

Azidobasische Gleichgewichte einiger Azoverbindungen in Dimethylsulfoxid. II. Studium einiger Phenylazo- und Naphthylazoderivate des 7-Oxo-5,5-dimethyl-4,5,6,7-tetrahydrobenzthiazols in DMSO und ihre Anwendung bei Titrationen in DMSO

E. KOZÁKOVÁ, E. KUCHAR und P. MAJER

*Lehrstuhl für Analytische Chemie der Naturwissenschaftlichen Fakultät
an der Komenský-Universität, 801 00 Bratislava*

Eingegangen am 16. Juli 1975

Es werden die azidobasischen Eigenschaften der folgenden fünf substituierten Phenylazoverbindungen des 7-Oxo-5,5-dimethyl-4,5,6,7-tetrahydrobenzthiazols: des 1-(7-Oxo-5,5-dimethyl-4,5,6,7-tetrahydrobenzthiazolyl-2-azo)-4-hydroxy-2,5-dimethylbenzols (DTA I), des 1-(7-Oxo-5,5-dimethyl-4,5,6,7-tetrahydrobenzthiazolyl-2-azo)-4-hydroxy-2,6-dimethylbenzols (DTA II), des 1-(7-Oxo-5,5-dimethyl-4,5,6,7-tetrahydrobenzthiazolyl-2-azo)-4-hydroxy-2-methyl-5-isopropylbenzols (DTA III), des 1-(7-Oxo-5,5-dimethyl-4,5,6,7-tetrahydrobenzthiazolyl-2-azo)-2-hydroxy-4,5-dimethylbenzols (DTA IV) und außerdem des 1-(7-Oxo-5,5-dimethyl-4,5,6,7-tetrahydrobenzthiazolyl-2-azo)-2-naphthols (DTA V) in Dimethylsulfoxid (DMSO) angeführt.

Die Dissoziationskonstanten dieser Verbindungen und die molaren Absorptionskoeffizienten der in DMSO vorliegenden einzelnen Formen wurden spektrophotometrisch bestimmt.

Die Verbindungen DTA I—DTA V können als azidobasische Indikatoren bei der Bestimmung von Basen in DMSO benutzt werden.

Acid-base properties of the following five substituted phenylazo compounds of 7-oxo-5,5-dimethyl-4,5,6,7-tetrahydrobenzthiazole: of 1-(7-oxo-5,5-dimethyl-4,5,6,7-tetrahydrobenzthiazolyl-2-azo)-4-hydroxy-2,5-dimethylbenzene (DTA I), of 1-(7-oxo-5,5-dimethyl-4,5,6,7-tetrahydrobenzthiazolyl-2-azo)-4-hydroxy-2,6-dimethylbenzene (DTA II), of 1-(7-oxo-5,5-dimethyl-4,5,6,7-tetrahydrobenzthiazolyl-2-azo)-4-hydroxy-2-methyl-5-isopropylbenzene (DTA III), of 1-(7-oxo-5,5-dimethyl-4,5,6,7-tetrahydrobenzthiazolyl-2-azo)-2-hydroxy-4,5-dimethylbenzene (DTA IV) and of 1-(7-oxo-5,5-dimethyl-4,5,6,7-tetrahydrobenzthiazolyl-2-azo)-2-naphthol (DTA V) in dimethyl sulfoxide (DMSO) are described.

Dissociation constants of these compounds and molar absorption coefficients of particular forms in DMSO were determined by the spectrophotometric method.

Compounds DTA I—DTA V can be utilized as acid-base indicators for the determination of bases in DMSO.

Приводятся кислотно-основные свойства пяти замещенных фенилазопроизводных 7-оксо-5,5-диметил-4,5,6,7-тетрагидробензтиазола: 1-(7-оксо-5,5-диметил-4,5,6,7-тетрагидробензтиазолил-2-азо)-4-гидрокси-2,5-диметилбензола (ДТА I), 1-(7-оксо-5,5-диметил-4,5,6,7-тетрагидробензтиазолил-2-азо)-4-гидрокси-2,6-диметилбензола (ДТА II), 1-(7-оксо-5,5-диметил-4,5,6,7-тетрагидробензтиазолил-2-азо)-4-гидрокси-2-метил-5-изопропилбензола (ДТА III), 1-(7-оксо-

-5,5-диметил-4,5,6,7-тетрагидробензтиазолил-2-азо)-2-гидрокси-4,5-диметил-бензола (ДТА IV) и 1-(7-оксо-5,5-диметил-4,5,6,7-тетрагидробензтиазолил-2-азо)-2-нафтола (ДТА V) в диметилсульфоксиде (ДМСО).

Спектрофотометрическим методом были определены их константы диссоциации и молярные коэффициенты поглощения отдельных форм в ДМСО.

Соединения ДТА I—ДТА V можно использовать в виде кислотно-основных индикаторов при определении оснований в ДМСО.

Heterozyklische Thiazolylfarbstoffe, zu denen die angeführten Verbindungen gehören, zeichnen sich durch vorteilhafte analytische Eigenschaften aus. Viele von ihnen können als azidobasische Indikatoren und Chelationsmittel [1] sowohl in protolytischen als auch aproten Medien dienen. Aus diesem Grunde werden ihre analytischen Reaktionen auf der Basis der chemischen Gleichgewichte in verschiedenen Medien studiert.

DMSO ist ein vielseitiges und ausgezeichnetes Lösungsmittel für viele anorganische und organische Verbindungen. Es besitzt bessere differenzierende Wirkungen für die meisten anorganischen und hauptsächlich organischen Verbindungen als protolytische Medien. Deshalb ist es als Lösungsmittel sehr interessant für das Studium chemischer Gleichgewichte. Seine vorteilhaften Eigenschaften wurden auch in der vorliegenden Arbeit ausgenutzt.

Experimenteller Teil

Dimethylsulfoxid wurde ähnlich wie in Arbeit [2] gereinigt und sein Wassergehalt kontrolliert. LiCl, Hg — für Polarographie, Toluol-4-sulfonsäure, 2,6-Dinitrophenol, 5,5-Diäthylbarbitursäure wurden ähnlich wie in Arbeit [2] gewonnen oder gereinigt. Tetraäthylammoniumperchlorat wurde ähnlich wie in Arbeit [3] hergestellt. Die Tetraäthylammoniumsalze der 5,5-Diäthylbarbitursäure und des 2,6-Dinitrophenols wurden ähnlich wie in den Arbeiten [4, 5] hergestellt und gereinigt. Benzoesäure wurde aus destilliertem Wasser umkristallisiert und bei 110°C im Trockenschrank getrocknet. Das Tetraäthylammoniumsalz der Benzoesäure wurde ähnlich wie in Arbeit [6] bereitet und gereinigt.

Synthese und Reinigung der Verbindungen DTA I, DTA II, DTA III sind in Arbeit [7] beschrieben. Die Verbindung DTA IV wurde nach einem in Arbeit [8] angegebenen Verfahren bereitet und gereinigt. Herstellung und Reinigung der Verbindung DTA V sind in Arbeit [1] beschrieben.

Die Maßlösung 0,1 M Toluol-4-sulfonsäure in DMSO wurde potentiometrisch in DMSO mittels einer Einwaage von *N,N'*-Diphenylguanidin faktorisiert. *N,N'*-Diphenylguanidin pure Reachim UdSSR wurde ohne weitere Reinigung benutzt.

Triäthylamin wurde durch Destillation bei normalem Druck gereinigt. Es wurde aus einem Milieu von festem Alkalihydroxid (KOH) destilliert.

Die spektrophotometrischen Messungen wurden auf dem Registrierspektrophotometer Specord UV VIS (Zeiss, Jena) in geschlossenen Quarzküvetten $d = 1,00$ cm durchgeführt.

Gefäß und Bereitung der Kalomelektrode für die potentiometrischen Messungen des pH in DMSO wurden in Arbeit [2] beschrieben.

Als Indikationselektrode wurde die Glaselektrode Radiometer Typ G 202 B benutzt, die vor der Messung eine Stunde in DMSO [2] eingetaucht war.

Die potentiometrischen pH-Messungen sowie auch die potentiometrischen Titrations wurden auf dem Kompensations-pH-Meter pHM-4 der Fa. Radiometer vorgenommen. Alle spektrophotometrischen und potentiometrischen Messungen, die für die Errechnung der Dissoziationskonstanten notwendig waren, wurden bei konstanter, durch den Ultrathermostaten U 10 (DDR) regulierter Temperatur von $25 \pm 0,1^\circ\text{C}$ durchgeführt.

Ergebnisse und Diskussion

Die Eichung der Glaselektrode Radiometer G 202 B erfolgte ähnlich wie in Arbeit [2]. Für die Errechnung der pH-Werte aus den gemessenen Werten wurde die experimentell erhaltene Beziehung, die in [2] angeführt ist, benutzt

$$\text{pH} = (631,29 - \text{EMS})/59,5. \quad (1)$$

Die Verbindungen DTA I—DTA V besitzen Eigenschaften azidobasischer Indikatoren. Die Dissoziation wird von einer bathochromen Verschiebung der Absorptionsmaximen der studierten Verbindungen in den sichtbaren Bereich des Spektrums begleitet. Aufgrunddessen wurde für die Bestimmung der $\text{p}K_{\text{HR}}$ -Werte der angeführten Verbindungen die spektrophotometrische Methode gewählt [9].

Bei allen studierten Verbindungen wurde in DMSO im pH-Bereich 0,60—15,10 nur ein einziges protolytisches Gleichgewicht zwischen der undissoziierten Form RH und der dissoziierten Form R^- : $\text{RH} \rightleftharpoons \text{R}^- + \text{H}^+$ beobachtet, das durch die Gleichgewichtskonstante K_{HR} charakterisiert wird. Die protonierte Form RH_2^+ der angeführten Verbindungen konnte in DMSO nicht erreicht werden.

Als geeignetste Puffergemische bewährten sich für diese Gruppe von Verbindungen 5,5-Diäthylbarbitursäure und ihr Tetraäthylammoniumsalz (bei den Verbindungen DTA I, DTA II, DTA III, DTA V) und Benzoesäure und ihr Tetraäthylammoniumsalz (Verbindung DTA IV).

Die undissoziierte Form RH der studierten Verbindungen in DMSO wurde in unterschiedlich konzentrierten Lösungen der Toluol-4-sulfonsäure gemessen. Die Ionenstärke wurde bei allen Messungen mit Tetraäthylammoniumperchlorat auf den Wert $I = 0,1$ eingestellt.

Auf den Abbildungen 1—3 befinden sich die Absorbanzkurven der Verbindungen DTA I (Abb. 1), DTA IV (Abb. 2), DTA V (Abb. 3) in DMSO in Abhängigkeit vom pH-Wert.

Die Existenz eines isosbestischen Punktes bei den Reagenzien DTA I—DTA IV in DMSO beweist, daß es sich um ein einfaches azidobasisches Gleichgewicht handelt. Die Absorbanzkurven der Verbindungen DTA II und DTA III in DMSO in Abhängigkeit vom pH hatten einen ähnlichen Verlauf wie bei der Verbindung DTA I. Der dissoziierten Form der Verbindung DTA V entsprechen in DMSO zwei Maxima: bei $\lambda_{\text{maxR}^-} = 595 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{maxR}^-} = 363 \text{ nm}$. Daher ist dieses azidobasische Gleichgewicht durch zwei isosbestische Punkte charakterisiert: $\lambda_{i_1} = 384 \text{ nm}$, $\lambda_{i_2} = 527 \text{ nm}$.

Die molaren Absorptionskoeffizienten der dissoziierten Formen der studierten Verbindungen ϵ_R wurden durch graphische Analyse der Kurven $A_\lambda = f(\text{pH})$ [10] bestimmt, die bei der der maximalen Absorbanz der Form R^- entsprechenden Wellenlänge gemessen wurden.

Die molaren Absorptionskoeffizienten der Formen RH wurden in Toluol-4-sulfonsäure gemessen und ebenfalls aus dem waagerechten Plateau der Kurven

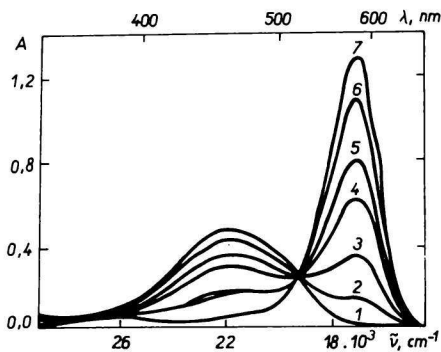


Abb. 1. Absorbanzkurven der Lösungen von DTA I in DMSO in Abhängigkeit vom pH.

$c_R = 1,8 \cdot 10^{-5} \text{ M}$; $d = 1,00 \text{ cm}$; $I = 0,1$.

pH: Kurve 1. 0,75; 2. 6,22; 3. 7,28; 4. 7,62; 5. 7,84; 6. 8,28; 7. 13,80.

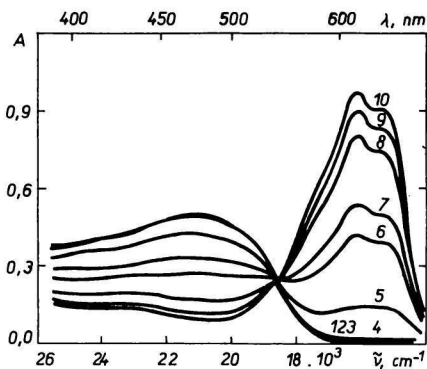


Abb. 2. Absorbanzkurven der Lösungen von DTA IV in DMSO in Abhängigkeit vom pH.

$c_R = 3,2 \cdot 10^{-5} \text{ M}$; $d = 1,00 \text{ cm}$; $I = 0,1$.

pH: Kurve 1. 1,80; 2. 2,70; 3. 4,60; 4. 7,60; 5. 8,80; 6. 9,40; 7. 9,70; 8. 10,20; 9. 10,70; 10. 13,10.

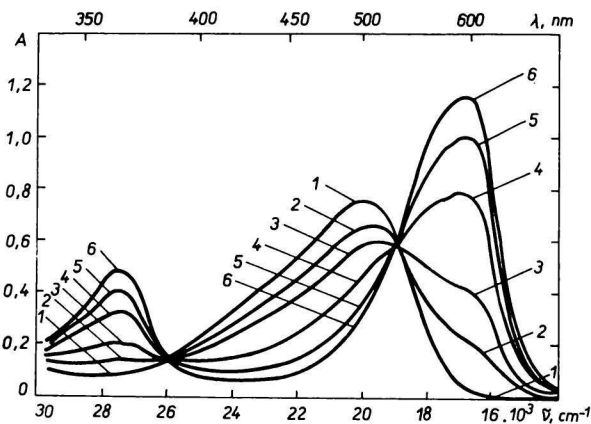


Abb. 3. Absorbanzkurven der Lösungen von DTA V in DMSO in Abhängigkeit vom pH.

$c_R = 4 \cdot 10^{-5} \text{ M}$; $d = 1,00 \text{ cm}$; $I = 0,1$.

pH: Kurve 1. 1,00; 2. 6,80; 3. 7,20; 4. 7,80; 5. 8,70; 6. 15,10.

$A_\lambda = f(\text{pH})$, die bei λ_{max} der undissoziierten Form RH gemessen wurden, mittels Beziehung

$$\epsilon_{\text{RH}} = \frac{A}{c_{\text{R}} d} \quad (2)$$

errechnet, worin

- ϵ_{RH} — der molare Absorptionskoeffizient der Form RH,
 c_{R} — analytische Konzentration der studierten Verbindung,
 A — Absorbanz,
 d — Stärke der Küvette.

Tabelle 1
 Spektrophotometrische Charakteristiken der Verbindungen
 DTA I—DTA V in DMSO

Verbindung	Form	λ_{max} nm	λ_{iso} nm	ϵ_{max} $\text{l Mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$
DTA I	RH	458	520	$2,72 \cdot 10^4$
	R ⁻	584		$7,69 \cdot 10^4$
DTA II	RH	439	490	$2,50 \cdot 10^4$
	R ⁻	565		$5,55 \cdot 10^4$
DTA III	RH	461	516	$2,65 \cdot 10^4$
	R ⁻	577		$6,66 \cdot 10^4$
DTA IV	RH	470—473	538	$1,56 \cdot 10^4$
	R ⁻	616		$2,63 \cdot 10^4$
DTA V	RH	500	384	$1,90 \cdot 10^4$
	R ⁻	363, 595		$3,03 \cdot 10^4$ (595)

Tabelle 2
 $\text{p}K_{\text{HR}}$ der Verbindungen DTA I—DTA V in DMSO

Verbindung	k^*	$\text{p}K_{\text{HR}}$ graph. Anal.	$\text{p}K_{\text{HR}}$ log. Anal.	$\text{p}K_{\text{HR}}$ durch Ausrechnung
DTA I	1,04	7,80	7,65	$7,74 \pm 0,07$
DTA II	1,03	8,34	8,38	$8,45 \pm 0,07$
DTA III	0,95	8,60	8,55	$8,58 \pm 0,05$
DTA IV	1,01	9,42	9,45	$9,44 \pm 0,01$
DTA V	1,00	7,49	7,50	$7,47 \pm 0,03$

* k ist der Richtungskoeffizient der aus der Abhängigkeit

$$\text{pH} = f\left(\log \frac{a_{\text{R}^-}}{a_{\text{HR}}}\right)$$

in DMSO erzielten Geraden, a_{R^-} , a_{HR} sind die Aktivitäten der entsprechenden azidobasischen Formen der Verbindungen DTA I—DTA V in DMSO.

Die spektrophotometrischen Charakteristiken der Verbindungen DTA I—DTA V in DMSO sind in Tabelle 1 angeführt.

Die pK_{HR} -Werte der studierten Verbindungen wurden annähernd aus dem Inflexionspunkt der Kurven $A_\lambda = f(\text{pH})$, die bei λ_{max} der Formen RH und R^- gemessen worden waren, bestimmt (z. B. Abb. 4), wurden durch deren graphische und logarithmische Analyse präzisiert [10] und ebenfalls [9] aus der Beziehung

$$pK_{HR} = \text{pH} - \log \frac{A - \epsilon_{RH} C_R}{\epsilon_{R^-} C_{R^-} - A} - \log \gamma_{H^+} \quad (3)$$

als Durchschnitt von 7—10 experimentell ermittelten Werten errechnet, der statistisch mit 95%iger Wahrscheinlichkeit ausgewertet worden war. Das Vertrauensintervall wurde mittels der Spannweite bestimmt [11]. Der Wert des Aktivitätskoeffizienten γ_{H^+} aus Beziehung (3), der sich auf den Standardzustand, eine unendlich verdünnte Lösung DMSO bezieht, wurde ähnlich wie in Arbeit [12] errechnet. Die Bedeutung der übrigen Symbole in Beziehung (3) ist aus dem vorausgehenden Text ersichtlich.

Die auf verschiedene Weisen ermittelten pK_{HR} -Werte in DMSO sind in Tabelle 2 angeführt. Angaben über die Elektronenspektren der Verbindungen DTA I—DTA V in DMSO wurden neben ihrer Verwendung zur Errechnung der pK_{HR} -Werte in DMSO auch für die Ermittlung der Energiewerte des spektralen Überganges ΔE_T der Anionen der studierten Verbindungen aus dem protolytischen in ein aprotisches Lösungsmittel benutzt.

Die Lage des Absorptionsmaximums des Ions in Lösung charakterisiert die für die Übertragung des Elektrons vom Ion zu den Molekülen des Lösungsmittels in der Solvatationshülle [13] notwendige Energie. Die angeführten Größen sind durch die Beziehung

$$E_T = 2,859 \cdot 10^{-3} \nu \quad (4)$$

miteinander verbunden.

Die Veränderung der Lage des Absorptionsmaximums beim Übergang von einem Lösungsmittel zum anderen ist das Maß der unterschiedlichen Energie der Bindung zwischen dem Ion und dem Molekül des Lösungsmittels in der Solvatationshülle. Aprotische, dipolare Lösungsmittel, zu denen auch DMSO zählt, solvatisieren Anionen schwächer als protolytische Lösungsmittel. Ein quantitatives Maß der unterschiedlichen Solvation ist der Wert ΔE_T , der ein Maß der Stabilisierung des Anions der studierten Verbindung im protolytischen Lösungsmittel ist. Für seine Errechnung [12] (in kJ Mol^{-1}) gilt die Beziehung

$$\Delta E_T = 11,97 \cdot 10^4 \left(\frac{1}{\lambda_{\text{max1}}} - \frac{1}{\lambda_{\text{max2}}} \right) \quad (5)$$

$\lambda_{\max 1}$ — Maximum der Absorbanz des Bestandteiles im protolytischen Lösungsmittel in nm,

$\lambda_{\max 2}$ — Maximum der Absorbanz des Bestandteiles im aproten Lösungsmittel in nm.

Der Nullwert ΔE_T bedeutet, daß das Anion der studierten Verbindung auch im protolytischen Lösungsmittel schwach solvatiert ist.

In Tabelle 3 sind die Werte λ_{\max} der Anionen der Verbindungen DTA I—DTA V im protolytischen (40% CH₃OH, C₂H₅OH) sowie im aproten (DMSO) Lösungsmittel und die Werte ΔE_T , die aus Beziehung (5) errechnet wurden, zusammengefaßt.

Durch Vergleich der pK_{HR} -Werte der studierten Verbindungen in protolytischen als auch aproten Lösungsmitteln ist es möglich, den Grad der Lokalisierung der Ladung der Anionen dieser Verbindungen im Molekül zu beurteilen [16], sowie auch darüber zu entscheiden, welcher Faktor am meisten den Grad der unterschiedlichen Dissoziation der Elektrolyte [17] in DMSO und im protolytischen Lösungsmittel beeinflußt (Veränderung der dielektrischen Konstante des Lösungsmittels, unterschiedliche Basizität, Bildung von Wasserstoffbindungen u. a. m.).

In Tabelle 4 sind die pK_{HR} -Werte der Verbindungen DTA I—DTA V im protolytischen als auch aproten Lösungsmittel sowie auch die errechneten Werte ΔpK zusammengefaßt.

Aus Tabelle 2 sind die unterschiedlichen Eigenschaften der Verbindung DTA IV in DMSO verglichen mit den übrigen Phenylazoderivaten (DTA I—DTA III) ersichtlich. Die Verbindung DTA IV ist in DMSO eine wesentlich schwächere Säure als die übrigen Verbindungen dieser Gruppe.

Sie unterscheidet sich von den übrigen Verbindungen auch durch die Gestalt der Absorbanzkurven (Abb. 2). Während die übrigen Phenylazoderivate (DTA I—DTA III) symmetrische Absorbanzkurven haben (z. B. Abb. 1), entsprechen der dissoziierten Form der Verbindung DTA IV im sichtbaren Spektralbereich zwei Maxima der Absorbanz. Die herabgesetzte Azidität des Wasserstoffs der OH-Gruppe wird bei DTA IV mit der Möglichkeit des Entstehens einer intramolekularen Wasserstoffbindung dieses Wasserstoffs mit dem Stickstoffatom der Azogruppe erklärt. Ursache des Farbwechsels bei DTA IV ist das Entstehen einer orthochinoiden Struktur, die aus dem Anion R⁻ entsteht. Es kann angenommen werden, daß sich die negative Ladung am Hydroxylsauerstoff nach Abspaltung des Protons über das ganze Molekül verteilt (davon zeugt auch der niedrige Wert ΔpK in Tabelle 4). Deshalb stellen im Schema, welches die Deprotonierung des Moleküles veranschaulicht [8], das einfache und das chinoiden Anion nur zwei Grenzzustände dar. Die Asymmetrie der Absorbanzkurve der dissoziierten Form von DTA IV in DMSO wird gerade durch diese Tatsache bewirkt. In protolytischen Lösungsmitteln, die für die Solvataion der Anionen besser als aproten Lösungsmittel befähigt sind, wird diese Individualität des DTA IV-Anions unter-

Tabelle 3

Vergleich der Werte λ_{\max} der Anionen der Verbindungen DTA I—DTA V
im protolytischen Milieu und in DMSO

Verbindung	λ_{\max} R _{ROH} nm	λ_{\max} R _{DMSO} nm	ΔE_T kJ Mol ⁻¹
DTA I	595 ¹⁴ , 579 ¹⁴	584	-3,592
DTA II	560 ¹⁴ , 560 ¹⁴	565	1,917
DTA III	580 ⁷	577	-1,197
DTA IV	610 ⁸	616	1,917
DTA V	590 ¹⁵	595	1,796

a) in einem Milieu von 40 Vol.% Äthanol gemessene Werte [7, 8, 15],

b) in einem Milieu von 40 Gew.% Methanol gemessene Werte [14],

c) in einem Milieu von 90 Gew.% Methanol gemessene Werte [14].

Tabelle 4

Vergleich der pK_{HR}-Werte der Verbindungen DTA I—DTA V
in DMSO und im protolytischen Milieu

Verbindung	pK _{HR} DMSO	pK _{HR} ROH	$\Delta pK_{\text{DMSO-ROH}}$
DTA I	7,74±0,07	6,23 ^a 5,91 ± 0,04 ¹⁴	1,51 1,83
DTA II	8,45±0,07	6,27 ^a 6,63 ± 0,03 ¹⁴	2,18 1,82
DTA III	8,58±0,05	6,42 ^a	2,16
DTA IV	9,44±0,01	7,77±0,03 ⁸	1,67
DTA V	7,47±0,03	7,70±0,04 ¹⁵	-0,23

a) gemessen in 40 Vol.% Äthanol [7, 8, 15],

b) gemessen in 40 Gew.% Methanol [14].

drückt und tritt nicht in dem Maße wie in DMSO in Erscheinung. Der positive Wert ΔE_T für die Verbindung DTA IV (Tabelle 3) ist die Bestätigung für die geringere Solvataion des DTA IV-Anions in DMSO als im protolytischen Lösungsmittel.

Die dissoziierte Form des DTA IV hat im Unterschied zu den übrigen studierten Verbindungen in DMSO eine maximale Absorbanz bei $\lambda > 600$ nm und den Wert $\epsilon_R < 3 \cdot 10^4$ l Mol⁻¹ cm⁻¹. Dies wird ähnlich wie in protolytischen Lösungsmitteln durch ein unterschiedliches Verhalten der *o*- und *p*-chinoiden Elektronenverteilung bewirkt.

Die Verbindung DTA V bildet mit seinen Eigenschaften den Übergang zwischen den Verbindungen DTA IV und DTA I—DTA III. Aus den pK_{HR}-Werten in DMSO und dem Wert ΔpK (Tabelle 4) kann geschlossen werden, daß DMSO

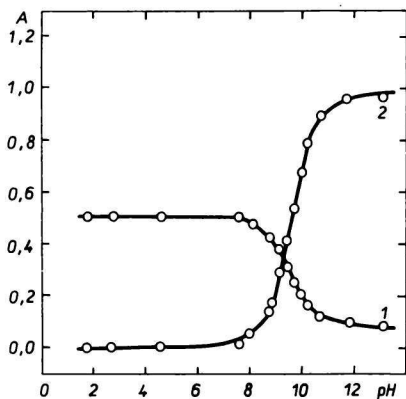


Abb. 4. Kurven $A_\lambda = f(\text{pH})$ der Verbindung DTA IV in DMSO.
Kurve 1. $\lambda = 476 \text{ nm}$; 2. $\lambda = 616 \text{ nm}$.
 $\text{p}K_{\text{HR}} = 9,30$.

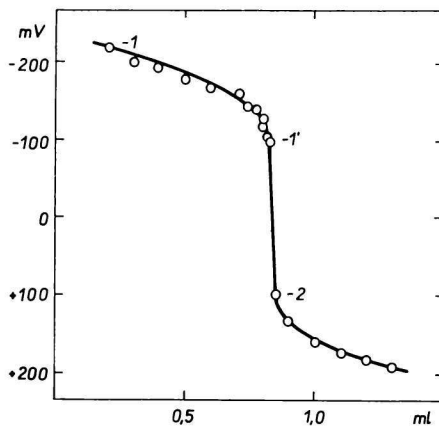


Abb. 5. Potentiometrische Titration einer $4,76 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ Lösung von Triäthylamin in DMSO mit einer $0,1 \text{ N}$ Lösung von Toluol-4-sulfonsäure in DMSO ($f = 0,9158$).
Farbumschläge der der titrierten Lösung zugegebenen Verbindung DTA V: 1. purpurblau; 2. orangeroth; 1'. grün.

mit seinen basischen Eigenschaften die im protolytischen Lösungsmittel teilweise auftretende schwache intramolekulare Wasserstoffbindung [15] zwischen dem Wasserstoff der OH-Gruppe und dem Stickstoffatom der Azogruppe zerstört. Infolgedessen ist der Wert $\Delta \text{p}K$ negativ. Die spektrophotometrischen Charakteristiken des Anions DTA V (λ_{max} , ϵ_{R^-}) kommen ähnlichen Charakteristiken des DTA'IV nahe. Damit wird das Entstehen eines *o*-chinoiden Anions bei der Dissoziation des Reagenses bewiesen.

Bei den Verbindungen DTA I—DTA III wird vorausgesetzt, daß die Ursache des Farbwechsels bei ihrer Dissoziation das Entstehen einer *p*-chinoiden Struktur ist [7]. Diese tritt auch in DMSO ähnlich wie in protolytischen Lösungsmitteln durch eine Verschiebung von λ_{max} der Formen R^- zu Werten von $\lambda < 600 \text{ nm}$ und durch erhöhte Werte von ϵ_{R^-} (Tabelle 1) in Erscheinung. Der Elektronendonator-Substituent in *o*-Stellung zur OH-Gruppe (DTA I) erhöht die Azidität dieser Verbindung im Vergleich mit einer Verbindung ohne solch einen Substituenten (DTA II) sowohl im protolytischen Medium als auch in DMSO. Diese Tatsache kann mit einer stabilisierenden Wirkung des Elektronendonator-Substituenten in *o*-Stellung zur OH-Gruppe auf die Ausbildung einer chinoiden Struktur erklärt werden.

Aus Tabelle 3 ist ersichtlich, daß die Anionen der Verbindungen mit einem Elektronendonator-Substituenten in *o*-Stellung zur sauren OH-Gruppe bei den Derivaten der 1-(7-Oxo-5,5-dimethyl-4,5,6,7-tetrahydrobenzthiazolyl-2-azo)-

phenole besser im aproten (negative Werte ΔE_T bei den Verbindungen DTA I und DTA III) als im protolytischen Milieu solvatisiert sind. Beim symmetrischen *p*-chinoiden Anion der Verbindung DTA II haben wir diese Tatsache nicht beobachtet.

Allgemein sind die Werte ΔE_T der Verbindungen DTA I—DTA V verhältnismäßig niedrig. Daraus kann gefolgert werden, daß die Anionen dieser Verbindungen wegen ihres großen Umfanges auch im protolytischen Milieu wenig solvatisiert sind.

Durch logarithmische Analyse der Kurven $A_\lambda = f(\text{pH})$ für die Verbindungen DTA I—DTA V wurden lineare Abhängigkeiten erzielt mit Richtungskoeffizienten, die dem Wert 1 nahe kamen (Tabelle 2). Das bedeutet, daß es in den gewählten Puffergemischen weder zur Homokonjugation der studierten Verbindungen noch zu ihrer Heterokonjugation mit Bestandteilen der Puffergemische kam.

Anwendbarkeit der Verbindungen DTA I—DTA V bei azidobasischen Titrationsen in DMSO

Die Farbübergänge der Indikatoren DTA I—DTA V und ihre Eignung für die visuelle Indikation des Äquivalenzpunktes bei azidobasischen Titrationsen in DMSO wurden mit Ergebnissen aus potentiometrischen Bestimmungen (Abb. 5) ähnlich wie in Arbeit [2] verglichen.

Es wurde die Möglichkeit der Anwendung dieser Indikatoren bei Titrationsen von schwachen Säuren in DMSO (Benzoessäure, NH_4^+) geprüft, aber der Farbwechsel des Indikatoren fand schon bei 20%iger Neutralisation der entsprechenden Säure statt. Besser bewährten sich diese Indikatoren bei Titrationsen von Substanzen basischen Charakters in DMSO. Als Modellverbindung wurde eine $4,76 \cdot 10^{-3}$ M Lösung von Triäthylamin in einem Gesamtvolumen von 20 ml DMSO mit einer Maßlösung von 0,1 M Toluol-4-sulfonsäure in DMSO titriert. Die Ergebnisse wurden ähnlich wie in Arbeit [2] erarbeitet und sind in Tabelle 5 angeführt.

Die Indikatoren DTA II und DTA IV geben wenig reproduzierbare Ergebnisse, da die Farbübergänge schleppend sind. Dies liegt in der geringeren Stabilität der Anionen dieser Verbindungen in DMSO begründet (positive und höhere Werte ΔE_T).

Bei Verbindung DTA IV bewirkt außerdem die Bildung einer intramolekularen Wasserstoffbindung der OH-Gruppe mit dem Stickstoffatom der Azogruppe einen schleppenden Farbumschlag.

Werden die angeführten Indikatoren nach Richtigkeit und Genauigkeit des Erfassens des Äquivalenzpunktes bei Titrationsen von Basen in DMSO angeordnet, ergibt sich folgende Reihenfolge:



Tabelle 5

Farbumschläge und Prozente der Neutralisation einer schwachen Base in DMSO bei visueller Titration mit Hilfe der Indikatoren DTA I—DTA V auf Ergebnisse aus potentiometrischen Titrationen* bezogen

Indikator	% der Neutralisation	$s_{\bar{x}}$	Farbumschlag
DTA I	99,41±0,74	0,280	purpurviolett—grün gelb
DTA II	98,39±2,17	0,803	purpurviolett—grün gelb
DTA III	99,73±1,20	0,454	purpurviolett—grün gelb
DTA IV	100,20±4,90	1,562	purpurblau—grün gelb
DTA V	99,50±0,88	0,332	purpurviolett—grün orange

* Ergebnisse sind der Durchschnitt aus 5 mit 95%iger Wahrscheinlichkeit statistisch erarbeiteten Werten [11].

Die Verbindung DTA I ist demnach am geeignetsten und DTA IV am wenigsten geeignet als azidobasischer Indikator in DMSO.

Literatur

1. Kuchár, E., *Chem. Zvesti* **24**, 28 (1970).
2. Kozáková, E., Madajová, V., Majer, P. und Smetanová, Z., *Chem. Zvesti* **29**, 590 (1975).
3. Kolthoff, I. M. und Coetze, J. F., *J. Amer. Chem. Soc.* **79**, 870 (1957).
4. Kolthoff, I. M., Chantooni, M. K., Jr., und Bhowmik, S., *J. Amer. Chem. Soc.* **88**, 5430 (1966).
5. Kolthoff, I. M., Bhowmik, S. und Chantooni, M. K., *Proc. Nat. Acad. Sci. USA* **56**, 1370 (1966).
6. Kolthoff, I. M. und Chantooni, M. K., *J. Phys. Chem.* **70**, 856 (1966).
7. Kuchár, E., Žiaková, T. und Belayová, J., *Acta Facult. Rer. Natur. Univ. Comenianae (Chimia)*, Tom **20**, 51 (1974).
8. Kuchár, E., Tormová, T. und Martinovičová, E., *Chem. Zvesti* **27**, 461 (1973).
9. Jaffé, H. H. und Orchin, M., *Theory and Applications of Ultraviolet Spectroscopy*. Wiley, London 1965.
10. Hildebrand, C. P. und Reilley, C. N., *Anal. Chem.* **29**, 258 (1957).
11. Eckschlager, K., *Chyby chemických rozborů*. (Fehler chemischer Analysen.) Státní nakladatelství technické literatury. (Staatlicher Verlag für technische Literatur.) Prag 1971.
12. Belikow, W. M., Belokoň, J. N. und Falejew, N. G., *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Chim.* **1971**, 335.
13. Fialkow, J. A., Žitomirskij, A. N. und Tarasenko, J. A., *Fizičeskaja chimija nevodnych rastvorov*. Izd. Chimija, Leningrad 1973.
14. Groidlová, A., Kozáková, E. und Kuchár, E., *Acta Facult. Rer. Natur. Univ. Comenianae (Chimia)*, im Druck.
15. Kuchár, E., Štekláč, M., Tormová, T. und Vasilová, M., *Acta Facult. Rer. Natur. Univ. Comenianae (Chimia)*, Tom **18**, 59 (1973).
16. Kolthoff, I. M., Chantooni, M. K., Jr., und Bhowmik, S., *J. Amer. Chem. Soc.* **90**, 23 (1968).
17. Kolthoff, I. M. und Chantooni, M. K., Jr., *J. Amer. Chem. Soc.* **90**, 5961 (1968).

Übersetzt von A. Muchová