

Komplexbildung von *trans*-Azobenzol und seinen Derivaten mit Akzeptorhalogeniden in Acetonitril

Von

V. Gutmann und A. Steininger

Aus dem Institut für Anorganische und Allgemeine Chemie der Technischen
Hochschule Wien

Mit 1 Abbildung

(Eingegangen am 16. April 1965)

Die Komplexbildung von SbCl_5 , SnCl_4 , TiCl_4 , BCl_3 , AlCl_3 , GaCl_3 , InCl_3 , BBr_3 , AlBr_3 , GaBr_3 und BF_3 mit *trans*-Azobenzol, *p*-Dimethylaminoazobenzol und *p*-Methoxyazobenzol wurde in Acetonitril spektrophotometrisch untersucht. Die Gleichgewichtskonstanten wurden ermittelt und die Gültigkeit der *Hammett*-Beziehung gezeigt. Einige Komplexe wurden isoliert. Die Ergebnisse der infrarotspektrographischen Untersuchung erlaubten die Festlegung der —N=N— -Valenzschwingung in Azobenzolderivaten.

Complex formation of SbCl_5 , SnCl_4 , TiCl_4 , BCl_3 , AlCl_3 , GaCl_3 , InCl_3 , BBr_3 , AlBr_3 , GaBr_3 and BF_3 with *trans*-azobenzene, *p*-dimethylaminoazobenzene and *p*-methoxyazobenzene is studied spectrophotometrically in acetonitrile. The equilibrium constants are given and the validity of the *Hammett* relationship is shown. Some complex compounds were isolated. The results of the infrared spectrographic investigation gave the —N=N— -valence frequency in azobenzene derivatives.

1. Allgemeines

Zahlreiche spektrophotometrische Untersuchungen liegen über Azobenzol und seine Derivate vor. Durch Protonenaddition werden die Spektren der Lösungen entsprechend verändert, so daß p_K -Werte spektrophotometrisch ermittelt wurden, wobei die Untersuchungen meist in

Äthanol—Wasser-Gemischen mit H_2SO_4 oder HCl als Protonendonoren ausgeführt wurden¹⁻⁸.

Shuba und Zenchelsky⁹ haben in Dichloräthan und Benzol die Bildung von Koordinationsverbindungen von p-Aminoazobenzol mit $SnCl_4$ und

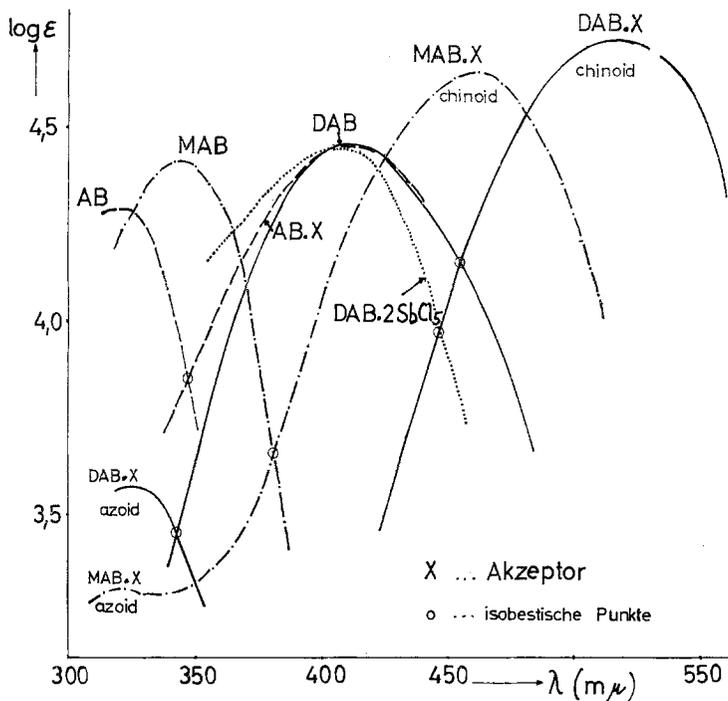


Abb. 1. Spektren von AB, MAB, DAB und deren Akzeptorkomplexen in CH_3CN

$FeCl_3$ beobachtet. Allerdings ordneten sie die Absorptionsbande bei $512 m\mu$ einem Komplex zu, der sowohl am Azo-Stickstoff als auch am Dimethylaminostickstoff je eine Molekel Metallchlorid enthalten soll. Demgegenüber wurde bei einfacher Protonierung in alkoholisch-wässriger Lösung ein tautomeres Gleichgewicht zwischen chinoider und azoider Form festge-

¹ A. Hantzsch und A. Burawoy, Ber. dt. chem. Ges. **63**, 1760 (1930).

² A. Burawoy, J. chem. Soc. [London] **1939**, 1177.

³ G. Kortüm, Z. physik. Chem. **B 50**, 361 (1941).

⁴ G. M. Badger, R. G. Battery und G. E. Lewis, J. chem. Soc. [London] **1954**, 1888.

⁵ E. Sawicki, J. Org. Chem. **22**, 1084 (1957) und frühere Mitteilungen.

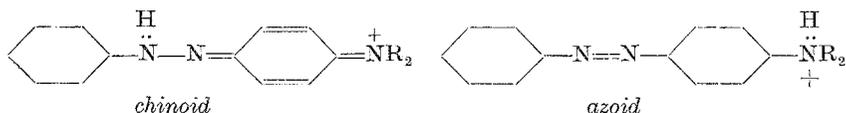
⁶ H. H. Jaffé und E. W. Gardner, J. Amer. Chem. Soc. **80**, 319 (1958).

⁷ Si-jung Yeh und H. H. Jaffé, J. Amer. Chem. Soc. **81**, 3274 (1959).

⁸ P. H. Gare und O. H. Wheeler, J. Org. Chem. **26**, 3295 (1961).

⁹ R. J. Shuba und S. T. Zenchelsky, J. Amer. Chem. Soc. **82**, 4136 (1960).

stellt^{1, 2, 4-7}, wobei das entsprechende Maximum bei 500 m μ der chinoiden Form und nicht einem zweifach protonierten Komplex zugeordnet wurde.



Im folgenden wird das Verhalten von *trans*-Azobenzol (*AB*), *p*-Dimethylaminoazobenzol (*DAB*) und *p*-Methoxyazobenzol (*MAB*) in Acetonitril gegenüber SbCl_5 , SnCl_4 , TiCl_4 , BCl_3 , AlCl_3 , GaCl_3 , InCl_3 , BBr_3 , AlBr_3 , GaBr_3 und BF_3 beschrieben.

Die Spektren der Komplexe mit den Akzeptorhalogeniden in CH_3CN (Abb. 1) erwiesen sich als unabhängig von der Natur der letzteren. Sie sind fast identisch mit den Spektren der Protonenkomplexe in anderen Lösungsmitteln. Wesentliche Unterschiede ergaben sich nur in der Bandenintensität der Komplexe mit *DAB* und *MAB* durch verschiedene Lage des tautomeren Gleichgewichtes, welches lösungsmittelabhängig ist. Dies geht daraus hervor, daß auch protoniertes *DAB* in CH_3CN ein den Komplexen mit Akzeptorhalogeniden völlig analoges Spektrum zeigt.

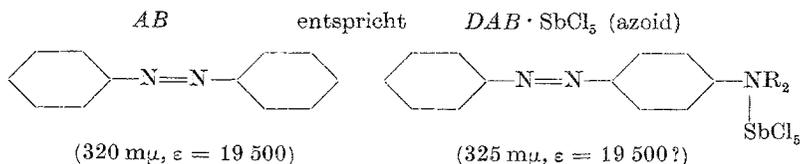
Die Akzeptorkomplexe mit *DAB* und *MAB* haben also zwei Banden, wobei die der azoiden Form entsprechend der Azobenzolbande (320 m μ) bei 325 bzw. 322 m μ liegt, die der chinoiden Form bei 515 bzw. 460 m μ .

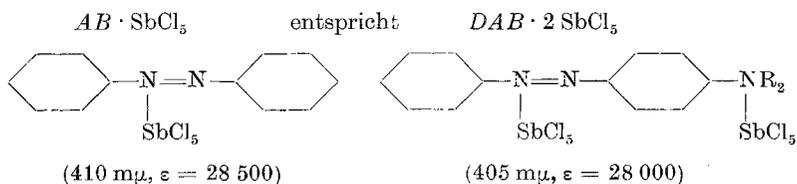
Die Besetzung sowohl der Azo- als auch der Dimethylamino- bzw. Methoxygruppe mit MeCl_n gelang nur beim stärker basischen *DAB* im Verein mit dem stärksten Akzeptor SbCl_5 , wobei zur Erreichung des reinen Spektrums von $\text{DAB} \cdot 2 \text{SbCl}_5$ ein 1500facher Überschuß SbCl_5 nötig war.

2. Tautomeriegleichgewichte der Komplexe von *DAB* und *MAB*

Die Lage der tautomeren Gleichgewichte der Komplexe mit *DAB* und *MAB* läßt sich aus der Extinktion der azoiden Bande errechnen, wenn man annimmt, daß die azoide Form dieselbe Absorptionsintensität zeigt wie die entsprechende Bande des *AB*.

Tatsächlich weist in Analogie dazu $\text{DAB} \cdot 2 \text{SbCl}_5$ die gleiche Bande auf wie $\text{AB} \cdot \text{SbCl}_5$, da in ersterem die auxochrome Dimethylaminogruppe durch Komplexbildung ausgeschaltet wurde.





Nach Kenntnis der Tautomeriegleichgewichte wurde die in Tab. 1 angegebene Extinktion der chinoiden Komplexform für *DAB* und *MAB* errechnet.

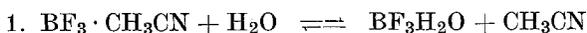
Tabelle 1. Tautomeriegleichgewichte

| Komplex | Lösungsmittel | chinoid, % | azoid, % | ϵ chinoid bei 515 bzw. 460 m μ | |
|--------------------------------|--|---------------|-------------|--|---|
| <i>DABH</i> ⁺ | 50 Vol. % Äthanol—H ₂ O ⁴ | 53 | 47 | 64 000 | — |
| <i>MABH</i> ⁺ | widersprechende Literaturangaben | | | | |
| <i>DAB</i> · MeCl _n | CH ₃ CN | 81 | 19 | 65 000 | — |
| <i>DABH</i> ⁺ | | | | | |
| <i>MAB</i> · MeCl _n | | | | | |

3. Dissoziationskonstanten der Komplexe von *MAB*, *AB* und *DAB* mit MeX_n

Bei den untersuchten Konzentrationen im Bereich von $2 \cdot 10^{-5}$ bis $7 \cdot 10^{-5}$ sind die Komplexe dissoziiert. Zur Meßbarkeit der Dissoziationskonstanten der Komplexe genügen beim stark basischen *DAB* geringe Mengen Akzeptorchlorid (stöchiometrische Mengen); beim schwächer basischen *MAB* sind etwa 30fache Überschüsse, bei *AB* etwa 2000fache erforderlich. Um die Endspektren, d. h. völlige Komplexbildung, beobachten zu können, sind entsprechend höhere Akzeptorüberschüsse anzuwenden. Beim *AB* ist die Messung des Endspektrums ab BCl₃, beim *MAB* mit InCl₃ nicht möglich.

Der Gang der Konstanten ist gegenüber allen drei Azokörpern gleich. Die Dissoziationskonstanten liegen in $AB > MAB > DAB$. Spuren H₂O in Acetonitril treten in Konkurrenzreaktion zu den Azobasen. Beim stark basischen *DAB* macht sich das nie bemerkbar, bei *MAB* und *AB* nur dann, wenn man zur Messung der Dissoziationskonstanten geringe Akzeptorkonzentrationen wählen muß (SbCl₅ · *AB*, SbCl₅ · *MAB*, BF₃ · *MAB*). Durch Messungen bei Anwesenheit bekannter H₂O-Mengen konnte dieser Einfluß durch eine Korrektur berücksichtigt werden.



$$K_1 = \frac{[\text{H}_2\text{O}][\text{BF}_3\text{CH}_3\text{CN}]}{[\text{BF}_3\text{H}_2\text{O}]} = 1,2 \cdot 10^{-3}$$

$$K_2 = \frac{[\text{H}_2\text{O}][\text{SbCl}_5\text{CH}_3\text{CN}]}{[\text{SbCl}_5\text{H}_2\text{O}]} = 1,5 \cdot 10^{-4}$$

Tabelle 2. Dissoziationskonstanten von Komplexen der Azoverbindungen (*A*) mit Akzeptorhalogeniden bei 20°:

$$K_{A \cdot MeX_n} = \frac{[A][MeX_n(\text{CH}_3\text{CN})_m]}{[MeX_n \cdot A]}$$

| Akzeptor | $K_{AB \cdot MeX_n}$ | $K_{MAB \cdot MeX_n}$ | $K_{DAB \cdot MeX_n}$ |
|-------------------|----------------------|----------------------------------|-----------------------|
| SbCl ₅ | $3 \cdot 10^{-5}$ | $1,5 \cdot 10^{-6}$ | $1 \cdot 10^{-8}$ |
| BF ₃ | $7,5 \cdot 10^{-4}$ | $4,0 \cdot 10^{-5}$ | $1 \cdot 10^{-7}$ |
| GaBr ₃ | $1,8 \cdot 10^{-3}$ | $8,0 \cdot 10^{-5}$ | $5 \cdot 10^{-7}$ |
| GaCl ₃ | $3,0 \cdot 10^{-3}$ | $1,0 \cdot 10^{-4}$ | $9 \cdot 10^{-7}$ |
| SnCl ₄ | $3,5 \cdot 10^{-3}$ | $2,2 \cdot 10^{-4}$ | $9 \cdot 10^{-7}$ |
| BBr ₃ | $9 \cdot 10^{-3}$ | $(0,5-5) \cdot 10^{-4}$ | $6 \cdot 10^{-7}$ |
| TiCl ₄ | — | $6,0 \cdot 10^{-4}$ | $1,3 \cdot 10^{-6}$ |
| BCl ₃ | $1,8 \cdot 10^{-2}$ | $1 \cdot 10^{-3}$ | $1,5 \cdot 10^{-6}$ |
| AlBr ₃ | $(1 \cdot 10^{-1})$ | $(10^{-3} \text{ bis } 10^{-4})$ | — |
| AlCl ₃ | $(2 \cdot 10^{-1})$ | $(10^{-3} \text{ bis } 10^{-4})$ | $4 \cdot 10^{-6}$ |
| InCl ₃ | — | 10^{-2} | $1,5 \cdot 10^{-5}$ |

Wegen der hohen Eigenabsorption des überschüssigen Titan(IV)-chlorids konnte $K_{AB \cdot \text{TiCl}_4}$ nicht erfaßt werden. Die geringe Löslichkeit des Indiumchlorids führt nur bei *DAB* zu sicheren Werten.

Die Bromide und Chloride von Bor und Aluminium liefern keine reproduzierbaren, sondern zeitabhängige und konzentrationsabhängige Werte.

4. Anwendbarkeit der *Hammett*-Gleichung¹⁰

Die *Hammett*-Gleichung besagt, daß mit K für die Reaktionskonstante irgendeiner Reaktion einer substituierten aromatischen Verbindung und K_0 für die nicht substituierte Verbindung die Beziehung gilt:

$$\log K - \log K_0 = \sigma \cdot \rho$$

wobei σ als die Substituentenkonstante und ρ als Reaktionskonstante bezeichnet wird. ρ hängt in erster Linie von Reaktionszentrum und Medium ab und kann daher als konstant betrachtet werden.

¹⁰ Übersicht bei *H. H. Jaffé*, Chem. Rev. **53**, 191 (1953).

Tab. 3 zeigt, daß die *Hammett*-Beziehung

$$\log K_{MAB} \cdot MeX_n - \log K_{AB} \cdot MeX_n = S_{MAB}$$

$$\log K_{DAB} \cdot MeX_n - \log K_{AB} \cdot MeX_n = S_{DAB}$$

tatsächlich erfüllt wird. Wie schon bei Tab. 1 erwähnt, fallen die Chloride und Bromide von Bor und Aluminium aus der Reihe.

Tabelle 3. Überprüfung der *Hammett*-Beziehung

| Akzeptor | $-S_{MAB}$ | $-S_{DAB}$ | $[S_{MAB} - S_{DAB}]$ |
|---------------------|------------|------------|-----------------------|
| SbCl ₅ | 1,30 | 3,5 | 2,3 |
| BF ₃ | 1,28 | 3,88 | 2,60 |
| GaBr ₃ | 1,36 | 3,56 | 2,20 |
| GaCl ₃ | 1,48 | 3,53 | 2,05 |
| SnCl ₄ | 1,20 | 3,59 | 2,39 |
| TiCl ₄ | — | — | 2,67 |
| (BCl ₃) | 1,3 | 4,0 | 2,8 |
| InCl ₃ | — | — | 2,8 |

Die Akzeptorstärken nehmen in folgender Reihenfolge ab, wobei die eingeklammerten Halogenide nur für *AB* gelten:

SbCl₅ > BF₃ > GaBr₃ > GaCl₃ ~ SnCl₄ > (BBr₃) > TiCl₄ > (BCl₃) > > (AlBr₃) > (AlCl₃) > InCl₃. Die Lage des tautomeren Gleichgewichtes ist bei allen Akzeptoren (auch bei H⁺) im Komplex mit *DAB* und *MAB* gleich, was darauf hindeutet, daß sterische Effekte nicht von Bedeutung sind. Daher wird die gleiche Akzeptorreihung in CH₃CN auch gegenüber Kristallviolett beobachtet¹¹. SbCl₅ ist der stärkste Akzeptor und der einzige, der mit *DAB* sowohl am Azo-Stickstoff als auch am Dimethylamino-Stickstoff in meßbarem Umfang koordiniert.

$$K = \frac{[\text{SbCl}_5 \cdot \text{DAB}] [\text{SbCl}_5 \cdot (\text{CH}_3\text{CN})]}{[\text{DAB} \cdot 2 \text{SbCl}_5]} = 1,7 \cdot 10^{-3}$$

5. Präparative und IR-Untersuchungen

Folgende Koordinationsverbindungen wurden aus der Lösung isoliert: *AB* · SbCl₅ (braun, Zersetzung bei 170° C); *MAB* · SbCl₅ (braun, uneinheitlich, mit wenig flüssigen Bestandteilen, die wahrscheinlich auf die azoide Form zurückzuführen sind); *DAB* · SbCl₅ (tiefrot); *DAB* · BCl₃ (weinrot, Zersetzung oberhalb 125°). Bei der Bildung der Komplexe mit *DAB* treten Nebenreaktionen auf, die zu kondensierten Produkten führen, was in der Analyse auf *DAB* zum Ausdruck kommt.

¹¹ V. Gutmann, K. Fenkart und A. Steininger, unveröffentlicht.

Die Bandentabellen zeigen die Infrarotspektren der präparativ gewonnenen Komplexe im Bereich von 1200 bis 1550 cm^{-1} im Vergleich mit den entsprechenden Azobasen. Es handelt sich um Kapillaraufnahmen in Hexachlorbutadien, wobei *AB*, *AB*· SbCl_5 und *MAB* konzentriert gelöst, *MAB*· SbCl_5 und *DAB* teils gelöst, teils suspendiert und *DAB*· SbCl_5 praktisch nur suspendiert vorlagen.

Die Zuordnung der Banden erfolgt nach Kübler, Lüttke und Weckherlin¹², die mit Hilfe von ^{15}N -Markierungen die $-\text{N}=\text{N}$ -Valenzschwingung von *AB*, *DAB*, *p*-Aminoazobenzol und *p*-Hydroxyazobenzol festlegten. Bei *MAB* erfolgte die Zuordnung durch Vergleich der Spektren von *p*-Hydroxyazobenzol, Phenol¹³ und Anisol¹³. Eine $\delta\text{-CH}_3$ -Schwingung, die bei Dimethyläther bei 1466 cm^{-1} liegt¹⁴, konnte bei *MAB* nicht festgestellt werden. Alle Banden, die in diesem Bereich liegen, sind auch bei Phenol anzutreffen.

Die Tab. 4 bis 6 zeigen, daß die Komplexbildung auf die Lage der Banden der Ringschwingungen wenig Einfluß hat. Es kommt nur zu teilweise sehr starken Intensitätsverschiebungen.

Tabelle 4. IR-Spektren von *AB* und *AB*· SbCl_5

| <i>AB</i> | I | <i>AB</i> · SbCl_5 | I | Zuordnung |
|--|----|-----------------------------|----|--------------------------------|
| 1225 | m | 1250 | ss | $\text{A}_1\text{N}-\text{Ph}$ |
| 1300 | w | 1315 | w | B_1-Ph |
| | | 1340 | w | — |
| [1442 im Ramanspektrum ¹²] | | 1390 | s | $\nu\text{-N}=\text{N}-$ |
| 1458 | s | 1456 | s | B_1-Ph |
| 1490 | ss | 1490 | m | A_1-Ph |

Tabelle 5. IR-Spektren von *MAB* und *MAB*· SbCl_5

| <i>MAB</i> | I | <i>MAB</i> · SbCl_5 | I | Zuordnung |
|------------|----|------------------------------|----|--------------------------------|
| 1215 | | 1240 | m | $\text{A}_1\text{N}-\text{Ph}$ |
| | | 1255 | vw | |
| 1247 | ss | 1275} | | $\nu\text{-C}-\text{OCH}_3$ |
| 1292 | m | 1290} | ss | A_1-Ph |
| 1315 | w | 1312 | m | B_1-Ph |
| 1412 | m | 1365 | s | $\nu\text{-N}=\text{N}-$ |
| | | 1380 | vw | |
| 1442 | m | 1440 | vw | |
| 1460 | m | 1455 | s | B_1-Ph |
| 1500 | s | 1500 | m | A_1-Ph |

¹² R. Kübler, W. Lüttke und S. Weckherlin, Z. Elektrochem. 64, 650 (1960).

¹³ R. B. Barnes, „Infrared Spectroscopy“, New York 1944.

¹⁴ L. J. Bellamy, „Ultrarotspektren und chem. Konstitution“, Darmstadt 1955.

Tab. 6. IR-Spektren von *DAB* und *DAB* · BCl_3

| <i>DAB</i> | I | <i>DAB</i> · BCl_3 | I | Zuordnung |
|------------|----|-----------------------------|----|---------------------------------|
| 1235 | m | 1270 | s | $\nu\text{-C—N}(\text{CH}_3)_2$ |
| 1245 | vw | | | $\text{A}_1\text{N—Ph}$ |
| 1315 | m | 1320 | vw | $\text{B}_1\text{—Ph}$ |
| 1375 | ss | 1385 | ss | $\delta\text{-CH}_3$ |
| 1410 | s | | | 1365 |
| 1445 | w | 1448 | s | $\text{B}_1\text{—Ph}$ |
| 1462 | w | 1470 | vw | — |
| 1520 | s | 1520 | vw | $\text{A}_1\text{—Ph}$ |

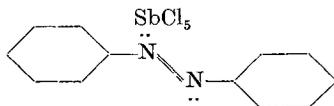
Sehr wesentlich sind die Verschiebungen der —N=N— -Valenzbanden um ca. 50 cm^{-1} , der Phenyl-N, $\text{—C—N}(\text{CH}_3)_2$, $\text{—C—O}(\text{CH}_3)$ -Bande um $25\text{—}35\text{ cm}^{-1}$ (Tab. 7) bei Komplexbildung. Sie zeigen deutlich, daß im

Tabelle 7. Bandenverschiebungen von *AB*, *MAB* und *DAB* durch Komplexbildung mit MeX_n im IR und UV

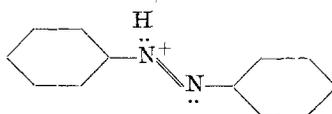
| | <i>AB</i> | <i>MAB</i> | <i>DAB</i> |
|---|-----------|------------|------------|
| $\Delta [\nu\text{-N=N—}] (\text{cm}^{-1})$ | — 52 | — 47 | — 45 |
| $\Delta [\text{A}_1\text{N—Ph}] (\text{cm}^{-1})$ | 25 | 25 | 25 |
| $\Delta [\nu\text{-C—N}(\text{CH}_3)_2] (\text{cm}^{-1})$ | — | — | 35 |
| $\Delta [\nu\text{-C—O}(\text{CH}_3)] (\text{cm}^{-1})$ | — | 28 | — |
| K-Bande verschoben von | 320 | 345 | 410 |
| nach ($\text{m}\mu$) | 410 | 460 | 515 |
| Δ K-Bande ($\text{m}\mu$) | 90 | 115 | 105 |

Komplex der Doppelbindungsanteil der —N=N— -Gruppierung verringert, der der C—N- bzw. C—O-Bindungen vergrößert wird. Dieser Effekt kommt auch in der Verschiebung der K-Banden, die in den Komplexen um ca. $100\text{ m}\mu$ höher liegen, zum Ausdruck. Die gefundenen Werte sind ein weiterer Beleg für die Lage der —N=N— -Valenzschwingung von Azobenzolderivaten zwischen $1400\text{—}1420\text{ cm}^{-1}$. Die Festlegung der —N=N— -Valenzbande sollte auf diese Weise auch in anderen Azobenzolderivaten möglich sein.

Während die —N=N— -Bande des symmetrischen *trans*-Azobenzols bei 1442 cm^{-1} nur im Raman-Spektrum auftritt, ist im Komplex mit Antimon(V)-chlorid die —N=N— -Valenzschwingung bei 1390 cm^{-1} mit großer Intensität anzutreffen. Die ursprünglich symmetrische Molekel wurde durch die Koordination des SbCl_5 unsymmetrisch:



Da das UV-Spektrum dieses Komplexes identisch ist mit dem des protonierten Komplexes, darf angenommen werden, daß auch der protonierte Komplex unsymmetrisch aufgebaut ist und H^+ nur an einem N-Atom sitzt.



Dies steht im Widerspruch zu Beobachtungen *Saupe*¹⁵, der auf Grund der Verschiedenheit der Spektren der konjugierten Säuren von *trans*-Azobenzol und Benzalanilin eine symmetrische Anlagerung des H^+ an Azobenzol annimmt. *Jaffé* und *Gardner*⁶ sprechen der konjugierten Säure von *trans*-Azobenzol sogar *cis*-Struktur zu, was aber durch spätere Untersuchungen mit *cis*-*AB* widerlegt wurde¹⁶.

Experimenteller Teil

Acetonitril wurde zweimal je 24 Stunden über P_2O_5 und anschließend 3 Stunden über CaH_2 gekocht. Es wurde jeweils nur die Fraktion mit $\kappa \leq 2 \cdot 10^{-8} \text{ Ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ entnommen.

Trans-Azobenzol wurde zweimal aus Äthanol umkristallisiert, Fp. 68° , *p*-Dimethylaminoazobenzol wurde ebenso gereinigt, Fp. 118° , *p*-Methoxyazobenzol (Fluka, puriss.) ohne weitere Reinigung verwendet (Fp. 56°). $SbCl_5$, $SnCl_4$, $TiCl_4$, BF_3 , BCl_3 , $AlCl_3$ und $AlBr_3$ wurden als Solvatkomplexe ($SbCl_5 \cdot CH_3CN$, $SnCl_4 \cdot (CH_3CN)_2$, $TiCl_4 \cdot (CH_3CN)_2$ ¹⁷, $BX_3 \cdot CH_3CN$ ¹⁸ und $AlX_3 \cdot (CH_3CN)_2$ ¹⁹ allenfalls nach Reinigung durch Sublimation) eingesetzt. GaX_3 und $InCl_3$ wurden aus den Elementen gewonnen und nach Sublimation verwendet.

Bei allen Operationen wurde größter Wert auf Ausschluß von Feuchtigkeit gelegt. Alle Gefäße und Küvetten wurden im Vakuum über P_2O_5 getrocknet, die Lösungen in hahnfreien Schwenkapparaturen unter trockenem N_2 hergestellt. Zur Vermeidung der Bildung von *cis*-Verbindungen wurde bei allen Versuchen mit *AB* und *MAB* unter Ausschluß des Lichtes gearbeitet.

Zur Aufnahme der sichtbaren Spektren diente ein Beckman DU-Spektrophotometer, für die IR-Spektren ein Infracord 237.

Zur präparativen Gewinnung der Komplexe mit den Azobasen wurden Akzeptor (als Solvat) und Donor im Verhältnis 1 : 1 in Acetonitril eingebracht. Das Lösungsmittel wurde im Ölpumpenvakuum abgesaugt. Die Produkte waren frei von Acetonitril. *AB*, *MAB* und *DAB* wurden nach dem Lösen in Acetonitril und Zugabe von Ammoniak spektrophotometrisch bestimmt.

¹⁵ *A. Saupe*, Z. Naturforsch. **18a**, 336 (1963).

¹⁶ *F. Gerson*, *E. Heilbronner*, *A. van Veen* und *B. M. Wepster*, Helv. chim. Acta **43**, 1889 (1960).

¹⁷ *W. Henke*, Ann. Chem. **106**, 281 (1858).

¹⁸ *A. W. Laubengayer* und *D. S. Sears*, J. Amer. Chem. Soc. **67**, 165 (1945).

¹⁹ *C. D. Schmulbach*, J. Inorg. and Nucl. Chem. **26**, 745 (1964).

| | | | |
|-------------------------------|----------|----------|-------------------------------|
| Ber. für $AB \cdot SbCl_5$: | Cl 36,9% | Sb 25,2% | $\epsilon_{444} = 510$ |
| Gef. für $AB \cdot SbCl_5$: | Cl 36,5% | Sb 24,4% | $\epsilon_{444} = 490$ |
| Ber. für $DAB \cdot BCl_3$: | Cl 31,0% | B 3,15% | $\epsilon_{410} = 28\ 500$ |
| Gef. für $DAB \cdot BCl_3$: | Cl 30,8% | B 3,08% | $\epsilon_{410} = 26\ 500$ |
| Ber. für $DAB \cdot SbCl_5$: | Cl 33,8% | | $\epsilon_{410} = 28\ 500$ |
| Gef. für $DAB \cdot SbCl_5$: | Cl 33,5% | | $\epsilon_{410} = 14\ 000(!)$ |
| Ber. für $MAB \cdot SbCl_5$: | Cl 34,7% | | $\epsilon_{435} = 1000$ |
| Gef. für $MAB \cdot SbCl_5$: | Cl 34,8% | | $\epsilon_{435} = 1020$ |

Für die Überlassung des Acetonitrils danken wir Herrn Dr. *E. C. Hughes*, Standard Oil Company, Ohio, USA.