

POLAROGRAPHISCHES VERHALTEN VON AROMATISCHEN AZOVERBINDUNGEN IN METHANOL, DIMETHYLSULFOXID UND DIMETHYLFORMAMID

von

D. JANNAKOUDAKIS, E. THEODORIDOU und P. KONDOULIS

(Physikalisch - Chemisches Laboratorium, Universität Thessaloniki)

(Received 23.2.1973)

Zusammenfassung: Es wird das polarographische Verhalten der Azobenzol-4-Carbonsäure, der 4'-Amino-Azobenzol-4-Carbonsäure und der 4'-Amino-Azobenzol-4-Sulfonsäure im Vergleich zu dem Verhalten des Azobenzols und des 4-Amino-Azobenzols in Methanol, Dimethylsulfoxid und Dimethylformamid untersucht. Die Diffusionskoeffizienten obiger Depolarisatoren werden in allen untersuchten Lösungsmitteln gegeben.

Es wird festgestellt, daß die Azobenzol-4-Carbonsäure in allen verwendeten Lösungsmitteln in zwei Stufen gleicher Höhe reduziert wird. Die erste Stufe entspricht der Reduktion der Hälfte des Depolarisators durch die Protonen der Carboxylgruppe und die zweite der Reduktion der nach Entfernung der Protonen entstehenden Anionen.

Im Falle der 4'-Amino-Azobenzol-4-Carbonsäure und der 4'-Amino-Azobenzol-4-Sulfonsäure erscheint nur in Methanol eine Vorstufe, deren Höhe aber kleiner als die Hälfte der Höhe der Gesamtstufe ist, wegen eines partiellen Festhaltens des Protons im Molekül unter Bildung von Zwitterionen. Diese zwei Säuren geben in Dimethylsulfoxid und Dimethylformamid keine Vorstufen. Ihre sauren Gruppen wirken nicht mehr als Protonendonatoren bei der Reduktion der Azo-zur Hydrazogruppe. Wahrscheinlich befinden sich diese Depolarisatoren in den zwei erwähnten Lösungsmitteln fast quantitativ als Zwitterionen.

Abstract: The polarographic behaviour of azobenzene-4-carbonic acid, 4'-amino-azobenzene-4-carbonic acid and 4'-amino-azobenzene-4-sulfonic acid is studied in comparison with that of azobenzene and 4-amino-azobenzene in solutions of methanol, dimethylsulfoxid and dimethylformamid. The diffusion coefficients of these depolarisers are given also in the same solvents.

It is found that the reduction of azobenzene-4-carbonic acid takes place in two steps of equal height in the used solvents. The first step corresponds to the reduction of the half quantity of the depolariser by the protons of the carbonic group and the second to the reduction of the remaining anions.

In the case of the acids 4'-amino-azobenzene-4-carbonic acid and 4'-amino-azobenzene-4-sulfonic acid prewaves appear only in methanolic solutions, the height of which is smaller than the half of the height of the whole reduction wave. This is due to partial binding of the proton in the molecule in the form of zwitterions. These acids do not yield a prewave in dimethylsulfoxid and dimethylformamid. Their acid groups do not act as proton-donors during the reduction of the azo-group towards an hydrazo-group. It is possible for these depolarisers to exist almost quantitatively in these solvents in the form of zwitterions.

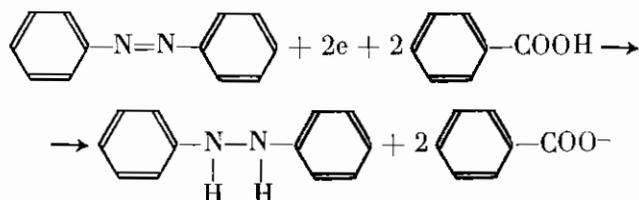
In früheren Arbeiten ist der Einfluß von verschiedenen Protonendonatoren auf das polarographische Verhalten der aromatischen Nitro-, Nitroso-, Azo-Verbindungen und Chinonen in Methanol, Dimethylsulfoxid, Dimethylformamid und Acetonitril untersucht worden¹⁻⁸.

Es wurde bei allen Fällen festgestellt, daß es durch Zusatz eines Protonendonators in äquimolekularer Konzentration zu derjenigen des Depolarisators eine Verlagerung eines Teiles der polyelektronischen Reduktionswelle zu positiveren Potentialen stattfindet, wobei eine charakteristische Vorstufe auftritt. Vorstufen dieser Art sind auch ohne Zusatz einer fremden Säure beobachtet worden, wenn im Molekül des Depolarisators selbst eine Gruppe vorhanden ist, welche als Protonendonator wirkt.

Es wurde ebenfalls festgestellt, daß der Quotient der Vorstufenhöhe durch die Höhe der gesamten Reduktionswelle des Depolarisators bei äquimolekularen Konzentrationen von Säure und Depolarisator gleich $1/n$ ist, wobei n die Zahl der aufgenommenen Elektronen der Gesamtreaktion darstellt.

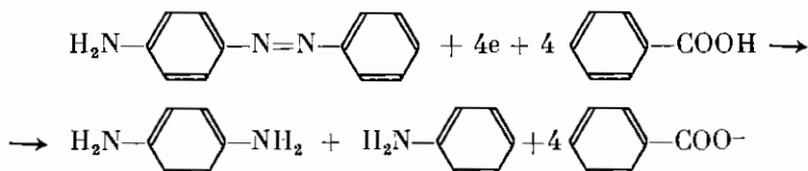
Für eine Verschiebung der gesamten polyelektronischen Reduktionswelle des Depolarisators nach positiveren Potentialen ist andererseits eine minimale Säurekonzentration erforderlich, die im Vergleich zu der Depolarisatorkonzentration mehrfach bei der Elektronenzahl des gesamten Elektroreduktionsprozesses sein soll. Die beobachteten Verschiebungen sind ebenfalls um so größer, je stärker die benutzten Säuren unter gleicher Säurekonzentration sind.

Im Falle der einfachen Azoverbindungen, die nicht selbst als Protonendonatoren wirken können, erhalten wir (ohne Säurezusatz) eine einfache zweielektronige Stufe (Abb. 2, Kurve a), während ein äquimolarer Zusatz von Benzoesäure die Ausbildung einer charakteristischen Vorstufe ergibt (Abb. 2, Kurve b), die halb so hoch wie die Gesamtstufe ist. Hierbei wird die Hälfte der Azoverbindung durch den Säurezusatz erleichtert reduziert gemäß der Bruttogleichung:



Besonderheiten zeigen p-Amino- und p-Dimethylamino-Azobenzol.

Während bis zu doppelt äquimolarem Säurezusatz sich das gleiche Bild ergibt wie bei Azobenzol, wächst die Stufenhöhe bei weiterem Säurezusatz an und strebt der doppelten Höhe, entsprechend einem vierelektronigen Schritt unter Spaltung der N-N-Bindung, zu ⁵:



In Abb. 1 ist der Einfluß der paraständigen Substituenten wiedergegeben. Um diesen Einfluß zu klären, wurden die Halbstufenpotentiale der Azoverbindungen, die selbst nicht Protonendonatoren sind, ohne und mit äquimolarer Benzoesäuremenge in Methanol gemessen. Nach steigendem Reduktionspotential geordnet ergibt sich die Reihe der Abb. 1.

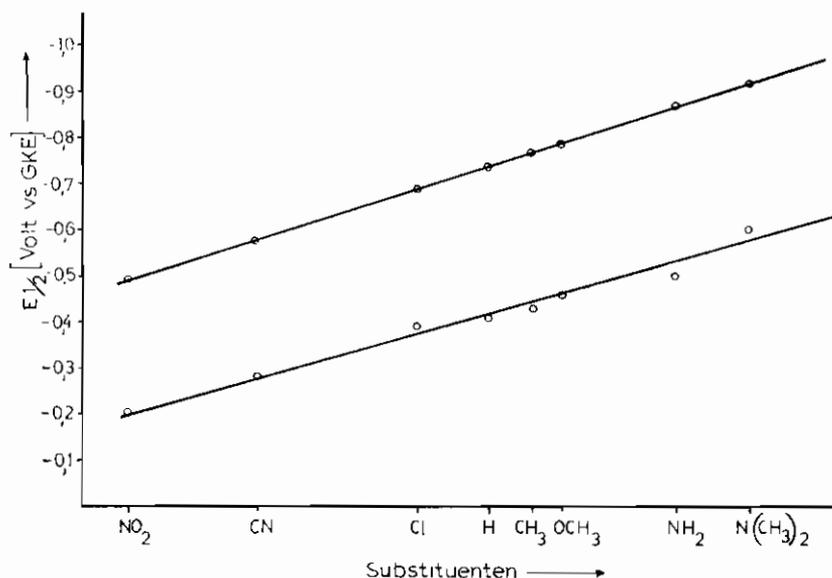


Abb. 1. Einfluß der paraständigen Substituenten auf das Halbstufenpotential der Azoverbindungen ohne und mit äquimolarer Benzoesäuremenge.

Am positiversten Potential steht die Gruppe, welche die geringste Elektronendichte an der Azogruppe bewirkt und am negativsten Potential jener Substituent, der die höchste Elektronendichte zur Folge hat und damit die Reduktion am stärksten erschwert. Aus dieser

Abbildung ist auch ersichtlich, daß die Beträge der Positivierung der Halbstufenpotentiale durch die Protonisierung von der Nitrogruppe zur Dimethylaminogruppe ebenfalls zunehmen. Die Protonisierung wirkt sich etwas stärker aus bei den Verbindungen mit grösserer Elektronendichte an der zu reduzierenden Gruppe.

Aus dem Wert des Halbstufenpotentials von p-Dimethylaminoazobenzol bei äquimolarem Säurezusatz ist im übrigen ersichtlich, daß die Dimethylaminogruppe in Methanol nicht etwa protonisiert vorliegt, da sie sonst in der Substituentenreihe zu einem positiveren Halbstufenpotential Anlaß geben würde.

In der vorliegenden Arbeit wird das polarographische Verhalten der Azobenzol-4-Carbonsäure, der 4'-Amino-Azobenzol-4-Carbonsäure und der 4'-Amino-Azobenzol-4-Sulfonsäure im Vergleich zu dem Verhalten des Azobenzols und des 4-Amino-Azobenzols in Methanol, Dimethylsulfoxid und Dimethylformamid untersucht.

EXPERIMENTELLES UND ERGEBNISSE

Die polarographischen Kurven wurden mit dem Polarographen «Polariter PO4» der Firma Radiometer aufgenommen. Die benutzte Meßzelle zur Aufnahme der Polarogramme und zur Ermittlung des Diffusionsgrenzstroms war die von Holleck und Becher⁹ beschriebene, welche teilweise abgeändert wurde, wie in einer anderen Arbeit angegeben wird¹⁰. Die polarographische Meßzelle wie auch die Lösungen wurden bei 25° C thermostatiert. Die jeweilige Depolarisator-Konzentration in der für die Aufnahme des Polarogramms benutzten Lösung war stets 10^{-3} Mol.lit⁻¹. Als Grundelektrolyt wurde LiCl genommen, dessen Konzentration in der Lösung 0,1 M war. Die Entlüftung der zur Messung bestimmten Lösungen erfolgte durch Durchleiten von reinem Stickstoff. Um Konzentrationsänderungen zu vermeiden, wurde der Stickstoff vorher durch eine Waschflasche geleitet, die jeweils mit der zur Messung bestimmten Lösung aufgefüllt war.

Die Potentialangaben sind auf die wäßrige gesättigte KCl-Kalomel-Elektrode (G.K.E.) bezogen.

Das Methanol «puriss p.a. absolut und acetonfrei» wurde von der Fa Fluka A.G. bezogen. Das Dimethylsulfoxid war von der Fa Fluka, Reinheitsgrad «puriss p.a.» Das N,N-Dimethylformamid war der Firma Merck «zur Synthese». Das Azobenzol, das 4-Amino-Azobenzol und die Azobenzol-4-Carbonsäure, sowie das LiCl waren der Firma Fluka, Reinheitsgrad «puriss p.a.». Die 4'-Amino-Azobenzol-4-Carbonsäure und die 4'-Amino-Azobenzol-4-Sulfonsäure sind von der Firma

«Ferak» geliefert worden. Die Benzoesäure war von der Firma Carlo Erba, Reinheitsgrad R.S.

In Abb. 2 werden zum Vergleich die polarographischen Kurven des Azobenzols (mit und ohne äquimolare Benzoesäuremenge), des 4-Amino-Azobenzols, der Azobenzol-4-Carbonsäure, der 4'-Amino-Azobenzol-4-Carbonsäure und der 4'-Amino-Azobenzol-4-Sulfonsäure in Methanol angegeben.

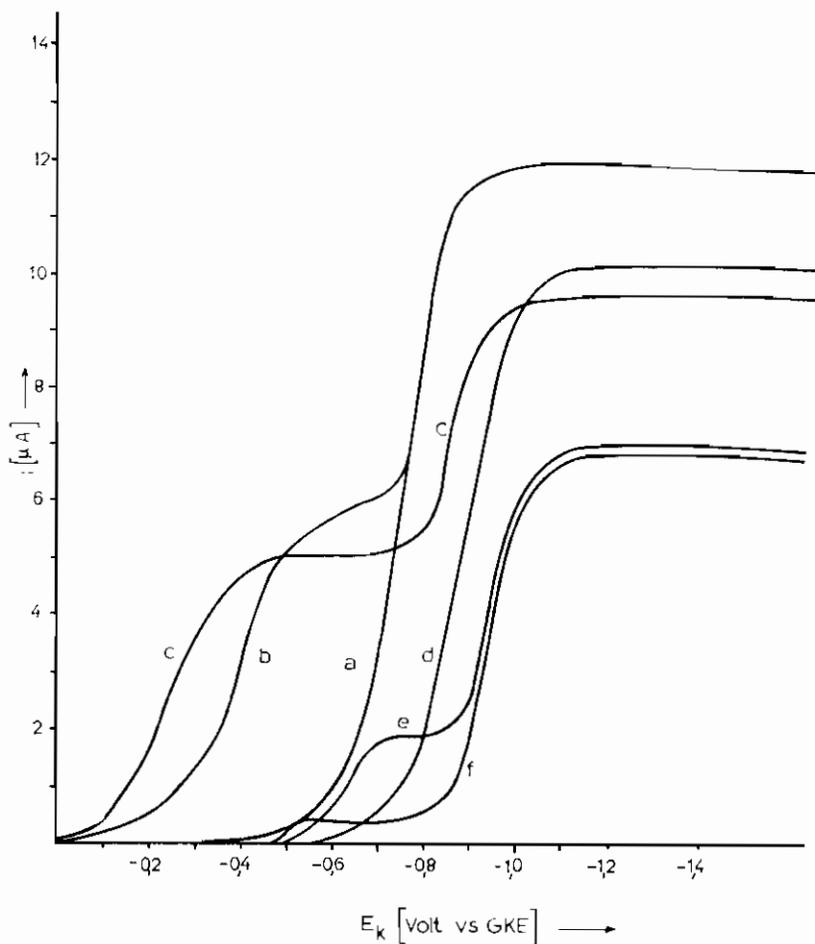
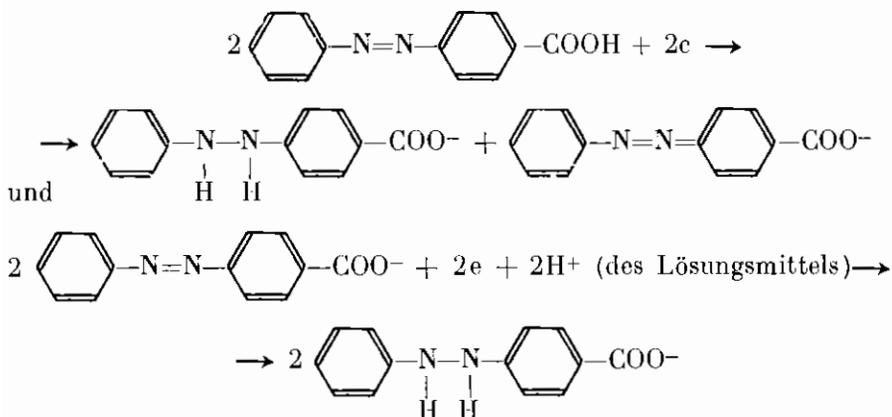


Abb. 2. Strom-Spannungs-Kurven von Azoverbindungen ($10^{-3} M$) in Methanol. Grundelektrolyt LiCl 0,1 M. a) Azobenzol, b) Azobenzol mit äquimolarer Benzoesäuremenge, c) Azobenzol-4-Carbonsäure, d) 4-Amino-Azobenzol, e) 4'-Amino-Azobenzol-4-Carbonsäure, f) 4'-Amino-Azobenzol-4-Sulfonsäure.

Aus dieser Abbildung ist ersichtlich, daß ein äquimolarer Zusatz von Benzoesäure tatsächlich die Ausbildung einer Vorstufe zur Folge hat, die genau halb so hoch wie die Gesamtstufe ist. Dasselbe wird auch im Falle der Azobenzol-4-Carbonsäure beobachtet. Hierbei nehmen wir an, daß die erste Stufe der Reduktion der Hälfte des Depolarisators unter Annahme von zwei Elektronen und unter Anwendung der Protonen der Carboxylgruppe des Depolarisators entspricht, während die zweite Stufe der zweielektronigen Reduktion der nach Entfernung des Protons entstehenden anionischen Form entspricht:



Wir bemerken, daß das Halbstufenpotential der zweiten Reduktionsstufe der Azobenzol-4-Carbonsäure $-0,86$ V ist, während das Halbstufenpotential des Azobenzols $-0,74$ V beträgt. Es wird also eine Versetzung des Halbstufenpotentials um $0,12$ V nach negativeren Potentialwerten beobachtet, welche der Umwandlung des Substituenten von $-\text{COOH}$ in $-\text{COO}^-$ zuzuschreiben ist.

Bei Azobenzol (Kurve a) und 4-Amino-Azobenzol (Kurve d) erscheint keine Vorstufe ohne die Zugabe einer Säure.

Bei 4'-Amino-Azobenzol-4-Carbonsäure erscheint eine Vorstufe, deren Höhe aber kleiner als die Hälfte der Höhe der Gesamtstufe ist. Dies wird dem partiellen Festhalten des Protons der Carboxylgruppe im Azoverbindung-Molekül zugegeben, wobei sich in Methanol Ammonium- oder Azonium-Ionen¹¹ entstehen, die in diesem Fall als Zwitterionen vorstehen.

Noch kleiner ist die Vorstufe im Falle der 4'-Amino-Azobenzol-4-Sulfonsäure. Dabei wird das Proton der Sulfongruppe im Molekül stärker festgehalten.

Das Halbstufenpotential der Vorstufe beträgt -0,63 V für die 4'-Amino-Azobenzol-4-Carbonsäure und -0,51 V für die 4'-Amino-Azobenzol-4-Sulfonsäure, während das Halbstufenpotential der nach der Entfernung des Protons entstehenden Form für beide Verbindungen gleich ist (-0,95 V).

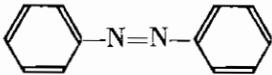
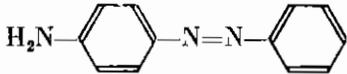
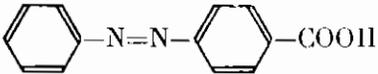
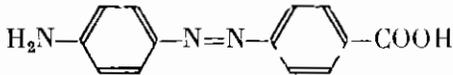
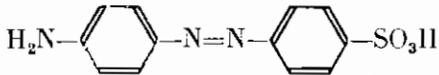
Große Veränderungen sind bei der Gesamthöhe der zweielektro-nischen Kurve für die verschiedenen Depolarisatoren in Methanol zu beobachten. Dies wird dem verschiedenen Diffusionskoeffizienten der Moleküle dieser Depolarisatoren in Methanol zugegeben.

Auf Grund der experimentellen Ergebnisse in methanolischen Lösungen und der verbesserten Gleichung¹² des Diffusionsgrenzstroms von Ilcovic :

$$\bar{i} = 0,267 nF (C-C_0) D^{1/2} m^{2/3} t^{1/6} \left[1 + 3,4 \frac{D^{1/2} t^{1/6}}{m^{1/3}} \right],$$

welche für sphärische Diffusionsbedingungen an der Quecksilbertropf-elektrode gilt, wurden die Diffusionskoeffizienten der verschiedenen Depolarisatoren in Methanol berechnet.

Die erhaltenen Werte des Diffusionskoeffizienten, die sich aus verschiedenen Werten des Diffusionsgrenzstroms, bezogen auf verschie-dene Werte von Tropfzeit, ermittelt wurden, sind wie folgt :

Azoverbindung	D(cm ² /sec).10 ⁶
	11,25
	8,50
	7,40
	4,15
	4,05

Es ist ersichtlich, daß es einen großen Unterschied zwischen den Diffusionskoeffizienten der verschiedenen substituierten Azoverbin-dungen in methanolischen Lösungen gibt.

Wenn als Lösungsmittel das Dimethylsulfoxid benutzt wird, beobachten wir wieder eine charakteristische Vorstufe im Falle der Azobenzol-4-Carbonsäure, welche halb so hoch wie die Gesamtstufe ist (Abb. 3, Kurve b). Im Falle der 4'-Amino-Azobenzol-4-Carbonsäure und der 4'-Amino-Azobenzol-4-Sulfonsäure erscheint aber keine Vorstufe in Dimethylsulfoxid. In diesem Lösungsmittel wirkt die im Molekül des Depolarisators vorhandene saure Gruppe bei der Reduktion der Azogruppe zur Hydrazogruppe nicht mehr als Protonendonator. Hierbei wird wahrscheinlich das Proton unter Bildung von Zwitterionen völlig im Molekül festgehalten.

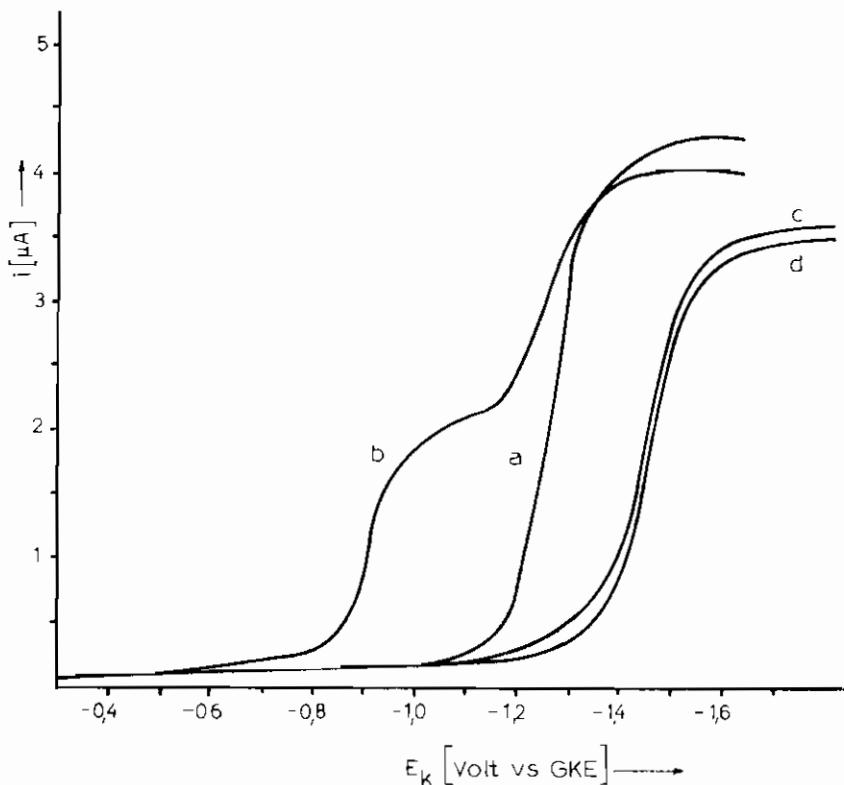


Abb. 3. Strom-Spannungs-Kurven von Azoverbindungen (10^{-3} M) in Dimethylsulfoxid. Grundelektrolyt LiCl 0,1 M. a) Azobenzol, b) Azobenzol-4-Carbonsäure, c) 4'-Amino-Azobenzol-4-Carbonsäure, d) 4'-Amino-Azobenzol-4-Sulfonsäure.

In Dimethylsulfoxid hat das Halbstufenpotential der zweielektronischen Welle der zwei Amino-Azobenzol-Säuren ungefähr den gleichen Wert (-1,45 V) und ist gegen dasjenige des Azobenzols ($E_{1/2} = -1,25$ V) um 0,20 V nach negativeren Potentialwerten versetzt.

Die Berechnung der Diffusionskoeffizienten der untersuchten Azoverbindungen in Dimethylsulfoxid gab schließlich folgende Ergebnisse :

Azoverbindung	D (cm ² /sec).10 ⁶
Azobenzol	1,45
Azobenzol-4-Carbonsäure	1,15
4' -Amino-Azobenzol-4-Carbonsäure	0,65
4' -Amino-Azobenzol-4-Sulfonsäure	0,60

Obige Werte sind viel kleiner als diejenigen im Falle des Methanols, was der größeren Viskosität und der stärkeren Solvation der Azoverbindungen in Dimethylsulfoxid zuzuschreiben ist.

In Dimethylformamid zeigt wieder die Azobenzol-4-Carbonsäure eine Vorstufe, deren Höhe die Hälfte der Gesamthöhe beträgt. Die Säuren 4' -Amino-Azobenzol-4-Carbonsäure und 4' -Amino-Azobenzol-4-Sulfonsäure zeigen keine Vorstufe in Dimethylformamid. Auch in diesem Lösungsmittel wird also das Proton der Carbon- b.z.w. der Sulfongruppe unter Bildung von Zwitterionen völlig im Molekül festgehalten. Die Gruppen -COOH und -SO₃H können auch in Dimethylformamid nicht als Protonendonatoren bei der Reduktion der Azozur Hydrazogruppe wirken.

In Dimethylformamid hat das Halbstufenpotential der zwei untersuchten Amino-Azobenzol-Säuren ungefähr den gleichen Wert (-1,40 V) und ist gegen dasjenige des Azobenzols ($E_{1/2} = -1,25$ V) um 0,15 V nach negativeren Potentialwerten versetzt.

In Dimethylformamid werden ebenfalls große Unterschiede bei den Werten des Diffusionsgrenzstroms für die untersuchten Depolarisatoren beobachtet (Abb. 4).

Die Berechnung der Diffusionskoeffizienten auf Grund der erhaltenen Werte des Diffusionsgrenzstroms hat folgende Daten gegeben :

Azoverbindung	D (cm ² /sec).10 ⁶
Azobenzol	7,40
Azobenzol-4-Carbonsäure	3,15
4' -Amino-Azobenzol-4-Carbonsäure	2,30
4' -Amino-Azobenzol-4-Sulfonsäure	2,00

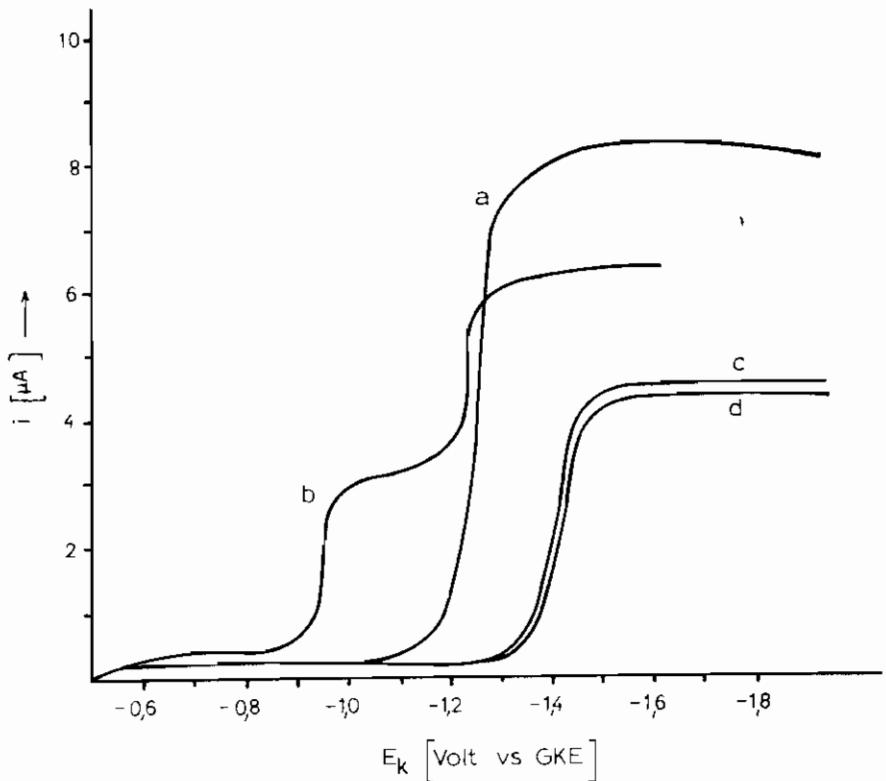


Abb. 4. Strom-Spannungs-Kurven von Azoverbindungen ($10^{-3} M$) in Dimethylformamid. Grundelektrolyt $LiCl$ $0,1 M$. a) Azobenzol, b) Azobenzol-4-Carbonsäure, c) 4'-Amino-Azobenzol-4-Carbonsäure, d) 4'-Amino-Azobenzol-4-Sulfonsäure.

Im Falle des Dimethylformamids wurde ebenfalls festgestellt, daß der Zusatz von fremden Säuren die Erscheinung einer Vorstufe zur Folge hat, die Versetzung der Stufe zu positiveren Potentialen ist aber klein, auch wenn die Salzsäure als Protonendonator verwendet wird (Abb. 5).

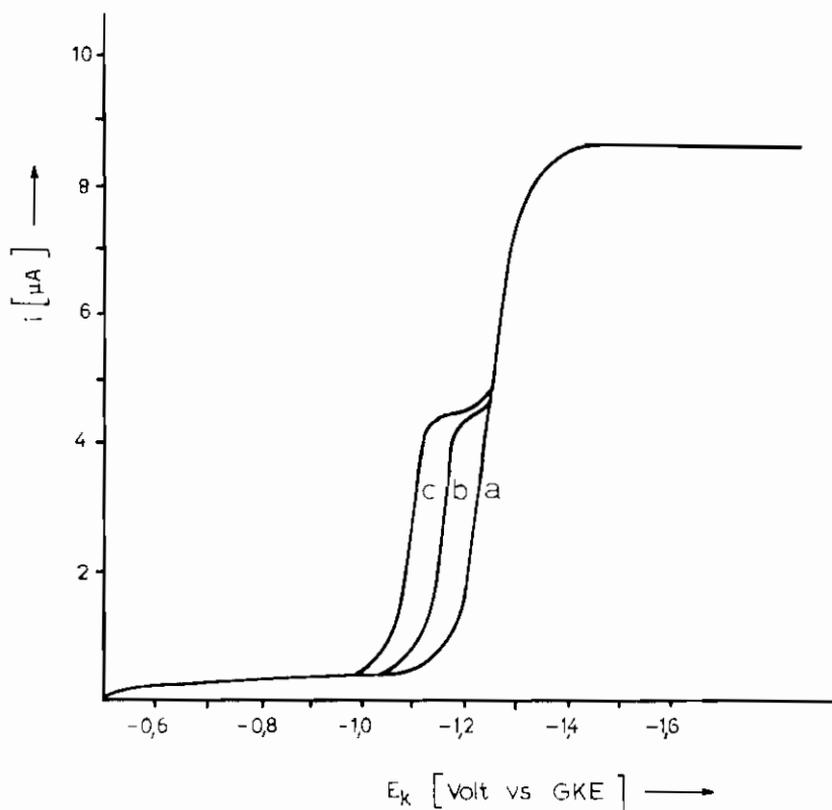


Abb. 5. Strom-Spannungs-Kurven von Azobenzol ($10^{-3} M$) in Dimethylformamid. Grundelektrolyt LiCl 0,1M. a) ohne Säurezusatz, b) mit äquimolarer Benzoesäuremenge, c) mit äquimolarer HCl-Menge.

Das HCl wirkt also viel schwächer als Protonendonator in Dimethylformamid als in Methanol, wobei eine starke Versetzung der charakteristischen Vorstufe zu beobachten ist.³⁻⁶

LITERATUR

1. D. JANNAKOUDAKIS, A. WILDENAU : Z. Naturforsch., **22b**, 118 (1967).
2. D. JANNAKOUDAKIS, A. WILDENAU : Z. Naturforsch., **22b**, 603 (1967).
3. D. JANNAKOUDAKIS, G. STALIDIS : Chimika Chronika, **32A**, 79 (1967).
4. D. JANNAKOUDAKIS, L. HOLLECK, A. WILDENAU : J. Electroanal. Chem. and Interfacial Electrochem. **15**, 83 (1967).

5. L. HOLLECK, D. JANNAKOUDAKIS, A. WILDENAU : *Elektrochimika Acta*, **12**, 1523 (1967).
6. D. JANNAKOUDAKIS, G. STALIDIS, G. KOKKINIDIS : *Sci. Annals, Fac. Phys. & Mathem., Univ. Thessaloniki* **11**, 477 (1971).
7. D. JANNAKOUDAKIS, G. STALIDIS, G. KOKKINIDIS : *Chimika Chronika, New Series*, **1**, 55 (1972).
8. D. JANNAKOUDAKIS, I. MOUMTZIS, P. KARABINAS : *Sci. Annals, Fac. Phys. & Mathem., Univ. Thessaloniki* **12**, 287 (1972).
9. L. HOLLECK, D. BECHER : *J. Electroanal. Chem.* **4**, 321 (1962).
10. D. JANNAKOUDAKIS, I. MOUMTZIS, P. KARABINAS : *Chimika Chronika*, **33A**, 128 (1968).
11. D. JANNAKOUDAKIS, E. THEODORIDOU, A. PELEKOURTSA : *Chimika Chronika, New Series*, **1**, 67 (1972).
12. J. KOUTECKY : *Ceskoslov. cas. fus.*, **2**, 117 (1952). *Czechoslov. J. Phys.*, **2**, 50 (1953).

Π Ε Ρ Ι Λ Η Ψ Η

ΠΟΛΑΡΟΓΡΑΦΙΚΗ ΣΥΜΠΕΡΙΦΟΡΑ ΑΡΩΜΑΤΙΚΩΝ ΑΖΩΕΝΩΣΕΩΝ ΕΝΤΟΣ ΜΕΘΑΝΟΛΗΣ, ΔΙΜΕΘΥΛΟΣΟΥΛΦΟΞΕΙΔΙΟΥ ΚΑΙ ΔΙΜΕΘΥΛΟΦΟΡΜΑΜΙΔΙΟΥ

Υπό

Δ. ΓΙΑΝΝΑΚΟΥΔΑΚΗ, Ε. ΘΕΟΔΩΡΙΔΟΥ ΚΑΙ Π. ΚΟΝΤΟΥΛΗ

(*Εργαστήριο Φυσικής Χημείας Πανεπιστημίου Θεσσαλονίκης*)

Μελετᾶται ἡ πολαρογραφικὴ συμπεριφορὰ τοῦ ἀζωβενζολοκαρβονικοῦ ὀξέος, τοῦ π - ἀμινο - ἀζωβενζολοκαρβονικοῦ ὀξέος καὶ τοῦ π - ἀμινο - ἀζωβενζολοσουλφονικοῦ ὀξέος ἐν συγκρίσει πρὸς τὴν τοιαύτην τοῦ ἀζωβενζολίου καὶ π - ἀμινο - ἀζωβενζολίου εἰς μεθανολικά, διμεθυλοσουλφοξειδικὰ καὶ διμεθυλοφορμαμίδικὰ διαλύματα καὶ παρέχονται οἱ συντελεσταὶ διαχύσεως τῶν ἀποπολωτῶν αὐτῶν εἰς τὰ τρία διαλυτικὰ μέσα.

Διαπιστοῦται ὅτι τὸ ἀζωβενζολοκαρβονικὸν ὀξύ δίδει καὶ εἰς τὰ τρία μελετηθέντα διαλυτικὰ μέσα χαρακτηριστικὰ προκύματα ἀντιστοιχοῦντα εἰς τὸ ἥμισυ τοῦ ὕψους τοῦ ὀλικοῦ διηλεκτρονικοῦ κύματος. Ἐχομεν δηλαδὴ δύο βαθμίδας ἀναγωγῆς. Ἡ πρώτη ἀντιστοιχεῖ εἰς τὴν διὰ τῶν πρωτονίων τῆς καρβονικῆς ὁμάδος ἀναγωγὴν τῆς ἡμισείας ποσότητος τοῦ ἀποπολωτοῦ καὶ ἡ δευτέρα εἰς τὴν ἀναγωγὴν τῶν ἀπομενόντων ἀνιόντων.

Εἰς τὴν περίπτωσιν τῶν δύο ἄλλων ὀξέων, ἤτοι τοῦ π - ἀμινο - ἀζωβενζολοκαρβονικοῦ ὀξέος καὶ τοῦ π - ἀμινο - ἀζωβενζολοσουλφονικοῦ ὀξέος, μόνον εἰς τὰ μεθανολικά διαλύματα ἐμφανίζονται προκύματα μικροτέρου ὅμως τοῦ ἡμίσεος ὕψους λόγω μερικῆς δεσμεύσεως τῶν πρωτονίων ἐντὸς τοῦ μορίου ὑπὸ μορφήν ἐπαμφοτεριζόντων ἰόντων. Τὰ δύο αὐτὰ ὀξέα εἰς τὸ διμεθυλοσουλφοξειδίου καὶ τὸ διμεθυλοφορμαμίδίου δὲν ἐμφανίζουν προκύματα. Αἱ ὀξινὸι ὁμάδες αὐτῶν δὲν δροῦν ὡς δόται πρωτονίων κατὰ τὴν ἀναγωγὴν τῆς ἀζωμάδος πρὸς τὴν ὕδραζωμάδα. Πιθανὸν εἰς τὰ διαλυτικὰ αὐτὰ μέσα νὰ εὐρίσκωνται σχεδὸν ποσοτικῶς οἱ ἀποπολωταὶ αὐτοὶ ὑπὸ τὴν μορφήν τῶν ἐπαμφοτεριζόντων ἰόντων.