Osmotisch» bestimmte mittlere molare Aktivitäten von Orange-II (●) und Orange-8 (▲) bei 65°
Ausgezogene Kurven berechnet nach Formel (6)

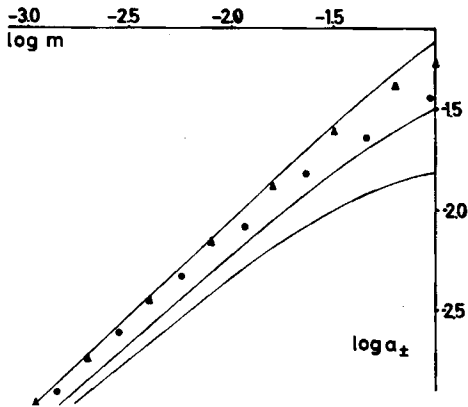


Fig. 6. Elektrometrisch bestimmte mittlere molare Aktivitäten von Orange-II (●) und Orange-8 (▲) bei 25°
Ausgezogene Kurven berechnet nach Formel (6)

osmometrisch gefundenen Resultaten (Fig. 4 und 5) entsprechendes Verhalten, indem die gemessenen Werte signifikant von denen für ein Monomeres abweichen. Eine quantitative Übereinstimmung zwischen diesen elektrometrischen und den «osmotischen» Messungen konnte beim Orange-II allerdings nicht erzielt werden. Als Ursache

dafür können mehrere Gründe vermutet werden, wobei die zur Zeit noch mangelnden Kenntnisse über die Eigenschaften der Na-Glaselektroden jedoch eine exakte Interpretation erschweren.

4.5 Spektren. In Fig. 7 ist der scheinbare molare Extinktionskoeffizient $E = M/m$ der beiden Farbstoffe als Funktion des Logarithmus der Konzentration aufgetragen. Dabei ist wiederum ein starker Unterschied zwischen Orange-8 und Orange-II deutlich bemerkbar. Beim Orange-8 ist die Variation des Extinktionskoeffizienten mit der Konzentration relativ klein, was entsprechend den Aktivitätsmessungen auf das Bestehen nur der monomeren Form deutet. Beim Orange-II sind dagegen sehr ausgeprägt zwei Grenzwerte zu finden. Wenn nach Formel (11) unter der Verwendung der Annahme $n = 2$ die experimentellen Punkte für Orange-II aufgezeichnet werden, erhält man eine Gerade mit der Neigung $n = 1,90$; d. h. durch die Messungen wird der angenommene Wert für die Assoziationszahl n bestätigt und die Annahme $n = 2$ gerechtfertigt. Aus diesem Ergebnis folgt weiter als Dimerisationskonstante $\log K = 3,12 \pm 0,02$. Wie aus Fig. 7 zu entnehmen ist, beginnt unterhalb der Konzentration von 10^{-2} Mol/l beim Orange-II, übereinstimmend mit den Aktivitätsmessungen, eine deutliche Dissoziation des Dimeren.

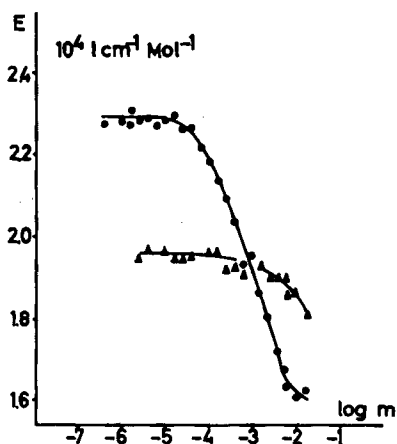


Fig. 7. Scheinbarer Extinktionskoeffizient von Orange-II (510 nm) ● und Orange-8 (484 nm) ▲ als Funktion der Molarität

5. Diskussion. - Der bei der äquivalenten Leitfähigkeit und Viskosität bemerkte Unterschied zwischen den beiden Farbstoffen Orange-8 und Orange-II kann mittels der relativ gut übereinstimmenden Schlussfolgerungen aus den Aktivitätsmessungen und Spektren in dem Sinne gedeutet werden, dass der erste Farbstoff bis zur Löslichkeitsgrenze als Monomeres und der zweite Farbstoff bei Konzentrationen über ca. 10^{-2} M hauptsächlich als Dimeres in der wässrigen Lösung vorliegt. Mit der Temperaturerhöhung und Konzentrationsverminderung verschiebt sich beim Dimeren das Assoziationsgleichgewicht erwartungsgemäss zur Seite des Monomeren.

Bezüglich der Aktivitätskoeffizienten verhält sich Orange-8 wie ein starker DEBYE-HÜCKELSCHE 1:1-Elektrolyt. Erst bei sehr hohen Konzentrationen (ca. 30 g/l) in der Nähe der Sättigungsgrenze sind Abweichungen von der theoretischen Formel (5) festzustellen, was in den Spektren als eine beginnende Assoziation sehr deutlich bemerkbar ist.

Bei niedrigeren Temperaturen und oberhalb der Konzentration von $10^{-2}M$ verhält sich dagegen das Orange-II als ein starker 1:2-Elektrolyt im Sinne der DEBYE-HÜCKELSCHE Approximation, d. h. wenn die Dimerisation im Ausdruck für die mittlere molare Aktivität berücksichtigt wird. Der aus den Spektren gewonnene, ziemlich hohe Wert der Dimerisationskonstante erlaubt es, unter den erwähnten Bedingungen das im Gleichgewicht vorhandene Monomere praktisch zu vernachlässigen.

Schliesslich soll noch betont werden, dass die sonst übliche Praxis der Vernachlässigung der Aktivitätskoeffizienten von Farbstoffen in wässrigen Lösungen [19] vermieden werden sollte. Unter Bezugnahme auf die Beziehung zwischen Elektrolytaktivität « a » und der mittleren molaren Aktivität

$$a = a_{\pm}^{\nu} \quad (13)$$

sind in Tabelle II Werte der Aktivität für Monomere «M» und Dimere «D», berechnet nach (5), (6) und (13), gegeben. Wie aus diesem Beispiel, welches dem Sachverhalt bei den beiden Farbstoffen Orange-8 und Orange-II vollkommen entspricht, zu sehen ist, unterscheiden sich die Aktivitäten beider Farbstoffe sowohl untereinander wie auch vom Wert m^2 (bis zurzeit übliche Approximation). Demnach darf, unabhängig davon, ob der Farbstoff assoziiert oder monomer ist, der Aktivitätskoeffizient nicht vernachlässigt werden. Bei der Interpretation von Färbeisothermen kann eine solche Vernachlässigung von Aktivitätskoeffizienten vermutlich zu weitgehenden Missverständnissen führen.

Tabelle II. Berechnete Aktivitäten für Monomere «M» und Dimere «D»

m	$(a_{\pm})_M$	$(a_{\pm})_D$	$m^2 \cdot 10^4$	$a_M \cdot 10^4$	$a_D \cdot 10^4$	a_D/a_M
0,010	0,0089	0,0059	1,00	0,787	4,57	5,81
0,015	0,0101	0,0083	2,25	1,68	7,62	4,53
0,020	0,0167	0,0105	4,00	2,86	10,8	3,78
0,025	0,0200	0,0125	6,25	4,29	14,1	3,29
0,030	0,0244	0,0144	9,00	5,95	17,2	2,90
0,040	0,0315	0,0177	16,00	9,91	23,6	2,38
0,060	0,0448	0,0233	36,00	20,0	35,6	1,77
0,080	0,0570	0,0278	64,00	32,5	46,4	1,43
0,100	0,0686	0,0316	100,00	47,0	56,1	1,19

SUMMARY

Aqueous solutions of the two dyestuffs orange-8 and orange-II have been investigated by means of osmometry, spectroscopy, viscometry and response to a sodium ion specific electrode. The results indicate that orange-8 solutions contain mainly monomeric anions of the dye, even in concentrations near the limit of solubility, while solutions of orange-II in concentrations above about 10^{-2} mole/liter contain mainly dimeric anions. The behaviour of orange-8 can best be described as that of a typical strong 1:1 electrolyte.

A discussion of these results in the interpretation of dyeing isotherms is included.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] P. MUKERJEE & A. K. GHOSH, *J. physic. Chemistry* **67**, 193 (1963).
 [2] H. S. FRANK & M. W. EVANS, *J. chem. Physics* **73**, 507 (1945); vgl. auch G. NÉMETHY & H. A. SCHERAGA, *ibid.* **36**, 3382, 3401 (1962).
 [3] A. B. MEGGY, *Discuss. Faraday Soc.* **16**, 149 (1954); vgl. auch G. A. GILBERT, *ibid.* **16**, 234 (1954).
 [4] H. ZOLLINGER, G. BACK, B. MILIĆEVIĆ & A. ROSEIRA, *Melliand Textilber.* **42**, 73 (1961).
 [5] C. ROBINSON & H. A. T. MILLS, *Proc. Roy. Soc. A* **131**, 576, 597 (1931).
 [6] D. E. BURGE, *J. physic. Chemistry* **67**, 2590 (1963); R. PASTERNAK, P. BRADY & H. EHRMANTRAUT, 13th Chem. Engineering Congress, Frankfurt am Main, Juni 1961.
 [7] J. E. LEONARD, 5th Instrumental Methods of Analysis Symposium, Houston, Texas, May 1959.
 [8] R. A. ROBINSON & R. H. STOKES, *Electrolyte Solutions*, Butterworths Sci. Publ., London 1959.
 [9] H. S. HARNED & B. B. OWEN, *The Physical Chemistry of Electrolytic Solutions*, Reinhold Publ. Corp., New York 1958.
 [10] G. J. JANZ & A. R. GORDON, *J. Amer. chem. Soc.* **65**, 218 (1943); R. W. ALLGOOD & A. R. GORDON, *J. chem. Physics* **10**, 124 (1942).
 [11] R. A. ROBINSON & H. S. HARNED, *Chem. Reviews* **28**, 419 (1941).
 [12] Vgl. z. B. T. FÖRSTER, *Pure & appl. Chemistry* **4**, 121 (1962).
 [13] H. P. FRANK, *J. Colloid Sci.* **12**, 480 (1957).
 [14] Vgl. z. B. J. STAUFF, *Kolloidchemie*, Springer-Verlag, Berlin, Göttingen, Heidelberg 1960.
 [15] P. ALEXANDER & K. A. STACEY, *Proc. Roy. Soc. A* **272**, 274 (1952).
 [16] G. JONES & S. K. TALLEY, *J. Amer. chem. Soc.* **55**, 624 (1933); W. E. JOY & J. H. WOLFENDEN, *Proc. Roy. Soc. A* **134**, 413 (1931).
 [17] H. FALKENHAGEN & E. L. VERNON, *Physik. Z.* **33**, 140 (1932); H. FALKENHAGEN & M. DOLE, *ibid.* **30**, 611 (1929); *Z. physik. Chem. B* **6**, 159 (1929).
 [18] L. SHEDLOVSKY, C. W. JAKOB & M. B. EPSTEIN, *J. physic. Chemistry* **67**, 2075 (1963).
 [19] T. VICKERSTAFF, *The Physical Chemistry of Dyeing*, Oliver and Boyd, London 1954.

114. Un nouveau type de réarrangement de SMILES: la transformation du N-*p*-nitrophénoxy-carbonyl-hydrazobenzène en N-*p*-nitrophényl-hydrazobenzène

par P. Baudet, M. Calin et E. Cherbuliez

(10 III 64)

Par aminolyse de la fonction ester *p*-nitrophénylique, le dérivé *p*-nitrophénoxy-carbonylé de l'hydrazobenzène, C₁₉H₁₅O₄N₃ (I), peut être transformé en semicarbazide [1]¹.

Mais lorsqu'on traite I à reflux avec du glycinate de sodium en milieu dioxanne-eau, ce n'est pas la semicarbazide attendue qu'on obtient, mais une triphénylhydrazine mononitrée, C₁₈H₁₅O₂N₃, formée avec perte de CO₂.

Les cristaux rouge foncé de cette hydrazine, très solubles dans les solvants organiques, présentent en solution alcoolique deux bandes d'absorption, à 240 mμ (ε = 16.330) et 385 mμ (ε = 16.487) (fig. 1); le spectre IR. (nujol) de ce produit est caractéristique d'une hydrazine trisubstituée (v. fig. 2). Sa formule correspond à celle du

¹) Les chiffres entre crochets renvoient à la bibliographie, p. 1052.