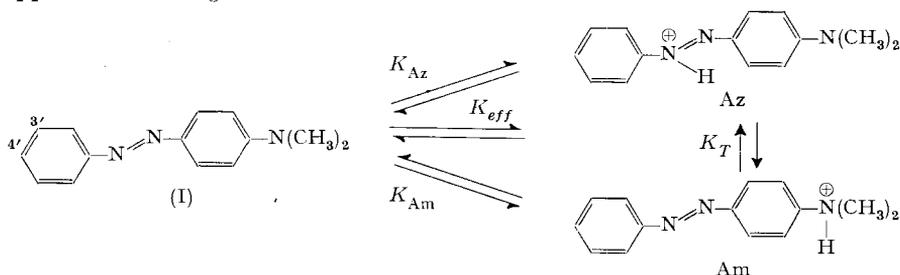


45. Assoziation bei Azoverbindungen III: Untersuchung von 4-Dimethylaminoazobenzol-Derivaten in Lösung und in der Gasphase¹⁾

von H. S. Green, F. Jones, M. Syz und Hch. Zollinger

(5. II. 65)

4-Dimethylaminoazobenzol (DAB) und seine Substitutionsprodukte sind aus verschiedenen Gründen seit langer Zeit intensiv untersucht worden. Dabei ist die Frage der Struktur und des Gleichgewichtes der verschiedenen tautomeren konjugaten Säuren von DAB-Derivaten nach den klassischen Untersuchungen von HANTZSCH [2] besonders seit Beginn der fünfziger Jahre speziell im Zentrum des Interesses gestanden²⁾. Viele dieser Untersuchungen basieren auf den spektroskopischen Messungen von SAWICKI [6] in einem Wasser/Alkoholgemisch 1:1 (Vol.) an gegen 100 DAB-Derivaten. Der eine von uns hat sich vor einigen Jahren zusammen mit ZENHÄUSERN [1] [7] mit der merkwürdigen Beobachtung von SAWICKI befasst, dass eine Nitro- oder Cyano-Gruppe in 4'-Stellung von DAB (I) auf das Säure-Basen-Gleichgewicht der Base mit dem Gemisch der konjugaten Säuren (Azonium- und Ammoniumsäure, Az bzw. Am) überraschenderweise weniger acidifizierend wirkt als die entsprechende Gruppe in 3'-Stellung.



Die molaren Extinktionskoeffizienten der langwelligen Banden der Base I (in geringem Ausmasse auch diejenigen der konjugaten Säuren Az und Am) erwiesen sich als konzentrationsabhängig, während die Wellenlänge des Absorptionsmaximums unverändert blieb.

ZENHÄUSERN & ZOLLINGER [1] [7] haben diese Beobachtungen durch das Vorliegen von *Molekelassoziationen* gedeutet: Assoziationsgleichgewichte sind den Säure-Basen-Gleichgewichten überlagert und täuschen so eine Verschiebung der Aciditäten der konjugaten Säuren vor. Bei den DAB-Verbindungen mit *-M*-Substituenten (NO₂, CN etc.) in 4'-Stellung kann die Assoziation durch die mesomeren Wechselwirkungen besser zur Auswirkung kommen als bei den übrigen Derivaten.

Inzwischen haben wir bei einer andern Reihe von Azoderivaten, den im Phenylkern substituierten 4-Phenylazo-1-naphthol-6-sulfosäuren die Assoziationsgleichge-

¹⁾ II. Teil: A. ZENHÄUSERN & HCH. ZOLLINGER [1].

²⁾ Vgl. Zusammenfassungen in [3] und [4] sowie die neuere Arbeit von ISAKS & JAFFÉ [5].

wichte gemessen und die Substituentenabhängigkeit untersucht [8]. Wir werden darüber später berichten.

Die Überprüfung der Assoziatbildung bei den DAB-Derivaten hat hingegen gezeigt, dass die Konzentrationsabhängigkeit der molaren Extinktionskoeffizienten der Basen nicht auf *gelöste* Assoziat, sondern auf die Bildung feinsten Suspensionen zurückzuführen ist. Diese Suspensionen sind nur im Mikroskop sichtbar, sie setzen sich erst nach Stunden oder Tagen ab. In der Tabelle 1 sind die scheinbaren molaren Extinktionskoeffizienten für Lösungen von 4'-Nitro-DAB verschiedener Konzentrationen nach verschiedenen Zeiten angegeben. Man erkennt deutlich, dass die Löslichkeitsgrenze bereits bei $9 \cdot 10^{-6} \text{ M}$ erreicht ist (Ionenstärke $I = 0$). Bei Salzzusatz liegt die Löslichkeitsgrenze (L) naturgemäss noch tiefer (z. B. bei $I = 1,0$ $L = 1 \cdot 10^{-6} \text{ M}$).

Tabelle 1. *Scheinbare molare Extinktionskoeffizienten von 4'-Nitro-DAB in 50-Vol.-proz. Äthanol*

Mol/l	$\epsilon \cdot 10^{-3}$ nach				
	2 Std.	1 Tag	3 Tagen	11 Tagen	90 Tagen
$3,0 \cdot 10^{-6}$	34,0	34,0	34,0	34,0	34,0
4,5	34,6	34,6	34,6	34,6	34,6
6,0	34,0	34,0	34,0	34,0	34,0
7,5	34,2	34,4	34,2	34,4	34,3
9,0	34,2	34,2	34,2	33,1	33,0
10,5	34,1	33,4	25,4	18,8	18,7
12,5	32,5	17,5	16,5	16,2	16,2
13,5	19,3	14,3	13,9	13,5	13,4
15,0	20,3	13,0	12,3	12,0	12,0
18,0	15,1	10,7	10,3	9,9	10,0

Bereits von SAWICKI [6] wie auch von JAFFÉ & Yeh [9] ist beobachtet worden, dass die Spektren von DAB-Derivaten in saurem wässrig-alkoholischem Medium, in denen das Säure-Basen-Gleichgewicht auf der Seite des Gemisches der einbasischen Säuren Az und Am liegen, von der Konzentration der Mineralsäure (meist HCl) des Mediums abhängig ist. Wie in [7] gezeigt wurde, handelt es sich dabei nicht um eine Wirkung der Wasserstoffionenkonzentration, sondern der Ionenstärke.

Wir haben auch diese Lösungen neu geprüft und festgestellt, dass es sich hier um echte Lösungen und keine Suspensionen handelt. Die Löslichkeit der beiden konjugierten Säuren liegt also über dem von uns untersuchten Konzentrationsbereich ($2 \cdot 10^{-3}$ bis $2 \cdot 10^{-6} \text{ M}$).

In Tabelle 2 sind die molaren Extinktionskoeffizienten der langwelligen Bande von 4'-Nitro-DAB in 50-Vol.-proz. Alkohol bei Wasserstoffionenkonzentrationen von 1, 2 und 5 Mol/l für den genannten Konzentrationsbereich zusammengestellt. Man erkennt daraus, dass ϵ mit abnehmender Konzentration stets kleiner wird; eine Verschiebung der Lage der Absorptionsbande findet nicht statt.

Dieser Befund wäre an sich mit einer Assoziatbildung vereinbar (dabei käme dem Assoziat ein grösserer molarer Extinktionskoeffizient zu als dem Monomeren). Diese Hypothese kann nicht ausgeschlossen werden, erscheint uns aber aus zwei Gründen nicht sicher begründet:

1) Die Veränderung von ϵ ist bei 60° nicht wesentlich von derjenigen bei 20° verschieden. Eine Temperaturerhöhung von 40° drängt im allgemeinen die Assoziatbildung stärker zurück als dies hier der Fall ist.

2) Der Gang von ϵ in 5 N HCl unterscheidet sich grundsätzlich von demjenigen in 2 N HCl: In der $2 \cdot 10^{-3}$ M Lösung ist ϵ bei hoher Säurekonzentration (5 N HCl) tiefer als in 2 N HCl, bei den verdünnten Lösungen ist es gerade umgekehrt. Bei Assoziatbildung würde man – bei Annahme höherer ϵ -Werte der Assoziate und der assoziationsfördernden Wirkung der hohen Ionenstärke – erwarten, dass ϵ in 5 N HCl stets höher wäre als bei gleich konzentrierten Lösungen in 2 N HCl.

Die Ursache der Konzentrations- und Ionenstärke-Abhängigkeit vom ϵ der konjugaten Säuren muss deshalb noch offen gelassen werden. Wir möchten noch darauf hinweisen, dass ISAKS & JAFFÉ [5] – allerdings ohne experimentelle Beweise – eine Protonierung der Solvathülle als Ursache in Betracht ziehen. Da nach unsern frühern Untersuchungen aber, wie erwähnt, nicht die Wasserstoffionenkonzentration, sondern die Ionenstärke für die Veränderung der Spektren wesentlich ist, erscheint uns diese Vermutung unwahrscheinlich.

Tabelle 2. *Molarer Extinktionskoeffizient von 4'-Nitro-DAB in sauren Lösungen*

Mol/l	EtOH:2 N HCl 1:1		EtOH:4 N HCl 1:1			EtOH:10 N HCl 1:1	
	λ_{max}	$\epsilon_{20^\circ} \cdot 10^{-3}$	λ_{max}	$\epsilon_{20^\circ} \cdot 10^{-3}$	$\epsilon_{60^\circ} \cdot 10^{-3}$	λ_{max}	$\epsilon_{20^\circ} \cdot 10^{-3}$
$2 \cdot 10^{-3}$		74,0		80,0	79,5		76,0
$2 \cdot 10^{-4}$		62,0		64,5	60,5		73,5
$4 \cdot 10^{-5}$	509	61,0	509	62,5	58,0	510	73,0
$2 \cdot 10^{-5}$		59,5		62,5	58,5		72,0
$4 \cdot 10^{-6}$		60,0		62,5	57,0		72,0
$2 \cdot 10^{-6}$		59,0		62,5	55,0		72,0

Auf Grund spektroskopischer Messungen an 4-Dimethylaminostilben-Derivaten [10] und verschiedenen 4- und 4'-substituierten Azomethinen [8] sind wir zum Schluss gekommen, dass auch diese, mit DAB sterisch und elektronisch vergleichbaren Verbindungsklassen im untersuchten Konzentrationsbereich nicht assoziiert sind.

Es schien deshalb von Interesse, den Zustand von DAB-Derivaten in der Gasphase zu messen. Zu diesem Zweck haben wir Dampfdruckmessungen an 3'- und 4'-Nitro-DAB, 4'-Nitro-4-amino-azobenzol sowie an 3'- und 4'-Nitro-3-methyl-DAB durchgeführt. Diese geben Aufschluss über das scheinbare Molekulargewicht, bzw. über den durchschnittlichen Assoziationsgrad.

Prinzipiell geht man so vor, dass Dampfdruckmessungen verglichen werden, die aus zwei voneinander unabhängigen Methoden resultieren. Die eine ist die Ausströmungsmethode nach KNUDSEN [11]. Gemessen wird die Ausströmungsgeschwindigkeit dm/dt durch eine Rohröffnung der Fläche a bei einer Temperatur T :

$$p = \frac{dm}{dt} \sqrt{\frac{2\pi RT}{M}} \cdot \frac{1}{a} \left(\frac{1}{1+3/8 L/r} \right) \quad (1)$$

Der Ausdruck in Klammern ist ein für das Rohr spezifischer Widerstandsfaktor, wobei L die Länge und r den Radius der kreisförmigen Öffnung darstellen. Wenn das Molekulargewicht M durch Assoziation scheinbar erhöht ist, ergibt sich ein verfälschter Dampfdruck p .

Die zweite Methode [12] geht von folgenden Voraussetzungen aus: p_α soll der scheinbare Druck eines Dampfes sein, welcher aus einem einfachen Ausströmungsrohr kommt und der Beziehung (2) gehorcht.

$$p_\alpha = K \cdot \frac{dm}{dt} \sqrt{\frac{T}{M_F}} \quad (2)$$

Dabei bedeutet dm/dt die Ausströmungsgeschwindigkeit bei der Temperatur T , M_F ist das Formelgewicht der Verbindung, K ist eine Apparaturkonstante, deren Grösse mit einer Eichsubstanz von bekanntem Dampfdruck p_1 gemäss (3) bestimmt wird. $(dt/dm)_1$, M_1 und T_1 sind die

$$K = \left(\frac{dt}{dm} \right)_1 \sqrt{\frac{M_1}{T_1}} \cdot p_1 \quad (3)$$

reziproke Ausströmungsgeschwindigkeit der Eichsubstanz, bzw. deren Molekulargewicht und die Messtemperatur.

Der tatsächliche Dampfdruck p_0 der zu messenden Verbindung beträgt

$$p_0 = \frac{dm}{dt} \sqrt{\frac{T}{\kappa M_F}} \cdot K \quad (4)$$

wobei κ den Assoziationsgrad bedeutet. Da κ unbekannt ist, kann p_0 nur durch eine Methode bestimmt werden, die die Kenntnis des Molekulargewichtes nicht voraussetzt. Dafür eignet sich die Torsionsmethode. Dabei wird der Torsionswinkel einer Quarzfaser, an der das mantelförmige Hantelgefäss aufgehängt ist, gemessen, wenn aus den beiden diametral angeordneten Öffnungen des Gefässes der Dampf ausströmt. Der Dampfdruck bei konstanter Temperatur ist dabei nur von der Drehkraft des ausströmenden Dampfes auf die Quarzfaser abhängig.

Aus den obigen Gleichungen ergibt sich:

$$p_a/p_0 = \sqrt{\kappa} \quad (5)$$

Das mittlere Molekulargewicht des Dampfes M_A beträgt deshalb:

$$M_A = \kappa M_F = M_F \cdot (p_a/p_0)^2 \quad (6)$$

Tabelle 3. *Assoziationsgrad von Azobenzolderivaten in der Gasphase*

Verbindung	Assoziationsgrad	Temperaturbereich	Smp. °C
4'-Nitro-4-amino-azobenzol	2,1	131–151°	217
4'-Nitro-DAB	1,9	139–155°	224
4'-Nitro-3-methyl-DAB	2,0	96–120°	125
3'-Nitro-DAB	4,7	119–137°	165
3'-Nitro-3-methyl-DAB	1,6	97–116°	74

Da der Temperaturbereich, in dem bei den verschiedenen Verbindungen die Messungen erfolgten, verschieden ist, lassen sich die einzelnen Azobenzolderivate nur beschränkt vergleichen. Es ergibt sich jedoch überall eine deutliche Assoziationstendenz. Die Verbindungen mit einer Methylgruppe in *o*-Stellung zum Dimethylaminosubstituenten haben – wenn man bei den 4'-Nitroderivaten die Verschiedenheit der Temperaturbereiche berücksichtigt – eine merklich geringere Assoziationstendenz. Dies ist offensichtlich sterisch begründet. Die zusätzliche mesomere Wechselwirkung in 4'-Nitro-DAB zwischen Nitro- und Dimethylamino-Gruppen scheint die Assoziation nicht stark zu begünstigen.

Experimentelles. – *Darstellung der DAB-Derivate und spektrophotometrische Messungen*³⁾: vgl. [1] [7] [8] und [13].

*Assoziationsmessungen in der Gasphase*⁴⁾: Die Bestimmung der Ausströmungsgeschwindigkeit nach einer modifizierten KNUDSEN-Methode ist bereits an anderer Stelle [14] beschrieben worden. Ausser diesen Messungen, für die eine McBAIN & BAKER-Quarzfeder zur Aufhängung des Aus-

³⁾ Ausgeführt im Technisch-chemischen Laboratorium, Eidg. Techn. Hochschule, Zürich.

⁴⁾ Ausgeführt im Department of Colour Chemistry and Dyeing, University of Leeds, England.

strömungsgefässes benützt wurde, verwendeten wir eine WHYTLAW-GRAY-Quarz-Mikrowaage [15] für Verbindungen mit sehr kleinen Ausströmungsgeschwindigkeiten. Bei allen Dampfdruckmessungen wurde das Ausströmungsgefäss in den untern Teil des Waagekastens gehängt. Der Waagekasten selbst befand sich in einem auf $0,1^\circ$ thermostatisierten Duralumin-Block. Während des Versuches wird der Druck innerhalb des Waagekastens auf maximal $5 \cdot 10^{-5}$ Torr gehalten. Die entwickelten Dämpfe werden durch einen mit flüssigem Stickstoff oder mit Aceton/Trockeneis gefüllten Kühlfinger entfernt.

Die Untersuchungen über Assoziationsphänomene in der Gasphase werden fortgesetzt und später in anderm Zusammenhang veröffentlicht. Dort werden auch Einzelheiten über die Torsionsmethode mitgeteilt werden.

SUMMARY

(1) Spectrophotometric measurements at widely different concentrations in neutral and acidic aqueous ethanol (50% vol.) show that derivatives of 4-dimethylaminoazobenzene are not associated under these conditions.

(2) Neutral solutions of 4'-nitro-4-dimethylaminoazobenzene and similar compounds tend to form suspensions which are visible only under the microscope and which precipitate only after days.

(3) The molar extinction coefficient of the longest wave length band of the conjugate acid of 4'-nitro-4-dimethylaminoazobenzene is a function of the concentration of the conjugate acid and of the ionic strength of the solvent. It is not probable that this dependence is caused by the formation of dimers or higher associates.

(4) In the gaseous phase, 4'-nitro-4-aminoazobenzene, 3'- and 4'-nitro-4-dimethylaminoazobenzene and 3'- and 4'-nitro-3-methyl-4-dimethylaminoazobenzene are associated. The tendency to associate is reduced by a 3-methyl group.

Department of Colour Chemistry and
Dyeing, The University, Leeds (England)
(H. S. G. & F. J.)

Technisch-chemisches Laboratorium
Eidg. Technische Hochschule, Zürich
(M. S. & H. Z.)

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] A. ZENHÄUSERN & HCH. ZOLLINGER, *Helv.* **45**, 1890 (1962).
- [2] A. HANTZSCH & F. HILSCHER, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **41**, 1171 (1908); A. HANTZSCH & A. BURAWOY, *ibid.* **63**, 1760 (1930).
- [3] HCH. ZOLLINGER, *Diazo and Azo Chemistry*, New York 1961, Kap. 13.2 und 13.3.
- [4] G. E. LEWIS, *Tetrahedron* **10**, 129 (1960).
- [5] M. ISAKS & H. H. JAFFÉ, *J. Amer. chem. Soc.* **86**, 2209 (1964).
- [6] E. SAWICKI & F. RAY, *J. org. Chemistry* **19**, 1686 (1954); E. SAWICKI & D. GERBER, *ibid.* **21**, 410 (1956); E. SAWICKI, *ibid.* **21**, 605 (1956); **22**, 365, 621, 915, 1084 (1957); **23**, 532 (1958).
- [7] A. ZENHÄUSERN & HCH. ZOLLINGER, *Helv.* **45**, 1882 (1962).
- [8] M. SYZ, *Diss. E. T. H.*, Zürich 1964.
- [9] H. H. JAFFÉ & S. J. YEH, *J. org. Chemistry* **22**, 1281 (1957).
- [10] M. SYZ & HCH. ZOLLINGER, *Helv.* **48** (1965), im Druck.
- [11] M. KNUDSEN, *Ann. Physik* **28**, 75 (1909).
- [12] K. NEUMANN & E. VÖLKER, *Z. physikal. Chem. A* **161**, 33 (1932).
- [13] A. ZENHÄUSERN, *Diss. Universität Basel* 1961.
- [14] R. S. BRADLEY, C. L. BIRD & F. JONES, *Trans. Farad. Soc.* **56**, 23 (1960).
- [15] R. S. BRADLEY & J. BIRKE, *Proc. Roy. Soc. A* **198**, 226 (1949).