

Hans Bock und Jürgen Kroner¹⁾

Azo-Verbindungen, VII²⁾

Substituenten-Effekte bei Azodicarbonsäure-Derivaten und ihre Deutung durch *Hückel*-MO-Rechnungen

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Universität München

(Eingegangen am 12. November 1965)



Für Untersuchungen über Farbe und Konstitution bei Azo-Verbindungen wurden als Modell-Substanzen 14 teils bekannte, teils unbekannte Azodicarbonsäure-Derivate vom Typ $Y-OC-N=N-CO-Y'$ hergestellt und ihre Elektronen- und Schwingungsspektren vermessen. Die Effekte der Substituenten Y und Y' auf $n \rightarrow \pi^*$ - und $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergänge sowie auf die C=O-Valenzschwingungsfrequenzen zeigen Regelmäßigkeiten, die sich anhand von *Hückel*-MO-Rechnungen semiquantitativ interpretieren lassen.



Die farbbedingenden $n \rightarrow \pi^*$ -Übergänge von Phosphor-azo-Verbindungen $Y_2OP-N=N-POY_2$ ³⁾ und $C_6H_5-N=N-POY_2$ ²⁾ liegen unerwartet langwellig. Eine Klärung dieses vermutlich auf π^*/d -Wechselwirkungen zurückzuführenden Absorptionsverhaltens erforderte weiteres spektroskopisches Vergleichsmaterial⁴⁾, wobei die ungewisse thermische Stabilität unbekannter Azo-Verbindungen nach bekannten Verbindungsklassen Ausschau halten ließ. Die Elektronenspektren der stabilen Azodicarbonsäure-Derivate haben bislang keine vergleichende Charakterisierung erfahren.

A. Darstellung und Eigenschaften der Azodicarbonsäure-Derivate

Symmetrisch substituierte Azodicarbonsäure-Derivate $Y-OC-N=N-CO-Y'$ ($Y = Y'$) gewinnt man zumeist über die 1.2-disubstituierten Hydrazine, die durch zweistufige Acylierung von Hydrazin nach den Gleichungen (1) und (2) ohne Isolierung von **1** zugänglich sind.

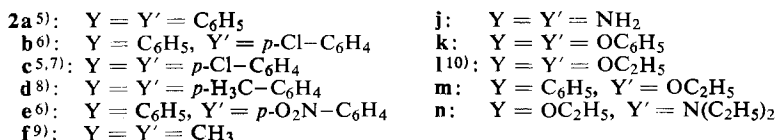
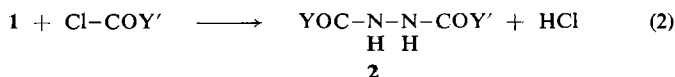
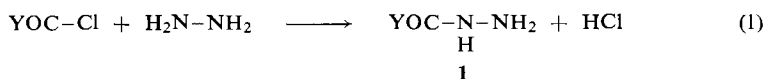
Auf prinzipiell gleichem Wege unter Isolierung von **1** und Umsetzung mit einem zweiten Säurechlorid ($Y \neq Y'$) nach Gleichung (2) stellten wir die unsymmetrischen Hydrazin-Verbindungen **2b**, **2e**, **2m** und **2n** dar. Das Hydrazin-dicarbonsäure-(1.2)-

¹⁾ Diplomarb. J. Kroner, Univ. München 1963.

²⁾ VI. Mittel.: H. Bock und E. Baltin, Chem. Ber. **98**, 2844 (1965).

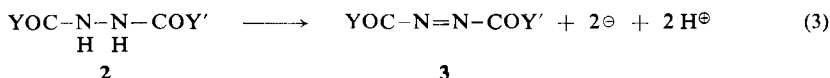
³⁾ H. Bock und G. Rudolph, Chem. Ber. **94**, 1457 (1961), sowie **98**, 2273 (1965).

⁴⁾ H. Bock, G. Rudolph, E. Baltin und J. Kroner, Angew. Chem. **77**, 469 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. **4**, 457 (1965).

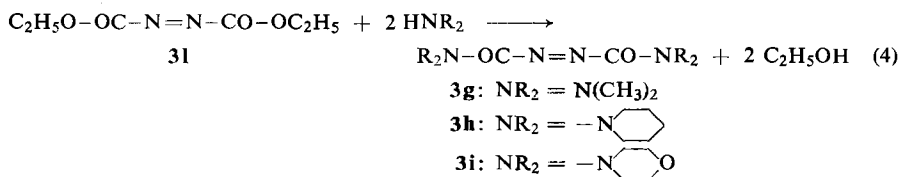


diamid (**2j**) (Y = Y' = NH₂) wurde aus Hydrazinhydrat und Kaliumcyanat¹¹⁾ erhalten.

Oxydation der Hydrazin-Verbindungen **2** führt zu den entsprechenden Azodicarbonsäure-Derivaten **3**:







Als Oxydationsmittel bewährten sich *N*-Brom-succinimid¹²⁾ in Methylenchlorid für **2a**–**e**, **2k**, **2m** und **2n**, Brom in Methylenchlorid¹³⁾ für **2f**, Kaliumdichromat in konz. Schwefelsäure¹¹⁾ für **2j** sowie konz. Salpetersäure¹⁴⁾ für **2l**. Abweichend von vorstehendem Syntheseweg sind die Azodicarbonsäure-bis-dialkylamide **3g**, **3h** und **3i** vorteilhafter durch Dialkylaminolyse von Azodicarbonsäure-diäthylester (**3l**) erhältlich¹⁵⁾:



Die dargestellten Azodicarbonsäure-Derivate sind mit Eigenschaften und Ausbeuten in Tab. 1 zusammengefaßt.

- 5) *H. H. Hatt*, *Org. Syntheses*, Coll. Vol. II, S. 208, New York 1957, sowie *E. C. Gilbert*, *J. Amer. chem. Soc.* **49**, 286 (1927).
- 6) *P. R. Frey* und *E. C. Gilbert*, *J. Amer. chem. Soc.* **59**, 1344 (1937).
- 7) *R. Stollé* und *A. Benrath*, *J. prakt. Chem.* [2] **70**, 263 (1904), sowie *R. Stollé* und *W. Reichert*, *ebenda* [2] **123**, 82 (1929).
- 8) *W. Autenrieth* und *G. Thomae*, *Ber. dtsch. chem. Ges.* **57**, 436 (1924).
- 9) *R. Stollé*, *J. prakt. Chem.* [2] **69**, 145 (1904), sowie *Ber. dtsch. chem. Ges.* **45**, 274 (1912).
- 10) *N. Rabjohn*, *Org. Syntheses*, Coll. Vol. III, S. 375, New York 1955.
- 11) *J. Thiele*, *Liebigs Ann. Chem.* **271**, 127 (1892), sowie *A. T. D'Arcangelo*, *Rev. Fac. Ci. quim., Univ. nac. La Plata* **18**, 81 (1943), *C. A.* **41**, 948 (1947).
- 12) *H. Bock*, *G. Rudolph* und *E. Baltin*, *Chem. Ber.* **98**, 2054 (1965).
- 13) *H. H. Inhoffen*, *H. Pommer* und *F. Bohlmann*, *Chem. Ber.* **81**, 507 (1948).
- 14) *C. K. Ingold* und *S. D. Weaver*, *J. chem. Soc.* [London] **127**, 381 (1925).
- 15) *O. Diels* und *P. Fritzsche*, *Ber. dtsch. chem. Ges.* **44**, 3020 (1911), sowie *K. E. Cooper* und *E. H. Ingold*, *J. chem. Soc.* [London] **1926**, 1894.

Tab. 1. Eigenschaften und Ausbeuten der dargestellten Azodicarbonsäure-Derivate 3a—o

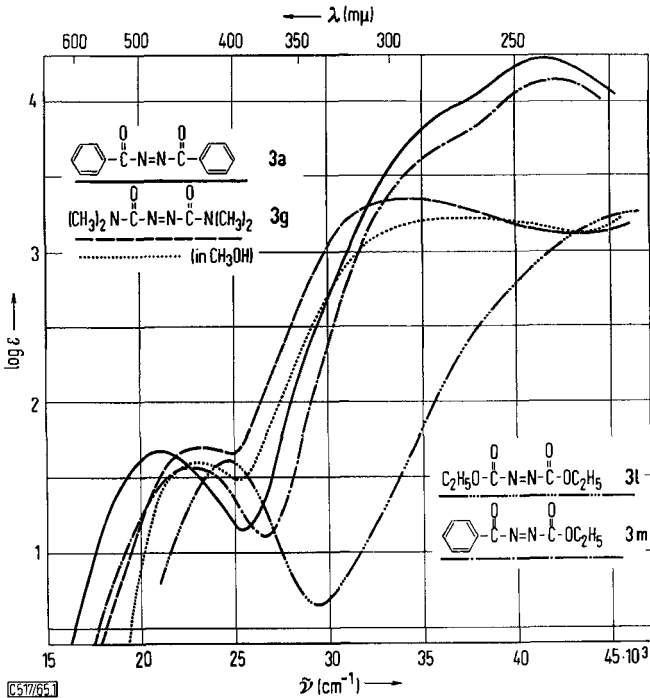
Nr.	Y—OC—N=N—CO—Y' Y	Y'	Aussehen	Schmp. Sdp./Torr	% Ausb.
3a	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	orangefarbene Nadeln	117—119° (Zers.)	70
b	C ₆ H ₅	<i>p</i> -Cl—C ₆ H ₄	gelbe Nadeln	93—94°	46
c	<i>p</i> -Cl—C ₆ H ₄	<i>p</i> -Cl—C ₆ H ₄	gelbe Kristalle	146—147° (Zers.)	62
d	<i>p</i> -H ₃ C—C ₆ H ₄	<i>p</i> -H ₃ C—C ₆ H ₄	gelbe Nadeln	118° (Zers.)	79
e	C ₆ H ₅	<i>p</i> -O ₂ N—C ₆ H ₄	braunrote Blättchen	127—128° (Zers.)	79
f	CH ₃	CH ₃	rotes Öl	(Zers.)	3.5
g	N(CH ₃) ₂	N(CH ₃) ₂	gelbe Kristalle	111—112°	61
h			gelbe Körner	130—132°	20
i			orangefarbene Nadeln	140—141°	100
j	NH ₂	NH ₂	orangefarbene Nadeln	212° (Zers.)	36
k	OC ₆ H ₅	OC ₆ H ₅	rote Nadeln	121—123°	72
l	OC ₂ H ₅	OC ₂ H ₅	orangefarbenes Öl	104—106°/12	50
m	C ₆ H ₅	OC ₂ H ₅	rotes Öl	—	79
n	OC ₂ H ₅	N(C ₂ H ₅) ₂	orangefarbenes Öl	—	67
o	OK	OK	(s. Tab. 2, Fußnote ^b)	—	—

B. Elektronenspektren der Azodicarbonsäure-Derivate

Die Elektronenspektren der Azodicarbonsäure-Derivate (Abbild. 1) zeigen bis 45000/cm je nach Substituenten Y zwei bzw. drei unterscheidbare Absorptionen: Im sichtbaren Spektralbereich finden sich mit Maxima zwischen 20850—25000/cm meist gut abgesetzt die intensitätsschwachen symmetrischen $n \rightarrow \pi^*$ -Banden. Im ultravioletten Gebiet enthalten die ansteigenden Absorptionskurven zum Teil Wendepunkte; die intensiven Maxima der phenylhaltigen Verbindungen liegen bereits an der Grenze beginnender Eigenabsorption des Lösungsmittels Dioxan. Die aus den Spektren ablesbaren Zahlenwerte¹⁶⁾ sind in Tab. 2 aufgeführt.

Für die Zusammenhänge zwischen Farbe und Konstitution bei Azo-Verbindungen ergeben sich aus den langwellig gelegenen Maxima die folgenden Aussagen: Die $n \rightarrow \pi^*$ -Übergänge der Azodicarbonsäure-Derivate ($\nu_{\max}^{n \rightarrow \pi^*} = 20850\text{—}25000/\text{cm}$) sind gegenüber denen der vergleichbaren Azo-bis(phosphorsäure)-Verbindungen ($\nu_{\max}^{n \rightarrow \pi^*} = 17600\text{—}18800/\text{cm}$) um 3200—6200/cm, entsprechend 9—17 kcal/Mol, hypsochrom verschoben, ein Befund, der die postulierte Beteiligung unbesetzter d-Orbitale am P—N=N—P-Chromophor stützt⁴⁾. Innerhalb dieser Absorptionsbereiche werden die einzelnen $n \rightarrow \pi^*$ -Banden der beiden Verbindungsklassen durch die Substituenten Y übereinstimmend in der Reihenfolge R ~ NR₂ > OR > O⁻ bathochrom verschoben.

¹⁶⁾ Die Elektronenspektren der Azodicarbonsäure-Derivate wurden in Dioxan aufgenommen, zeigen jedoch — wie andere Azo-acyl-Verbindungen — kaum Solvatochromie-Effekte⁴⁾. Einzelheiten zur Spektrenauswertung sowie eine Abschätzung der Fehlergrenzen finden sich in l. c.⁴⁾, Fußnote [63] und [64].



Abbild. 1. Elektronenspektren repräsentativer Azodicarbonsäure-Derivate in Dioxan (3g zusätzlich in Methanol)

Eine Ausnahme bilden lediglich die Azodibenzoyl-**3a**–**e**, in denen das Azodicarbonyl- π -System durch die Phenylkerne vergrößert wird, während in der analogen Tetraphenyl-Phosphorazo-Verbindung der vierfach koordinierte Phosphor(V) bekanntlich als Konjugationssperre wirkt⁴). Die bei den Azodicarbonsäure-Derivaten somit möglichen Konjugationseffekte der Substituenten Y erweitern deren Absorptionsbereich gegenüber Phosphorazo-Verbindungen um $3000/\text{cm}$, entsprechend einer um $8,6 \text{ kcal/Mol}$ gedehnten Spanne der Anregungsenergien. Abschließend sei darauf hingewiesen, daß die $n \rightarrow \pi^*$ -Übergänge der unsymmetrisch substituierten Azodicarbonsäure-Derivate **A**–**N=N**–**B** **3b**, **3m** und **3n** gemäß der bereits l. c.⁴) angeführten A/B-Regel jeweils zwischen den Maxima der zugehörigen symmetrisch substituierten Azodicarbonsäure-Derivate **A**–**N=N**–**A** und **B**–**N=N**–**B** liegen (**3a/3c**, **3a/3l**, sowie **3g/3l**).

Im Gegensatz zu den eindeutig identifizierbaren langwelligen $n \rightarrow \pi^*$ -Banden der Azodicarbonsäure-Derivate stößt eine Zuordnung im ultravioletten Spektralbereich auf Schwierigkeiten. Hier könnten neben den $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergängen des Azo-Chromophors die $n_0 \rightarrow \pi^*$ -Übergänge der Carbonylgruppen¹⁷) zu finden sein. Als zusätzliche Möglichkeit ist eine Aufspaltung der beiden Azo- n -Terme in n_a und n_s zu diskutieren¹⁸), von denen der kurzwellige symmetrieerlaubte $n_a \rightarrow \pi^*$ -Übergang ebenfalls in diesem Bereich erscheinen müßte. Ferner

¹⁷) Vgl. z. B. *J. W. Sidman*, Chem. Reviews **58**, 689 (1958), sowie *S. F. Mason*, Quart. Rev. (chem. Soc., London) **15**, 287 (1961).

¹⁸) *G. Kortüm* und *H. Rau*, Ber. Bunsenges. physik. Chem. **68**, 973 (1964).

sei auf die erheblichen Solvatochromie-Effekte (vgl. Tab. 2) hingewiesen, die z. B. bei 3g–i dazu führen, daß statt der in Dioxan gemessenen Wendepunktskurven in Methanol stärker ausgeprägte Maxima resultieren. Dieser Sachverhalt ließe sich durch eine lösungsmittelabhängige *cis/trans*-Isomerisierung¹⁹⁾ oder besser dadurch erklären, daß mit steigender Lösungsmittelpolarität z. B. übereinanderliegende $n \rightarrow \pi^*$ - und $\pi \rightarrow \pi^*$ -Banden gegenläufig verschoben werden. Anhand der aufgenommenen Spektren ist jedenfalls eine Zuordnung im ultravioletten Bereich nicht möglich; für die Lage der $\pi \rightarrow \pi^*$ -Absorptionen von Azodicarbonsäure-Derivaten ergeben die nachstehenden *Hückel*-MO-Rechnungen gewisse Anhaltspunkte.

Tab. 2. $n \rightarrow \pi^*$ - und weitere Absorptionsmaxima ν_{\max} (cm^{-1}) der dargestellten Azodicarbonsäure-Derivate mit molaren Extinktionen ϵ_{\max} (cm^2/Mol) und Oszillatorstärken f in Dioxan

Verbindung	ν_{\max}	$n \rightarrow \pi^*$ ϵ_{\max}	f	$(\pi \rightarrow \pi^*)^a)$		
				ν_{\max}	ϵ_{\max}	f
3a	21 300	42	0.0010	41 300	19 700	0.61 b)
				43 700	18 000	0.42 c)
b	21 000	47	0.0010	40 800	23 700	0.94 b)
c	20 850	50	0.0010	39 500	33 400	1.13 b)
d	21 150	49	0.0010	39 500	28 700	0.94 b)
e	21 000	50	0.0011	39 050	25 300	1.00 b)
f	(22 100)	(25)	(0.0006)	(37 500)	(300)	— d)
g	23 050	39	0.0008	(38 500)	(1 600)	— d)
				34 100	2 400	0.08 c)
h	23 050	44	0.0008	(37 000)	(1 500)	— d)
				33 700	2 400	0.08 c)
i	(23 000)	(42)	(0.0008)	(33 900)	(1 610)	— d)
				33 200	2 640	0.10 c)
j	—	—	—	—	—	e)
k	24 500	40	0.0009	(40 000)	(2 100)	— d)
				36 600	3 650	0.05 c)
l	24 700	38	0.0007	(47 600)	(2 200)	— f)
m	23 000	36	0.0008	41 900	13 700	0.44 b)
				43 900	10 900	0.24 c)
n	(23 400)	(43)	(0.0008) g)	(35 000)	(1 000)	— d)
				34 500	1 160	0.05 c)
o	25 000	25	0.0005 h)	—	—	—

a) Zuordnung unsicher (vgl. Abschnitte B und C). b) Zusätzlicher Wendepunkt im Bereich 34 000–38 000/cm. c) In Methanol. d) Wendepunktskurve ohne ausgeprägtes Maximum. e) Bei 20° in den gebräuchlichen Lösungsmitteln unlöslich. f) Durch Eigenabsorption des Lösungsmittels Dioxan verfälscht. g) Berechnet aus dem langwelligen Kurvenanstieg über eine symmetrische *Gauß*-Kurve (vgl. I. c. 4) Fußnote [63]). h) Die Werte für das in 1*n* KOH vermessene Dikalium-azodicarboxylat $\text{K}_2\text{O}_2\text{C}-\text{N}=\text{N}-\text{CO}_2\text{K}$ (3 o) sind von G. Kortüm, Z. physik. Chem. B 50, 376 (1941), übernommen.

C. *Hückel*-MO-Rechnungen an Azodicarbonsäure-Derivaten

Die spektroskopischen Befunde an Azodicarbonsäure-Derivaten lassen sich anhand eines einfachen LCAO-MO-Modells, dessen Grundzustand zweifach besetzte bindende (π) und nichtbindende (n) sowie unbesetzte antibindende (π^*) Molekülorbitale enthält, bestätigen und ergänzen. Da induktive und konjugative Effekte der Substituenten Y die einzelnen Energieniveaus jeweils in charakteristischer Weise

¹⁹⁾ G. O. Schenck, H.-R. Kopp, B. Kim und E. Koerner von Gustorf, Z. Naturforsch. 20b, 637 (1965).

beeinflussen⁴⁾, sollte ein solches Modell demzufolge die resultierenden Gesamteffekte, d. h. die substituentenspezifischen Absorptionsinkremente numerisch wiedergeben. Darüber hinaus war es interessant, das vorwiegend für isokonjugierte Kohlenstoff- π -Systeme geeignete Hückel-MO-Verfahren auf Verbindungen anzuwenden, deren Kohlenstoff : Heteroatom-Verhältnis im Extremfall 1 : 3 beträgt.

Die Hückel-MO-Rechnungen für die je nach Substituenten 6–18 Zentren umfassenden π -Systeme der Azodicarbonsäure-Derivate wurden – soweit bekannt – mit Literaturwerten^{20, 21)} für die Parameter h und k begonnen (5):

$$\begin{aligned} \alpha_x &= \alpha_0 + h_x \beta_0 & h_N^* &= 0.5 & h_O^* &= 1.2 \\ & & h_N^{**} &= 1.2 & h_O^{**} &= 2.0 \\ \beta_{xx} &= k_{xx} \beta_0 & k_{NN} &= k_{CN} = k_{CC} = 1 \\ & & k_{C=O} &= 1.6, k_{C-O} = 0.8, k_{C-N} = 0.8 \end{aligned} \quad (5)$$

Die zu den π -Systemen orthogonalen n -Orbitale der Azo-Stickstoffe wurden nach (6) über die aus den Ladungsdichten q_N erhältlichen Coulomb-Integrale α'_N in die Rechnung einbezogen²²⁾:

$$n \equiv \alpha'_N = \alpha_N + (1 - q_N) \omega \beta_0; \quad \omega = 1.4 \quad (6)$$

Die Rechnung liefert die Abstände ΔE zwischen den einzelnen Energieniveaus E_π, α'_N und E_{π^*} in Einheiten von β_0 ; bezogen auf den $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergang von Azobenzol als geeignetem Standard ($0.937 \beta = 31500/\text{cm}$) lassen sich die Anregungsenergien in Wellenzahlen umrechnen und so mit den spektroskopischen Daten vergleichen.

Tab. 3. Hückel-MO-Werte für $n \rightarrow \pi^*$ - und $\pi \rightarrow \pi^*$ -Anregungsenergien von Azodicarbonsäure-Derivaten

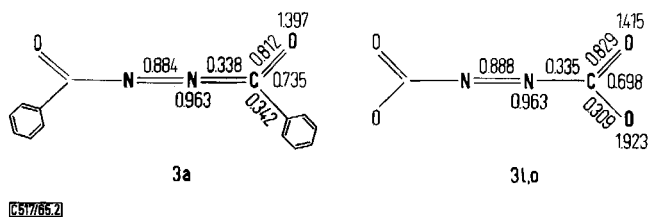
Verbindung	E_π (β)	α'_N (β)	E_{π^*} (β)	ΔE (β)	$n \rightarrow \pi^*$ ν (cm^{-1})	ΔE (β)	$\pi \rightarrow \pi^*$ ν (cm^{-1})
Standard (Azobenzol)	0.660	0.399	-0.277	0.676	22 700	0.937	31 500
3a	1.000	0.552	-0.017	0.569	19 100	1.017	34 200
3f	1.408	0.556	-0.019	0.575	19 350	1.427	48 000
3g–i	1.200	0.546	-0.085	0.631	21 200	1.285	43 200
3l, o	1.402	0.552	-0.061	0.613	20 600	1.463	49 200
3m	1.000	0.551	-0.038	0.589	19 800	1.038	34 900
3n	1.200	0.549	-0.073	0.622	20 900	1.273	42 800

20) A. Streitwieser jr., *Molecular Orbital Theory for Organic Chemists*, Wiley and Sons, New York 1961; vgl. insbesondere W. Maier, A. Saupe und A. Englert, *Z. physik. Chem.* [Frankfurt/M.] **10**, 273 (1957); H. H. Jaffé, Si-Jung Yeh und R. W. Gardner, *J. molecular Spectroscopy* **2**, 120 (1958), sowie F. Gerson und E. Heilbronner, *Helv. chim. Acta* **42**, 1877 (1959).

21) A. Zweig und A. K. Hoffmann, *J. Amer. chem. Soc.* **85**, 2736 (1963), justierten den hier übernommenen Parametersatz für das Azodicarbonat-Anion polarographisch und mit Elektronenspinresonanz-Daten.

22) Vgl. S. Nagakura, *Bull. chem. Soc. Japan* **25**, 164 (1952); M. J. Janssen, *Recueil Trav. chim. Pays-Bas* **79**, 1066 (1960), sowie J. Sandström, *Acta chem. scand.* **16**, 1616 (1962), **17**, 678, 731, 937, 1380 (1963). Auf diese Weise erhält man einen in sich konsistenten Parametersatz, der jedoch durch die Wahl des Erfahrungswertes $\omega = 1.4$ in gewisser Weise willkürlich bleibt. Eine weitere Einschränkung ist dadurch gegeben, daß die α'_N -Werte für die unsymmetrischen Azo-Verbindungen **3m** und **3n** näherungsweise arithmetisch gemittelt wurden, da sich keine spektroskopischen Anhaltspunkte für eine Aufspaltung in n_a - und n_s -Term ergaben.

Einem Vergleich der Tabellen 2 und 3 entnimmt man, daß der Parametersatz (5) die $n \rightarrow \pi^*$ -Anregungsenergien der Azodicarbonsäure-Derivate zwar in der richtigen Reihenfolge, insgesamt jedoch langwellig verschoben beschreibt. Die zugehörigen *Hückel*-MO-Molekül-Diagramme (vgl. Abbild. 2) weisen als mögliche Ursache für die Abweichungen insbesondere auf die Parameter der Azo-Stickstoffe (h_N), deren Kohlenstoff-Nachbarn (h_C) sowie der Bindung zwischen ihnen (k_{CN}) hin, die in Anbetracht der negativierenden Substituenten im Rahmen des Modells daher anders zu wählen sind.



Abbild. 2. *Hückel*-MO-Diagramme für Azodibenzoyl (3a) und Azodicarbonsäure-Derivate wie 31 oder 3o

Berücksichtigt man in den einzelnen Verbindungen jeweils verschieden starke induktive (h_N, h_C) und konjugative (k_{CN}) Substituenten-Effekte über die betreffenden Parameterwerte, so lassen sich die Änderungen in den Anregungsenergien in bekannter Weise durch Störungsrechnung 1. Ordnung, die Änderungen in den Ladungs- und Bindungsordnungen mit Hilfe der Atom/Atom-, Bindungs/Atom- sowie Bindungs/Bindungs-Polarisierbarkeiten durch Störungsrechnung 2. Ordnung abschätzen. Auf diese Weise wurden die verbesserten Parametersätze der Tab. 4 gefunden.

Tab. 4. Korrigierte *Hückel*-MO-Werte für $n \rightarrow \pi^*$ - und $\pi \rightarrow \pi^*$ -Anregungsenergien von Azodicarbonsäure-Derivaten

Verbindung	h_N	Parameter h_C	k_{CN}	E_π (β)	α'_N (β)	E_{π^*} (β)	$n \rightarrow \pi^*$ (cm^{-1})	$\pi \rightarrow \pi^*$ (cm^{-1})
Standard (Azobenzol)	0,5	0	1	0,660	0,399	-0,277	22 700	31 500
3a	0,6	0,2	0,9	1,000	0,639	+0,011	21 100	33 200
3f	0,6	0,2	0,8	1,508	0,636	-0,046	22 900	52 300
3g-i	0,6	0,1	0,9	1,200	0,634	-0,060	23 300	42 400
3l, o	0,75	0,3	0,8	1,584	0,774	+0,034	24 850	52 100
3m	0,6	0,2	0,8	1,000	0,633	-0,061	23 300	35 800
3n	0,6	0,3/0,1	0,8/0,9	1,200	0,635	-0,066	23 600	42 500

Ein Vergleich der Tabellen 2 und 4 zeigt als Resultat der Parameter-Eichung eine befriedigende Übereinstimmung zwischen gemessenen und berechneten $n \rightarrow \pi^*$ -Anregungsenergien der Azodicarbonsäure-Derivate; die maximale Abweichung von den gemessenen Werten beträgt – mit Ausnahme des unverzweigten 3f-Modells – $\pm 300/\text{cm} = \pm 0,08 \text{ eV}$.

Unter der Voraussetzung, daß das *Hückel*-MO-Modell zugleich auch weitere Absorptionen korrekt wiedergibt, lassen sich zur Zuordnung im ultravioletten Spektralbereich folgende Argumente gewinnen: Die $\pi \rightarrow \pi^*$ -Anregungen der Azodibenzoyl- **3a–e** sowie des Benzoyl-azo-carbonsäure-äthylesters (**3m**) liegen bei 35000/cm; die Absorptionsmaxima bei 42000/cm wären dann einem anderen erlaubten Übergang des Benzoyl-azo-Systems¹⁸⁾ zuzuschreiben. Bei Azodicarbonsäure **3l, o** sollte sich dagegen das $\pi \rightarrow \pi^*$ -Maximum erst außerhalb unseres Meßbereiches finden, was durch die Spektren (Abbild. 1) bestätigt wird. Für die Azo-dicarbonsäure-amide **3g–i** und **3n** schließlich sind die $\pi \rightarrow \pi^*$ -Absorptionen im kurzwelligen Kurvenanstieg zu suchen.

Die vorstehenden *Hückel*-MO-Rechnungen sowie die aus ihnen gezogenen Folgerungen werden weiterhin dadurch gerechtfertigt, daß entsprechende Berechnungen an Phenylazo-carbonsäure-Derivaten²³⁾ mit dem gleichen Parametersatz die in den Spektren dort besser ausgeprägten Maxima einwandfrei reproduzieren.

D. Schwingungsspektren von Azodicarbonsäure-Derivaten

Die elektronenspektroskopisch beobachteten Substituenten-Effekte bei Azodicarbonsäure-Derivaten sollten sich auch in den Schwingungsspektren ausprägen.

Naheliegend wäre das Studium der unmittelbaren Substituenteneinflüsse auf die N=N-Valenzschwingungsfrequenz, deren exakte Zuordnung jedoch vor allem in Verbindungen mit Phenylkernen auf erhebliche Schwierigkeiten stößt. Nach *Kübler, Lüttke* und *Weckherlin*²⁴⁾ liegt die N=N-Frequenz hier im Bereich aromatischer Ringschwingungen, wobei durch Kopplung Verlust des Gruppenfrequenz-Charakters auftreten kann. Geringe Intensität und Infrarot-Inaktivität in zentrosymmetrischen *trans*-Azo-Verbindungen schränken Zuordnungsmöglichkeiten weiterhin ein, da auch Raman-Untersuchungen vielfach an der Zersetzlichkeit und starken Lösungsfarbe der Verbindungen scheitern. In unserem Zusammenhang interessieren insbesondere die bekannten N=N-Valenzschwingungsfrequenzen bei Azodicarbonsäure-Derivaten, die in Azodicarbonsäure-diäthylester (**3i**) bei 1555/cm²⁵⁾, in Dikalium-azodicarboxylat bei 1562/cm²⁵⁾ sowie in Azodicarbonsäure-diisopropylester bei 1553/cm²⁶⁾ liegen²⁷⁾. Aus den oben erwähnten Gründen können wir zu diesen Daten lediglich für das unsymmetrische Azodicarbonsäure-äthylester-diäthylamid (**3n**) (Massenverhältnis Y : Y' = 1 : 1.6) eine schwache Bande bei 1548/cm beitragen.

In den Azodicarbonsäure-Derivaten ist weiterhin die leicht zuzuordnende C=O-Valenzschwingungsfrequenz charakteristisch, die von den Substituenten Y in der

²³⁾ *H. Bock, E. Baltin* und *J. Kroner*, Chem. Ber., im Druck.

²⁴⁾ *R. Kübler, W. Lüttke* und *S. Weckherlin*, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. **64**, 650 (1960), sowie *R. Kübler* und *W. Lüttke*, ebenda **67**, 2 (1963). Zusätzlich sind unterdessen die N=N-Valenzschwingungsfrequenzen von Difluordiazin (*trans*: 1636/cm, *cis*: 1524/cm, vgl. *R. H. Sanborn*, J. chem. Physics **33**, 1855 (1960), **34**, 2188 (1961)), fluorierten Azoalkanen (Hexafluorazomethan: 1581, 1562, 1532/cm, vgl. *S. S. Dubov, V. A. Ginsburg, M. A. Kadina, N. P. Rodionova, S. A. Rodkin, S. P. Makarov, A. S. Filatov* und *A. Ya. Yakubovich*, Zhur. Vsesoyuz. Khim. Obschestva im. D. I. Mendeleeva **6**, 596 (1961), C. A. **56**, 5548 (1962)), sowie 110 Azobenzol-Derivaten (vgl. *P. Bassignana* und *C. Cogrossi*, Tetrahedron [London] **20**, 2361 (1964)) bekanntgeworden.

²⁵⁾ *A. Simon* und *H. Wagner*, Naturwissenschaften **47**, 540 (1960).

²⁶⁾ *S. S. Dubov* und *V. A. Ginsburg*, Zhur. Vsesoyuz. Khim. Obschestva im. D. I. Mendeleeva **7**, 583 (1962), C. A. **58**, 4041 (1963).

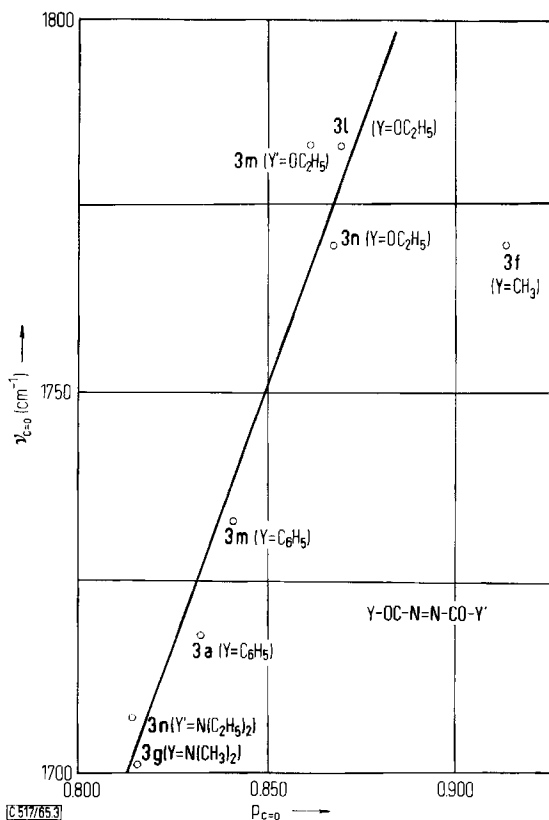
²⁷⁾ *E. Fahr* (mündliche Mitteil.) bereitet eine zusammenfassende Diskussion der IR-Spektren von Azodicarbonsäure-Derivaten vor, auf die hier ergänzend verwiesen sei; vgl. auch die unpublizierten Messungen von *H. Hacker*, Diplomarb. Bamberg 1964.

Sequenz $C_6H_5 \sim NR_2 < OR \sim OC_6H_5$ nach höheren Wellenzahlen verschoben wird (vgl. Abschnitt B). Dabei zeigen die unsymmetrischen Verbindungen **3m** und **3n** erwartungsgemäß jeweils 2 Banden (Tab. 5).

Tab. 5. C=O-Valenzschwingungsfrequenzen $\nu_{C=O}$ (cm^{-1}) der dargestellten Azodicarbonsäure-Derivate in Nujol/Hostaflon oder kapillar

Verbindung	$\nu_{C=O}$ (cm^{-1})	Verbindung	$\nu_{C=O}$ (cm^{-1})
3a	1718	3h	1704 ^{a)}
b	1727	i	1715
c	1709	j	1721
d	1718	k	1789
e	1721	l^{b)}	1783
f	1770	m	1733/1783
g	1701	n	1770/1707

a) KBr-Preßling. b) $\nu_{C=O}$ des *cis*-Isomeren 1750/ cm (in CCl_4)¹⁹⁾.



Abbild. 3. Korrelation gemessener C=O-Valenzschwingungsfrequenzen $\nu_{C=O}$ (cm^{-1}) mit den nach den Parametersätzen der Tab. 4 berechneten Hückel-MO-Bindungsordnungen $p_{C=O}$. Die verschiedenen CO-Gruppen der unsymmetrischen Azo-dicarbonsäure-Derivate sind durch die Angabe des jeweiligen Substituenten Y gekennzeichnet

Im Gegensatz zu den P=O-Valenzschwingungsfrequenzen in Phosphor-azo-Verbindungen^{2,3)}, die sich infolge der Konjugationshinderung durch Phosphor(V) der Koordinationszahl 4 aus induktiven Substituenteninkrementen berechnen lassen²⁸⁾, ist für die gleichzeitig konjugativ beeinflussten C=O-Valenzschwingungsfrequenzen der Azodicarbonsäure-Derivate eine entsprechende Beziehung nicht gegeben²⁹⁾. Das in Abschnitt C entwickelte *Hückel*-MO-Modell schließt dagegen sowohl induktive wie konjugative Effekte der Substituenten Y ein und sollte demzufolge eine lineare Beziehung³⁰⁾ zwischen berechneten Bindungsordnungen $p_{C=O}$ und den gemessenen C=O-Valenzschwingungsfrequenzen $\nu_{C=O}$ liefern (Abbild. 3).

Wie man erkennt, ist die postulierte Beziehung zwischen den gemessenen C=O-Valenzschwingungsfrequenzen und den berechneten *Hückel*-MO-Bindungsordnungen — mit Ausnahme des unverzweigten 3f-Modells — befriedigend erfüllt.

Herrn Prof. Dr. Dr. h. c. E. Wiberg danken wir für die wohlwollende Förderung unserer Arbeit. Fräulein A. Winterstein half mit viel Geschick bei ergänzenden Versuchen. Das IBM 7090-Programm schrieben uns mit freundlicher Genehmigung durch Herrn Prof. Dr. E. Heilbronner die Herren Dipl.-Phys. P. Straub und Dr. E. Weltin, Eidgenössische Technische Hochschule Zürich. Nicht zuletzt sei Herrn Dr. G. Hohlneicher für anregende Diskussionen gedankt.

Beschreibung der Versuche

Hydrazin-dicarbonsäure-Verbindungen

1,2-Dibenzoyl-hydrazin (2a): In 60-proz. Ausb. aus *Hydrazinhydrat* und *Benzoylchlorid*. Farblose Blättchen vom Schmp. 243—243.5° (Lit.⁵⁾: 234—238°) aus Eisessig.

C₁₄H₁₂N₂O₂ (240.3) Ber. C 69.99 H 5.03 N 11.66 Gef. C 69.98 H 4.98 N 11.61

1-Benzoyl-2-[p-chlor-benzoyl]-hydrazin (2b): In 89-proz. Ausb. aus *Benzoylhydrazin* und *p-Chlor-benzoylchlorid* unter Pyridinzusatz. Farblose Nadeln vom Schmp. 232.5—233° (Lit.⁶⁾: 222—223°) aus Äthanol.

C₁₄H₁₁ClN₂O₂ (274.7) Ber. C 61.21 H 4.04 N 10.20 Gef. C 61.17 H 4.14 N 10.18

1,2-Bis-[p-chlor-benzoyl]-hydrazin (2c): In 18-proz. Ausb. aus *Hydrazinsulfat* und *p-Chlor-benzoylchlorid* in alkalischem Medium. Nach mehrfachem Umkristallisieren aus Äthanol und Eisessig farblose Nadeln vom Schmp. 295—296° (Lit.^{5,7)}: 289°).

C₁₄H₁₀Cl₂N₂O₂ (309.2) Ber. C 54.39 H 3.26 N 9.06 Gef. C 54.02 H 3.35 N 9.10

1,2-Bis-[p-toluoyl]-hydrazin (2d): In 79-proz. Ausb. aus *Hydrazinsulfat* und *p-Toluoylchlorid*. Farblose Nadeln vom Schmp. 246° (Lit.⁸⁾: 253—254°) aus Eisessig und Äthanol unter Zusatz von Aktivkohle.

C₁₆H₁₆N₂O₂ (268.3) Ber. C 71.62 H 6.01 N 10.44 Gef. C 71.39 H 5.91 N 10.52

²⁸⁾ J. V. Bell, J. Heisler, H. Tannenbaum und J. Goldenson, J. Amer. chem. Soc. 76, 5185 (1954); R. B. Harvey und J. E. Mayhood, Canad. J. Chem. 33, 1552 (1955); J. J. Lagowski, Quart. Rev. (chem. Soc., London) 13, 233 (1959); C. E. Griffin, Chem. and Ind. 1960, 1058, sowie J. E. Griffiths und A. B. Burg, J. Amer. chem. Soc. 84, 3442 (1962).

²⁹⁾ Für ausschließlich induktiv beeinflusste C=O-Valenzschwingungsfrequenzen z. B. in halogenierten Ketonen gibt R. E. Kagarise, J. Amer. chem. Soc. 77, 1377 (1955), eine analoge Beziehung zwischen Frequenz und Elektronegativität des Substituenten an.

³⁰⁾ A. Streitwieser jr., Molecular Orbital Theory for Organic Chemists, S. 235, Wiley and Sons, New York 1961.

1-Benzoyl-2-[p-nitro-benzoyl]-hydrazin (2e): In 69-proz. Ausb. aus *Benzoylhydrazin* und *p-Nitro-benzoylchlorid* in Äther unter Pyridinzusatz. Farblose Blättchen vom Schmp. 245 bis 246° (Lit.⁶): 239°) aus Äthanol.

$C_{14}H_{11}N_3O_4$ (285.3) Ber. C 58.95 H 3.89 N 14.73 Gef. C 58.84 H 4.32 N 14.61

1.2-Diacetyl-hydrazin (2f): In 69-proz. Ausb. aus *Hydrazinhydrat* und *Acetanhydrid*. Farblose Kristalle vom Schmp. 140—141.5° (Lit.⁹): 138°) aus Äthanol.

$C_4H_8N_2O_2$ (116.1) Ber. C 41.37 H 6.94 N 24.13 Gef. C 41.26 H 6.97 N 24.45

Hydrazin-dicarbonsäure-(1.2)-diamid (2j): In 80-proz. Ausb. aus *Hydrazinhydrat* und *Kaliumcyanat*. Farblose Kristalle vom Schmp. 244—245° (Zers.) (Lit.¹¹): 245°, Zers.) aus Wasser.

$C_2H_6N_4O_2$ (118.1) Ber. C 20.34 H 5.12 N 47.44 Gef. C 20.30 H 5.08 N 47.20

Hydrazin-dicarbonsäure-(1.2)-diphenylester (2k): 11.3 g 85-proz. *Hydrazinhydrat* (192 mMol) in 100 ccm absol. Methylenchlorid werden unter Eiskühlung mit 30 g *Chlorameisensäure-phenylester* (192 mMol) in 10 ccm Methylenchlorid versetzt. Nach Zugabe der halben Menge tropft man gleichzeitig eine wäßr. Lösung von 21 g *Natriumcarbonat* zu. Nach 2stdg. Rühren bei 20° wird der farblose Niederschlag bis zur Abwesenheit von Chlorid mit warmem Wasser gewaschen und bei 80—110° getrocknet. Ausb. 26 g (100%). Nach mehrfachem Umkristallisieren aus Xylol farblose Kristalle vom Schmp. 155—156°.

$C_{14}H_{12}N_2O_4$ (272.3) Ber. C 61.76 H 4.44 N 10.29 Gef. C 61.41 H 4.31 N 10.50

Hydrazin-dicarbonsäure-(1.2)-diäthylester (2l): In 74-proz. Ausb. aus *Hydrazinhydrat* und *Chlorameisensäure-äthylester*. Farblose Nadeln vom Schmp. 130—132° (Lit.¹⁰): 131—133°) aus Äthanol.

$C_6H_{12}N_2O_4$ (176.2) Ber. C 40.91 H 6.87 N 15.90 Gef. C 41.64 H 6.95 N 15.78

1-Benzoyl-hydrazin-carbonsäure-(2)-äthylester (2m): Abweichend von l. c.³¹) wird **2m** vorteilhaft durch Eintropfen von 32.0 g *Chlorameisensäure-äthylester* (294 mMol) in eine eisgekühlte Lösung von 40.0 g *Benzoylhydrazin* (294 mMol) und 25 ccm Pyridin in 80 ccm absol. Methylenchlorid gewonnen. Nach 3stdg. Rühren, zuletzt bei 20°, wird das Lösungsmittel i. Vak. abgezogen. Es hinterbleiben 131 g eines gelben Öles, das in Äthanol aufgenommen, mit Wasser kristallin gefällt und mit Äther gewaschen wird. Nach mehrfachem Umkristallisieren aus Äthanol/Wasser (1 : 1) erhält man 42.6 g (70%) farblose Nadelchen vom Schmp. 127—128.5° (Lit.³¹): 127°).

$C_{10}H_{12}N_2O_3$ (208.2) Ber. C 57.68 H 5.81 N 13.46 Gef. C 57.92 H 6.09 N 13.47

Hydrazin-dicarbonsäure-(1.2)-äthylester-diäthylamid (2n): In eine Lösung von 15.35 g *Hydrazincarbonsäure-äthylester* (147.5 mMol) in 70 ccm absol. Methylenchlorid und 10 ccm Pyridin tropfen im Verlauf von 20 Min. 20.0 g *Chlorameisensäure-diäthylamid* (147.5 mMol) in 25 ccm Methylenchlorid. Nach 3 tägigem Stehenlassen bei 20° wird das Lösungsmittel i. Vak. abgezogen; bei 0° kristallisieren 45.1 g des verbleibenden gelben Öles. Mehrfaches Umlösen aus Methylenchlorid/Äther (2 : 1) ergibt 12.3 g (42%) farblose, verfilzte Nadeln vom Schmp. 107—108°.

$C_8H_{17}N_3O_3$ (203.3) Ber. C 47.28 H 8.43 N 20.68 Gef. C 47.02 H 8.32 N 20.43

Azodicarbonsäure-Derivate

Azodibenzoyl (3a): Oxydation von **2a** mit *N-Brom-succinimid*¹²⁾ ergibt nach Umkristallisieren aus Äther bei -78° in 70-proz. Ausb. orangefarbene Nadeln vom Schmp. 117—119° (Zers.) (Lit.⁶): 118°).

$C_{14}H_{10}N_2O_2$ (238.3) Ber. C 70.58 H 4.23 N 11.76 Gef. C 70.44 H 4.33 N 11.44

³¹) O. Diels und H. Okada, Ber. dtsch. chem. Ges. 46, 1870 (1913).

p-Chlor-azodibenzoyl (**3b**): In eine Suspension von 6.0 g **2b** (22 mMol) in 150 ccm absol. Methylenchlorid und 1 ccm Pyridin werden bei -70° unter Rühren innerhalb von 30 Min. 7.8 g *N*-Brom-succinimid (43.8 mMol) eingetragen. Nach weiteren 30 Min. Rühren bei 20° wird filtriert und die Lösung je zweimal mit verd. wäbr. Natriumthiosulfat-Lösung, Wasser, 2*n* HCl, verd. wäbr. Kaliumhydrogencarbonat-Lösung und Wasser gewaschen. Nach Trocknen über Natriumsulfat und Abziehen des Lösungsmittels i. Vak. kristallisiert man aus Äther bei -50° um. Ausb. 2.7 g (46%) gelbe Nadeln vom Schmp. $93-94^{\circ}$.

$C_{14}H_9ClN_2O_2$ (272.7) Ber. C 61.66 H 3.33 N 10.27

Gef. C 61.48 H 3.46 N 10.24 Mol.-Gew. 272 (kryoskop. in Benzol)

p.*p*'-Dichlor-azodibenzoyl (**3c**): Oxydation von **2c** mit *N*-Brom-succinimid analog **2b** ergibt nach Umkristallisieren aus Methylenchlorid und anschließend aus Xylol/Petroläther in 62-proz. Ausb. gelbe Kristalle vom Schmp. $146-147^{\circ}$ (Zers.) (Lit.⁷⁾: 147° , Zers.).

$C_{14}H_8Cl_2N_2O_2$ (307.2) Ber. C 54.75 H 2.63 N 9.12 Gef. C 55.28 H 2.78 N 9.04

p.*p*'-Dimethyl-azodibenzoyl (**3d**): Oxydation von **2d** mit *N*-Brom-succinimid analog **2b** ergibt nach Umkristallisieren aus Methylenchlorid bei -50° in 79-proz. Ausb. tiefgelbe Nadelchen vom Schmp. 118° (Zers.).

$C_{16}H_{14}N_2O_2$ (266.3) Ber. C 72.16 H 5.30 N 10.52

Gef. C 72.05 H 5.39 N 10.70 Mol.-Gew. 254 (kryoskop. in Benzol)

p-Nitro-azodibenzoyl (**3e**): Oxydation von **2e** mit *N*-Brom-succinimid analog **2b** ergibt nach mehrfachem Umkristallisieren aus Xylol bei -30° in 79-proz. Ausb. braunrote Blättchen vom Schmp. $127-128^{\circ}$ (Zers.).

$C_{14}H_9N_3O_4$ (283.3) Ber. C 59.37 H 3.20 N 14.84 Gef. C 59.47 H 3.30 N 14.69

Azodiacetyl (**3f**): Die Oxydation der Quecksilber-Hydrazin-Verbindung¹³⁾ mit Jod ergibt Schwierigkeiten bei der Reinigung, weshalb wir Brom als Oxydationsmittel verwendeten:

12.2 g **2f** (110 mMol) werden zusammen mit 2.6 g Natrium in absol. Methanol gelöst und nach Abkühlen mit 28.4 g Quecksilber(II)-chlorid in 600 ccm Wasser versetzt. Den abzentrifugierten farblosen, schleimigen Niederschlag wäscht man mit Methanol und Äther und trocknet 2 Stdn. bei 80° . Ausb. 22.4 g (65%). Unter Stickstoff tropft man in die Suspension von 31.4 g der Quecksilber-Hydrazin-Verbindung (110 mMol) und 4 g Magnesiumoxid in 100 ccm absol. Methylenchlorid bei -50° innerhalb 60 Min. 7.30 g Brom (91 mMol). Nach 8 stdg. Rühren bei -30° wird abgefrittet und das Lösungsmittel bei 10^{-4} Torr langsam abkondensiert. Es verbleiben 0.4 g (3.5%) eines flüchtigen, roten Öles, das bei 10^{-4} Torr dreimal umkondensiert wird. Nach den Analysen enthält das so gereinigte Produkt noch etwa 10% Methylenchlorid.

$C_4H_6N_2O_2$ (114.1) Ber. C 42.10 H 5.30 N 24.55 Gef. C 32.74 H 4.26 N 22.27

Azodicarbonsäure-bis-dimethylamid (**3g**): Während in siedendem Äthanol aus **31** und Dimethylamin lediglich ein 1:1-Addukt entsteht³²⁾, kann **3g** unter ähnlichen Bedingungen wie Azodicarbonsäure-bis-methylamid¹⁵⁾ erhalten werden:

26 g **31** (150 mMol) werden in 50 ccm Äther zweimal mit je 150 ccm gesätt. methanol. Dimethylamin-Lösung versetzt, kurz auf 110° erhitzt und durch Zugabe von Petroläther bei -20° zur Kristallisation gebracht. Ausb. 16 g (61%) gelbe Kristalle vom Schmp. $111-112^{\circ}$ nach mehrfachem Umkristallisieren aus Benzol/Petroläther (3:1).

$C_6H_{12}N_4O_2$ (172.2) Ber. C 41.85 H 7.02 N 32.54

Gef. C 41.71 H 7.06 N 32.74 Mol.-Gew. 182.5 (kryoskop. in Benzol)

³²⁾ O. Diels und M. Paquin, Ber. dtsch. chem. Ges. 46, 2000 (1913).

Azodicarbonsäure-dipiperidid (3h): In 20-proz. Ausb. aus **3l** mit *Piperidin*. Goldgelbe Körner vom Schmp. 130—132° (Lit.¹⁵); 134—135° nach mehrfachem Umlösen aus wenig Methanol.

$C_{12}H_{20}N_4O_2$ (252.3) Ber. C 57.12 H 7.99 N 22.21 Gef. C 57.14 H 8.28 N 22.56

Azodicarbonsäure-dimorpholid (3i): In quantitat. Ausb. analog **3h** aus **3l** und *Morpholin* bei 0°. Gelborangefarbene Nadeln vom Schmp. 140—141° nach mehrfachem Umlösen aus Xylol.

$C_{10}H_{16}N_4O_4$ (256.3) Ber. C 46.87 H 6.29 N 21.86 Gef. C 47.42 H 6.31 N 21.33

Azodicarbonsäure-diamid (3j): In 36-proz. Ausb. durch Oxydation von **2j** mit *Kaliumdichromat*/Schwefelsäure in orangefarbenen Nadeln vom Schmp. 212° (Zers.) (Lit.¹¹): 224 bis 230°, Zers.) aus viel Wasser.

$C_2H_4N_4O_2$ (116.1) Ber. C 20.69 H 3.47 N 48.27 Gef. C 20.90 H 3.63 N 48.22

Azodicarbonsäure-diphenylester (3k): In 72-proz. Ausb. durch Oxydation von **2k** mit *N-Brom-succinimid* analog **2b**. Rote Nadeln vom Schmp. 121—123° aus Xylol.

$C_{14}H_{10}N_2O_4$ (270.3) Ber. C 62.22 H 3.73 N 10.37

Gef. C 61.96 H 3.90 N 10.08 Mol.-Gew. 272 (kryoskop. in Benzol)

Azodicarbonsäure-diäthylester (3l): In 50-proz. Ausb. durch Oxydation von **2l** mit konz. *Salpetersäure*. Orangefarbenes Öl vom Sdp.₁₂ 104—106° (Lit.¹⁴); Sdp.₁₆ 121—125°).

$C_6H_{10}N_2O_4$ (174.2) Ber. C 41.38 H 5.79 N 16.09 Gef. C 42.06 H 5.76 N 15.99

Benzoyl-azocarbonsäure-äthylester (3m): In 79-proz. Ausb. durch Oxydation von **2m** mit *N-Brom-succinimid* analog **2b**. Rotes Öl mit n_D^{20} 1.5182.

$C_{10}H_{10}N_2O_3$ (206.2) Ber. C 58.25 H 4.89 N 13.59

Gef. C 57.92 H 4.55 N 13.46 Mol.-Gew. 180 (kryoskop. in Benzol)

Azodicarbonsäure-äthylester-diäthylamid (3n): In 67-proz. Ausb. durch Oxydation von **2n** mit *N-Brom-succinimid* analog **2b**. Orangefarbenes Öl.

$C_8H_{15}N_3O_3$ (201.2) Ber. C 47.75 H 7.51 N 20.88 Gef. C 47.52 H 7.65 N 20.68

Zur Aufnahme der Spektren

Die Elektronenspektren wurden mit einem Perkin-Elmer Spectracord 4000 A aufgenommen. Als Lösungsmittel verwendeten wir meist brechungsindexreines Dioxan, in einigen Fällen Methanol. Die Bandenauswertung mittels symmetrischer *Gauß*-Kurven findet sich i. c.³³) beschrieben. Die Schwingungsspektren lieferte ein Perkin-Elmer-Infrarot-Spektrometer 21 mit NaCl-Prisma. Die Substanzen wurden in Nujol- und Hostafon-Suspensionen, zum Teil zusätzlich als KBr-Preßlinge vermessen.

Die *Hückel*-MO-Rechnungen wurden mit der IBM 7090 des Rechenzentrums München-Garching ausgeführt; das Programm stammte von den Herren Dipl.-Phys. P. Straub und Dr. E. Weltin von der Eidgenössischen Technischen Hochschule Zürich.

³³) C. Sandorfy: Die Elektronenspektren in der Theoretischen Chemie, übers. von H. v. Hirschhausen, S. 32, Verlag Chemie GmbH, Weinheim/Bergstr. 1961. [517/65]