

Hans Bock, Eberhard Baltin und Jürgen Kroner¹⁾

Azo-Verbindungen, VIII^{2,3)}

Substituenten-Effekte bei Phenylazo-carbonsäure-Derivaten und ihre Interpretation durch *Hückel*-MO-Rechnungen

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Universität München

(Eingegangen am 19. April 1966)

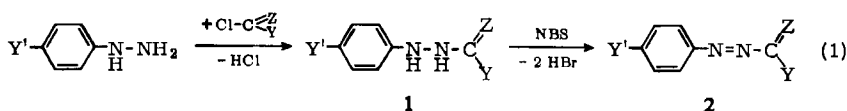
An 14 teils bekannten, teils unbekanntem Phenylazo-carbonsäure-Derivaten der allgemeinen Formel $Y'-C_6H_4-N=N-C \begin{smallmatrix} Z \\ \diagdown \\ Y \end{smallmatrix}$ werden die Effekte von Substituenten $Y = C_6H_5, CH_3, NR_2, NHNHC_6H_5, OC_6H_5, OCH_3, OK, Z = O, (S), NR$ und $Y' = H, p-NO_2$ auf $n \rightarrow \pi^*$ - und $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergänge sowie auf $C=O$ -Valenzschwingungsfrequenzen bestimmt. Die Meßdaten lassen sich mit Hilfe geeigneter Parameter in einem *Hückel*-MO-Modell reproduzieren.

Die farbgebenden $n \rightarrow \pi^*$ -Übergänge von Azo-bis(phosphorsäure)-Verbindungen $Y_2OP-N=N-POY_2$ ⁴⁾ sind gegenüber denen entsprechender Kohlenstoff- π -Systeme $YOC-N=N-COY$ ²⁾ um 3700–6400/cm bathochrom verschoben. Die vermutete Beteiligung unbesetzter d-Orbitale an Phosphorazo-Chromophoren sollte sich auch beim Spektrenvergleich von Phenylazo-phosphorsäure-Verbindungen $C_6H_5-N=N-POY_2$ ⁵⁾ und den im folgenden beschriebenen Phenylazo-carbonsäure-Derivaten $C_6H_5-N=N-COY$ zu erkennen geben.

A. Darstellung und Eigenschaften der Phenylazo-carbonsäure-Derivate

Phenylazo-carbonsäure-Derivate **2** sind meist bequem durch *N*-Brom-succinimid-Oxydation⁶⁾ der acylierten Phenylhydrazine **1** zugänglich^{7–11)}:

- 1) Teil der Dissertat. *E. Baltin*, Univ. München 1963, und *J. Kroner*, Univ. München 1966.
- 2) VII. Mitteil.: *H. Bock* und *J. Kroner*, *Chem. Ber.* **99**, 2039 (1966).
- 3) Zugleich 30. Mitteil. über Stickstoff-Verbindungen; 29. Mitteil.: *H. Bock* und *H. tom Dieck*, *Z. Naturforsch.* **21b**, 739 (1966).
- 4) *H. Bock*, *G. Rudolph*, *E. Baltin* und *J. Kroner*, *Angew. Chem.* **77**, 469 (1965); *Angew. Chem. internat. Edit.* **4**, 457 (1965). Vgl. auch *H. Bock* und *G. Rudolph*, *Chem. Ber.* **94**, 1457 (1961) sowie *Chem. Ber.* **98**, 2273 (1965).
- 5) *H. Bock* und *E. Baltin*, *Chem. Ber.* **98**, 2844 (1965).
- 6) *H. Bock*, *G. Rudolph* und *E. Baltin*, *Chem. Ber.* **98**, 2054 (1965).
- 7) *E. Fischer*, *Liebigs Ann. Chem.* **190**, 67 (1878).
- 8) *E. Hyde*, *Ber. dtsh. chem. Ges.* **32**, 1810 (1899), sowie *G. Ponzio* und *C. Gastaldi*, *Gazz. chim. ital.* **41 I**, 793 (1911).
- 9) *A. Kaufmann*, *Ber. dtsh. chem. Ges.* **42**, 3482 (1909).
- 10) *O. Morel*, *Bull. Soc. chim. France* (3) **21**, 827 (1899).
- 11) *G. Heller*, *Liebigs Ann. Chem.* **269**, 281 (1891).



a: Y' = H; Z = O; Y = C₆H₅

b: Y' = *p*-NO₂; Z = O; Y = C₆H₅

c: Y' = H; Z = O; Y = CH₃

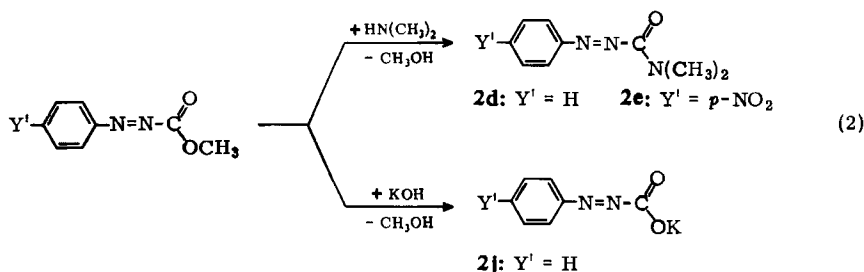
g: Y' = H; Z = O; Y = OC₆H₅

h: Y' = H; Z = O; Y = OCH₃

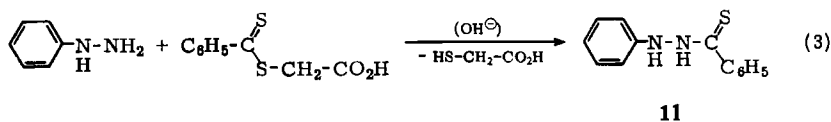
i: Y' = *p*-NO₂; Z = O; Y = OCH₃

k: Y' = H; Z = NTs; Y = C₆H₅

Für einige Derivate empfehlen sich abweichende Synthesewege: So wird 1-Phenylhydrazin-carbonsäure-(2)-amid (**1f**) besser aus Phenylhydrazin und Kaliumcyanat¹²⁾ gewonnen. Die Dimethylamide **2d** und **2e** oder das Kaliumsalz **2j** erhält man mit Vorteil durch Dimethylaminolyse oder Verseifung der Phenylazo-carbonsäure-methylester **2h** und **2i**:



Für 1-Phenyl-2-thiobenzoyl-hydrazin ist die Umsetzung von Phenylhydrazin mit *S*-Thiobenzoyl-thioglykolsäure beschrieben¹³⁾, doch ergeben Molekulargewichtsbestimmungen von **11** stets zu hohe Werte. Das mit Hypobromit erhaltliche Oxyda-



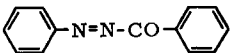
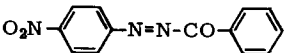
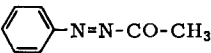
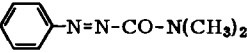
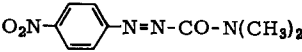
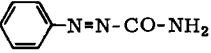
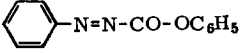
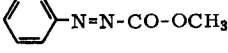
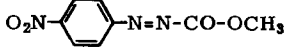
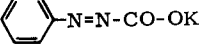
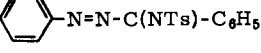
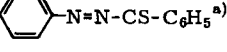
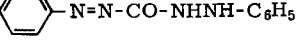
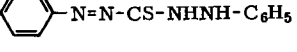
tionsprodukt (**2l**?) erweist sich bei korrekter analytischer Zusammensetzung als dimer. Im Falle des käuflichen Diphenyl-thiocarbazon C₆H₅-N=N-CS-NHNH-C₆H₅ (**2n**) läßt sich das Molekulargewicht wegen der ungenügenden Löslichkeit nicht ermitteln.

Eigenschaften und Ausbeuten der untersuchten Phenylazo-carbonsäure-Derivate sind in Tab. 1 zusammengefaßt.

¹²⁾ O. Widmann, Ber. dtsch. chem. Ges. **26**, 2613 (1893); vgl. auch H. C. Freeman, R. J. W. Le Fèvre und I. R. Wilson, J. chem. Soc. [London] **1951**, 1977.

¹³⁾ K. A. Jensen und J. F. Miquel, Acta chem. scand. **6**, 189 (1952).

Tab. 1. Eigenschaften und Ausbeuten der untersuchten Phenylazo-carbonsäure-Derivate

Nr.	Verbindung	Aussehen	Schmp. Sdp./Torr	Ausb. %
2a		orangerote Kristalle	29—30°	80
b		braune Nadeln	99—100°	79
c		rote Flüssigkeit	44—45°/1	79
d		orangerote Kristalle	62—63°	89
e		rote Nadeln	148—150°	65
f		orangerote Kristalle	113—115°	63
g		orangerote Kristalle	29—30°	69
h		rotes Öl	54°/0.1	59
i		ziegelrote Blättchen	85—87°	94
j		gelbe Kristalle	252° (Zers.)	77
k		orangefarbene Nadeln	84—85°	55
l		orangerote Nadeln	136°	44
m		orangefarbene Blättchen	157—158°	—
n		schwarzviolette Spieße	162—163°	—

a) Dimer.

bindungen $\text{YOC}-\text{N}=\text{N}-\text{COY}$ mit den Azo-bis(phosphorsäure)-Derivaten $\text{Y}_2\text{OP}-\text{N}=\text{N}-\text{POY}_2$, in denen die $\text{N}=\text{N}$ -Gruppe von zwei d-Orbital-Substituenten flankiert ist (Tab. 3).

Tab. 2. $n \rightarrow \pi^*$ - und $\pi \rightarrow \pi^*$ -Absorptionsmaxima ν_{\max} (cm^{-1}) der dargestellten Phenylazo-carbonsäure-Derivate mit molaren Extinktionen ϵ_{\max} ($1000 \text{ cm}^2/\text{Mol}$) und Oszillatorstärken f (in Dioxan¹⁴⁾)

Nr.	$n \rightarrow \pi^*$			$\pi \rightarrow \pi^*$		
	ν_{\max}	ϵ_{\max}	f	ν_{\max}	ϵ_{\max}	f
2a	22550	121	0.0026	34700	13400	0.32
b	21800	141	0.0028	35100	24500	0.68
c	22800	88	0.0021	34850	10800	0.26
d	23100	129	0.0025	35250	10700	0.31
e	22300	176	0.0034	35200	14000	0.42
f	23500	124	0.0027	35550	10200	0.28
g	23700	133	0.0028	34350	12400	0.31
h	23800	131	0.0025	34850	10000	0.25
i	23250	191	0.0039	35350	17400	0.46
j	23900	98	0.0018	37700	10600	0.29
k	22700	254	0.0049	34500	20300	0.70 ^{a)}
				37000	19800	— ^{a)}
l	—	—	—	25400	15550	0.36 ^{a, b)}
				30900	22200	— ^{a)}
				33200	19350	— ^{a)}
m	(22200)	(257)	(0.012) ^{a)}	35100	8425	0.20
n	(24700)	(1265)	(0.038) ^{c, d)}	39500	27600	0.60



a) Vom Bandenuntergrund schlecht abgesetztes Maximum.

b) Dimer; Extinktionen sind auf doppeltes Molekulargewicht bezogen.

c) Lösungsmittel Methanol.

d) Ungenügend löslich; möglicherweise beruht die rote Lösungsfarbe der Verbindung auf einem längerwelligen $n \rightarrow \pi^*$ -Maximum geringer Intensität.

Tab. 3. Vergleich der Substituenten-Effekte auf die $n \rightarrow \pi^*$ -Maxima von Azo-carbonsäure- und -phosphorsäure-Derivaten

Verbindungstyp	$n \rightarrow \pi^*$ -Maxima		Differenz der Anregungsenergien $\Delta E^{(\text{COY})-(\text{POY}_2)}$	Substituentenbereich $\Delta \nu_{\max}^{(\text{Y}=\text{OK})-(\text{Y}=\text{C}_6\text{H}_5)}$ (cm^{-1})
	$\nu_{\max}^{\text{Y}=\text{C}_6\text{H}_5}$ (cm^{-1})	$\nu_{\max}^{\text{Y}=\text{OK}}$ (cm^{-1})		
 - $\text{N}=\text{N}-\text{COY}$	21800	23900	2300–3200/cm = 7–9 kcal/Mol	2100
 - $\text{N}=\text{N}-\text{POY}_2$ ⁵⁾	19500	20700		1200
$\text{YOC}-\text{N}=\text{N}-\text{COY}$ ²⁾	21300	25000	3700–6200/cm = 8–18 kcal/Mol	3700
$\text{Y}_2\text{OP}-\text{N}=\text{N}-\text{POY}_2$ ⁴⁾	17600	18800		1200

¹⁴⁾ Die Elektronenspektren der Phenylazo-carbonsäure-Derivate wurden zumeist 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].

Der bestimmende Einfluß des Phenylazo-Chromophors in den Phenylazo-carbonsäure-Derivaten äußert sich auch in der Größe des $n \rightarrow \pi^*$ -Substituentenbereiches (Tab. 3), der bei Azodicarbonsäure-Derivaten um 1600/cm erweitert ist, während die Spanne bei Azo-phosphorsäure-Verbindungen — in Übereinstimmung mit der Konjugationssperrewirkung durch Phosphor(V) der Koordinationszahl 4⁴⁾ — jeweils nur 1200/cm beträgt. Dabei verlaufen die Effekte der Substituenten Y in allen vier Verbindungsklassen in gleicher Richtung; die bathochrome Verschiebung erfolgt in der Sequenz $Y = R \sim NR_2 > OR > O^\ominus$ (Tab. 2). Für bestimmte Substituenten Y liegen die $n \rightarrow \pi^*$ -Maxima der unsymmetrischen Phenylazo-carbonsäure-Derivate ($A-N=N-B$) stets⁴⁾ zwischen denen der zugehörigen symmetrischen Azodicarbonsäure-Verbindungen ($A-N=N-A$) und Azobenzol ($B-N=N-B$).

Veränderungen im π -System der Phenylazo-carbonsäure-Derivate durch Variation der Substituenten Y' und Z sollten bei Vergleich mit entsprechenden Phenylazo-phosphorsäure-Verbindungen¹⁵⁾ weitere Argumente für eine Konjugationshinderung durch vierbindigen Phosphor liefern. Im Falle der *p*-Nitrophenylazo-carbonsäure-Derivate sind die Effekte — gemessen z. B. an denen *para*-ständiger Donator- und Akzeptor-Substituenten auf die Elektronenspektren von Azobenzolen — jedoch nur gering. Bei den verschiedenen C=Z-Verbindungen lassen vergleichbare Substituenten-Eigenschaften (**2k/2a**), doppeltes Molekulargewicht (**2I**) sowie ungenügende Löslichkeit (**2n**) keine eindeutigen Aussagen zu.

Der ultraviolette Spektralbereich der Phenylazo-carbonsäure-Derivate zeigt im Gegensatz zu den undifferenzierten und darüber hinaus lösungsmittelabhängigen Absorptionskurven der Azodicarbonsäure-Verbindungen²⁾ eine gut abgesetzte, intensive Bande bei 34 400–37 700/cm. Da auch andere Phenylazo-Verbindungen $C_6H_5-N=N-XY$ ($XY = NR_2, SO_2Y, POY_2$)⁴⁾ zwischen 33 000 und 35 000/cm ein Maximum gleicher Intensität aufweisen, wird diese Bande dem $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergang des Phenylazo-Chromophors zugeordnet. Eine zusätzliche Bestätigung liefern die nachstehenden Hückel-MO-Rechnungen.

C. Hückel-MO-Rechnungen an Phenylazo-carbonsäure-Derivaten

Die spektroskopischen Befunde bei Phenylazo-carbonsäure-Derivaten werden bereits von einem einfachen LCAO-MO-Modell, das im Grundzustand zweifach besetzte bindende (π) und nichtbindende (n) sowie unbesetzte (π^*) Molekülorbitale aufweist, semiquantitativ wiedergegeben. Dabei lassen sich die zum π -System orthogonalen n -Orbitale der Azo-Stickstoffe über korrigierte α_N -Werte, die man mit Hilfe des ω -Ansatzes (4)¹⁶⁾ aus den eingesetzten Coulomb-Parametern α_{N_0} und den ermittelten Ladungsdichten q_N erhält, in die Rechnung einbeziehen.

$$\alpha_N = \alpha_{N_0} + (1 - q_N) \omega \beta_0 ; \quad \omega = 1.4 \quad (4)$$

¹⁵⁾ H. Bock und J. Kroner, Liebigs Ann. Chem., im Druck.

¹⁶⁾ 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). Die Ergebnisse bleiben jedoch durch die Wahl des Erfahrungswertes $\omega = 1.4$ in gewisser Weise willkürlich. Eine weitere Einschränkung ist dadurch gegeben, daß die α_N -Werte der unsymmetrischen Azo-Verbindungen näherungsweise arithmetisch gemittelt werden, da sich für eine Aufspaltung in n_a - und n_s -Terme keine spektroskopischen Anhaltspunkte ergeben.

Die induktiven und konjugativen Effekte der Substituenten Y berücksichtigt man im Rahmen des Modells durch geeignete Parameter h_x und k_{xx} für die Coulomb-Integrale α und die Resonanz-Integrale β .

Ausgangspunkt der folgenden Hückel-MO-Rechnungen war der an Literaturwerten¹⁷⁾ orientierte Parametersatz (5).

$$\begin{aligned} \alpha_x &= \alpha_0 + h_x \beta_0 & h_{\dot{N}} &= 0.5 & h_{\dot{O}} &= 1.2 \\ & & h_{\ddot{N}} &= 1.2 & h_{\ddot{O}} &= 2.0 \\ \beta_{xx} &= k_{xx} \beta_0 & k_{\dot{N}\dot{N}} &= k_{\dot{C}\dot{N}} = k_{\dot{C}\dot{C}} = 1 & & \\ & & k_{\dot{C}\dot{O}} &= 1.6, k_{\ddot{C}\ddot{O}} = 0.8, k_{\dot{C}\ddot{N}} &= 0.8 & \end{aligned} \quad (5)$$

Die Rechnungen liefern die Energiedifferenzen ΔE zwischen den einzelnen π -, n - und π^* -Niveaus in β_0 -Einheiten, die sich — mit Hilfe des $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergangs von Azobenzol als geeignetem Standard ($0.937 \beta_0 = 31\,500/\text{cm}$) in Wellenzahlen umgerechnet — mit den spektroskopischen Anregungsenergien (Tab. 2) vergleichen lassen.

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

Nr.	E_π (β)	α_N (β)	E_{π^*} (β)	$n \rightarrow \pi^*$		$\pi \rightarrow \pi^*$	
				ΔE (β)	ν (cm^{-1})	ΔE (β)	ν (cm^{-1})
Standard	0.660	0.399	-0.277	0.676	22800	0.937	31 500
2a	0.888	0.453	-0.158	0.611	20500	1.046	35200
2c	0.895	0.454	-0.168	0.622	20900	1.063	35800
2d, f	0.890	0.449	-0.197	0.646	21800	1.087	36500
2g, h, j	0.893	0.450	-0.188	0.638	21400	1.081	36400

Einem Vergleich der Tabellen 2 und 4 entnimmt man, daß die $\pi \rightarrow \pi^*$ -Anregungsenergien zwar korrekt wiedergegeben werden, die $n \rightarrow \pi^*$ -Übergänge jedoch trotz richtiger Reihenfolge gegenüber den Meßwerten um etwa 3000/cm langwellig verschoben sind. Wie bei den Azodicarbonsäure-Verbindungen²⁾ wird eine befriedigende Übereinstimmung gemessener und berechneter $n \rightarrow \pi^*$ -Anregungsenergien erzielt, wenn man den stark negativierenden Einfluß der Carbonyl-Gruppe durch eine zu-

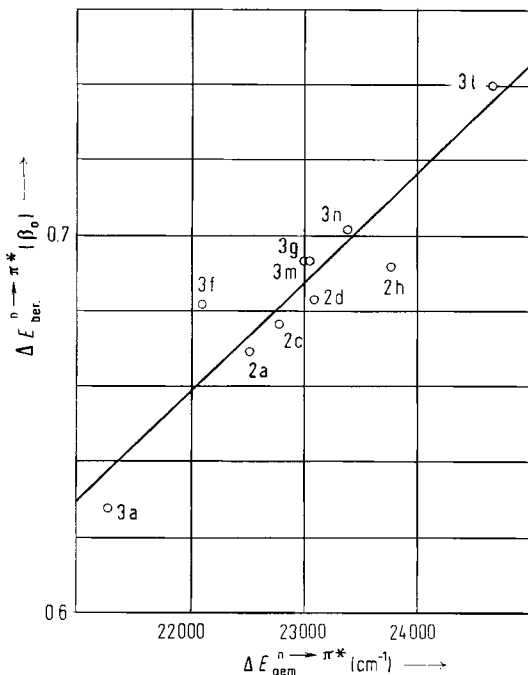
Tab. 5. Korrigierte Parametersätze und verbesserte Hückel-MO-Werte für $n \rightarrow \pi^*$ - und $\pi \rightarrow \pi^*$ -Anregungsenergien von Phenylazo-carbonsäure-Derivaten

Nr.	Parameter			E_π (β)	α_N (β)	E_{π^*} (β)	$n \rightarrow \pi^*$ (cm^{-1})	$\pi \rightarrow \pi^*$ (cm^{-1})
	$h_{\dot{N}}$	$h_{\dot{C}}$	$k_{\dot{C}\dot{N}}$					
Standard	0.5	0	1	0.660	0.399	-0.277	22800	31 500
2a	0.6	0.2	0.8	0.908	0.528	-0.141	22500	35300
2c	0.6	0.2	0.8	0.913	0.528	-0.148	22800	35800
2d, f	0.6	0.1	0.9	0.913	0.527	-0.156	23000	35900
2g, h, j	0.6	0.2	0.8	0.912	0.526	-0.165	23200	36200

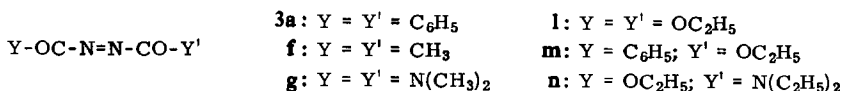
¹⁷⁾ A. Zweig und A. K. Hoffmann, J. Amer. chem. Soc. **85**, 2736 (1963); vgl. auch die Zusammenfassung bei A. Streitwieser jr., Molecular Orbital Theory for Organic Chemists, S. 117, Wiley and Sons, New York 1961.

sätzliche Parameter-Korrektur berücksichtigt. Abschätzungen der dadurch geänderten Energiedifferenzen über Störungsrechnung 1. Ordnung sowie der resultierenden Ladungs- und Bindungsordnungen über Störungsrechnung 2. Ordnung zeigen, daß Erhöhung von h_N , h_C und Erniedrigung von k_{CN} zum gewünschten Resultat führen.

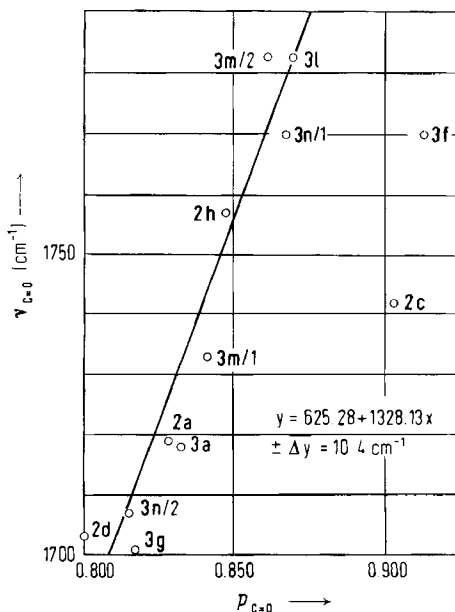
Die erhaltenen Ergebnisse belegen zugleich, daß sich das vorwiegend für isokonjugierte Modelle bewährte *Hückel*-MO-Verfahren mit geeigneten Parametersätzen und entsprechenden Erweiterungen auch auf π -Systeme mit zahlreichen Heteroatomen sowie die hier möglichen $n \rightarrow \pi^*$ -Übergänge ausdehnen läßt: bei den Azodicarbonsäure-Verbindungen $YOC-N=N-COY$ und den Phenylazo-carbonsäure-Derivaten $C_6H_5-N=N-COY$ lassen sich die Effekte der Substituenten Y auf die meßbaren $\pi \rightarrow \pi^*$ - und $n \rightarrow \pi^*$ -Anregungsenergien mit einem gemeinsamen korrigierten Parametersatz erfassen (vgl. Abbild. 2).



Abbild. 2. Korrelation spektroskopischer und *Hückel*-MO-berechneter $n \rightarrow \pi^*$ -Anregungsenergien von Phenylazo-carbonsäure-Derivaten (2) sowie Azodicarbonsäure-Verbindungen (3)



Das entwickelte *Hückel*-MO-Modell der Kohlenstoff-azo-Verbindungen sollte unter der Voraussetzung korrekter Parameterjustierung auch weitere Moleküleigenschaften wie z. B. die $C=O$ -Valenzschwingungsfrequenzen reproduzieren.



Abbild. 3. Korrelation gemessener C=O-Valenzschwingungsfrequenzen $\nu_{C=O}$ (cm^{-1}) und berechneter Hückel-MO-Bindungsordnungen $p_{C=O}$ von Phenylazo-carbonsäure-Derivaten (2) sowie Azodicarbonsäure-Verbindungen (3)

Dies ist — wie Abbild. 3 zeigt — mit Ausnahme der andersgearteten unverzweigten π -Systeme des Phenylazo-acetyls (2c) und des Azo-diacetyls (3f)²⁾ der Fall: zwischen den gemessenen C=O-Valenzschwingungsfrequenzen und den berechneten Hückel-MO-Bindungsordnungen der Phenylazo-carbonsäure-Derivate und der Azodicarbonsäure-Verbindungen²⁾ besteht qualitativ eine lineare Beziehung¹⁸⁾. Eine derartige Korrelation ist deshalb von Interesse, weil sich die C=O-Valenzschwingungsfrequenzen allgemein wegen der gleichzeitigen konjugativen Substituenten-Effekte nicht wie z. B. die P=O-Valenzschwingungsfrequenzen^{4,5)} allein mit induktiven Inkrementen berechnen lassen.

In die Hückel-MO-Rechnungen wurde das n-Niveau über den ω -Ansatz (4) einbezogen. Es schien daher interessant, ob bei Ausgang vom unkorrigierten Parametersatz (5) eine mehrfache Iteration zu vergleichbar guten Ergebnissen führen würde. Die Rechnungen erreichten mit $\omega = 0,8$ bei maximal 10 Iterationsschritten Konvergenz; mit $\omega > 0,8$ ergaben sich auch bei 12 Schritten noch keine konstanten Eigenwerte. Insgesamt zeigen die gewonnenen Resultate, daß die Anwendung des ω -Verfahrens¹⁹⁾ im Falle der Kohlenstoff-azo-Verbindungen keine Vorteile²⁰⁾ gegenüber den beschriebenen Hückel-MO-Rechnungen bietet.

18) In 1. Näherung sollte eine lineare Beziehung zwischen ν^2 und p bestehen; für kleine Bereiche $\Delta\nu$ und große Absolutwerte ν sind die Abweichungen von einem qualitativen Zusammenhang zwischen ν und p jedoch nur gering.

19) Vgl. die Zusammenfassung bei A. Streitwieser jr., Molecular Orbital Theory for Organic Chemists, Wiley and Sons, S. 115, New York 1961.

20) H. Bock, G. Hohlneicher und J. Kroner, unveröffentlicht.

Dem Direktor des Instituts für Anorganische Chemie der Universität München, Herrn Prof. Dr. Dr. h. c. mult. *E. Wiberg* sind wir für wohlwollende Förderung unserer Arbeiten zu Dank verpflichtet. Die *Hückel*-MO- und die ω -Programme überließ uns freundlicherweise Dr. *G. Hohlneicher* von der Technischen Hochschule München, dem wir zugleich für anregende Diskussionen danken.

Beschreibung der Versuche

Phenylhydrazin-carbonsäure-Verbindungen

1-Phenyl-2-benzoyl-hydrazin (1a): Aus *Phenylhydrazin* und *Benzoylchlorid* in 70-proz. Ausb. als farblose Nadeln mit Schmp. 170–171° (Lit.⁷): 168°) aus Äthanol.

$C_{13}H_{12}N_2O$ (212.3) Ber. C 73.56 H 5.70 N 13.20 Gef. C 73.76 H 5.78 N 13.37

1-[p-Nitro-phenyl]-2-benzoyl-hydrazin (1b): Aus *p-Nitro-phenylhydrazin*, *Benzoylchlorid* und Pyridin in 71-proz. Ausb. als strohgelbe Nadeln mit Schmp. 193–194° (Lit.⁸): 193°) aus Äthanol.

$C_{13}H_{11}N_3O_3$ (257.3) Ber. C 60.70 H 4.31 N 16.34 Gef. C 60.63 H 4.70 N 16.23

1-Phenyl-2-acetyl-hydrazin (1c): Aus *Phenylhydrazin* und *Acetylchlorid* in 79-proz. Ausb. als farblose Nadeln mit Schmp. 126–127° (Lit.⁹): 128.5°) aus Äthanol.

$C_8H_{10}N_2O$ (150.1) Ber. N 18.67 Gef. N 18.21

1-Phenyl-hydrazin-carbonsäure-(2)-amid (1f): Aus *Phenylhydrazin* und *Kaliumcyanat* in 48-proz. Ausb. als farblose Nadeln mit Schmp. 173–174° (Lit.¹¹): 172°) aus Äthanol.

$C_7H_9N_3O$ (151.2) Ber. N 27.80 Gef. N 27.52

1-Phenyl-hydrazin-carbonsäure-(2)-phenylester (1g): Aus *Phenylhydrazin* und *Chlorameisensäure-phenylester* in 43-proz. Ausb. als farblose Nadeln mit Schmp. 124–125° (Lit.¹⁰): 122–123°) aus Äthanol.

$C_{13}H_{12}N_2O_2$ (228.3) Ber. N 12.27 Gef. N 12.24

1-Phenyl-hydrazin-carbonsäure-(2)-methylester (1h): Aus *Phenylhydrazin* und *Chlorameisensäure-methylester* in 64-proz. Ausb. als farblose Nadeln mit Schmp. 115–116° (Lit.¹⁰): 115–117°) aus Äthanol.

$C_8H_{10}N_2O_2$ (166.2) Ber. N 16.85 Gef. N 16.83

1-[p-Nitro-phenyl]-hydrazin-carbonsäure-(2)-methylester (1i): Aus *p-Nitro-phenylhydrazin*, *Chlorameisensäure-methylester* und Pyridin in 72-proz. Ausb. als strohgelbe Nadeln mit Schmp. 169–171° aus Äthanol.

$C_8H_9N_3O_4$ (211.2) Ber. C 45.50 H 4.30 N 19.90 Gef. C 45.53 H 4.28 N 19.66

1-Phenyl-2-[α -(p-tosylimino)-benzyl]-hydrazin (1k)

a) *N-[p-Tosyl]-benzamid*: 53.5 g *p-Tosylamid* (312 mMol) und 43.8 g *Benzoylchlorid* (312 mMol) ergeben nach 2stdg. Rückflußkochen eine glasartige Schmelze, die beim Erkalten durchkristallisiert. Aus Äthanol/Wasser erhält man 69.5 g (81%) farblose Kristalle mit Schmp. 146–148°.

b) *N-[p-Tosyl]-benzimid-chlorid*: 69.5 g *N-[p-Tosyl]-benzamid* (252 mMol) werden mit 105.0 g *Phosphor(V)-chlorid* (504 mMol) 3 Stdn. auf 100° gehalten. Nach Abdestillieren des gebildeten Phosphoroxychlorids i. Vak. kristallisieren aus der beim Abkühlen erstarrenden Flüssigkeit 35.0 g (47%) farbloses *N-[p-Tosyl]-benzimid-chlorid*, das nach Umkristallisieren aus Benzol/Petroläther bei 91–92° schmilzt.

c) *1-Phenyl-2-[α -(*p*-tosylimino)-benzyl]-hydrazin (1k)*: In eine Lösung von 26.0 g *Phenylhydrazin* (240 mMol) in 100 ccm Methylenchlorid läßt man bei -5° 35.0 g *N-[*p*-Tosyl]-benzimid-chlorid* (120 mMol) in 50 ccm Methylenchlorid eintropfen. Nach 1stdg. Rühren wird das Lösungsmittel i. Vak. abgezogen und der Rückstand mehrfach mit Wasser ausgekocht. Aus Äthanol sowie Xylol/Petroläther mehrfach umkristallisiert, erhält man 33.6 g (77%) blaßgelbe Nadeln mit Schmp. 151–152°.

$C_{20}H_{19}N_3O_2S$ (365.5) Ber. C 65.73 H 5.24 N 11.50 Gef. C 65.77 H 5.33 N 11.26

1-Phenyl-2-thiobenzoyl-hydrazin (1l): 10.6 g *S-Thiobenzoyl-thioglykolsäure* (50 mMol) werden mit 2.4 g Natriumhydroxid in 60 ccm Wasser 15 Min. bei 20° gerührt und anschließend bei 0° unter kräftigem Rühren 6.25 g *Phenylhydrazin* (58 mMol) zugegeben, wobei sich der anfangs orangerote Niederschlag gelb färbt. Nach Absaugen, Waschen mit Petroläther und mehrfachem Umkristallisieren aus Äther/Petroläther (1 : 1) erhält man 8.0 g (70%) blaßgelbe Kristallbrocken mit Schmp. 83–84° (Lit.¹³): 87°).

$C_{13}H_{12}N_2S$ (228.3) Ber. C 68.39 H 5.30 N 12.27 Gef. C 69.43 H 5.58 N 12.42
Mol.-Gew. 318 (osmometr. in Chloroform)

Phenylazo-carbonsäure-Derivate

Benzoylazo-benzol („*Phenylazo-benzoyl*“) (**2a**): Eine Lösung von 10.6 g **1a** (50 mMol) und 10 ccm Pyridin in 150 ccm Methylenchlorid wird bei -20° innerhalb von 10 Min. mit 8.9 g *N-Brom-succinimid* (50 mMol) versetzt. Nach weiteren 30 Min. Rühren bei 20° filtriert man und wäscht die Lösung je zweimal mit verd. wäßr. Natriumthiosulfat-Lösung, Wasser, 2*n* HCl, verd. wäßr. Kaliumhydrogencarbonat-Lösung und Wasser. Nach Trocknen über Natriumsulfat und Abziehen des Lösungsmittels i. Vak. ergibt der Rückstand — bei -20° aus Äthanol umkristallisiert — 8.5 g (81%) orangerote Kristalle mit Schmp. 29–30° (Lit.⁷): 30°).

$C_{13}H_{10}N_2O$ (210.2) Ber. C 74.27 H 4.80 N 13.33 Gef. C 74.06 H 4.73 N 13.39

4-Benzoylazo-nitrobenzol („*p-Nitrophenylazo-benzoyl*“) (**2b**): Durch Oxydation von **1b** mit *N-Brom-succinimid* analog **1a** erhält man nach Umkristallisieren aus Cyclohexan **2b** in 79-proz. Ausb. als braune Nadeln mit Schmp. 99–100°.

$C_{13}H_9N_3O_3$ (255.2) Ber. C 61.18 H 3.55 N 16.47 Gef. C 61.15 H 3.45 N 16.42
Mol.-Gew. 275 (kryoskop. in Benzol)

Acetylazo-benzol („*Phenylazo-acetyl*“) (**2c**): Oxydation von **1c** mit *N-Brom-succinimid* analog **1a** ergibt nach Destillation bei 0.1 Torr in 79-proz. Ausb. eine rote Flüssigkeit mit Sdp._{0.1} 44–45°.

$C_8H_8N_2O$ (148.1) Ber. C 64.88 H 5.45 N 18.92 Gef. C 65.20 H 5.42 N 18.69
Mol.-Gew. 143 (kryoskop. in Benzol)

Phenylazo-carbonsäure-dimethylamid (**2d**): 8.2 g *Phenylazo-carbonsäure-methylester* (**2h**) (50 mMol) in 20 ccm Äther werden bei -20° mit 100 ccm einer 30-proz. ätherischen *Dimethylamin*-Lösung versetzt. Nach Abziehen von Äther und überschüssigem Dimethylamin i. Vak. erhält man beim Umkristallisieren des Rückstands aus Benzol/Petroläther 7.9 g (89%) **2d** als orangerote Kristalle mit Schmp. 62–63°.

$C_9H_{11}N_3O$ (177.2) Ber. C 61.00 H 6.26 N 23.71 Gef. C 61.11 H 6.33 N 23.92
Mol.-Gew. 166 (kryoskop. in Benzol)

p-Nitro-phenylazo-carbonsäure-dimethylamid (**2e**): 10.0 g **2i** (47.8 mMol) werden in 100 ccm Methylenchlorid/Petroläther unter Eiskühlung mit 150 ccm einer gesättigten Lösung von

Dimethylamin in Petroläther versetzt und 1 Stde. gerührt. Beim Abziehen des Lösungsmittels i. Vak. verbleibt ein schwarzvioletter Rückstand, der, aus Benzol/Petroläther und wenig Äther mehrfach umkristallisiert, 6.92 g (65%) **2e** als rote Nadeln mit Schmp. 148–150° ergibt.

$C_9H_{10}N_4O_3$ (222.2) Ber. C 48.65 H 4.54 N 25.22 Gef. C 48.54 H 4.60 N 25.57

Phenylazo-carbonsäure-amid (2f): Oxydation von **1f** mit *N-Brom-succinimid* analog **1a** führt nach Umkristallisieren aus absol. Äthanol in 63-proz. Ausb. zu orangeroten Kristallen von **2f** mit Schmp. 113–115° (Lit.¹²): 114°).

$C_7H_7N_3O$ (149.2) Ber. N 28.17 Gef. N 28.38

Phenylazo-carbonsäure-phenylester (2g): Oxydation von **1g** mit *N-Brom-succinimid* analog **1a** liefert nach Umkristallisieren aus absol. Äthanol in 69-proz. Ausb. orangefarbene Kristalle von **2g** mit Schmp. 29–30°.

$C_{13}H_{10}N_2O_2$ (226.2) Ber. C 69.02 H 4.46 N 12.38 Gef. C 68.73 H 4.56 N 12.27
Mol.-Gew. 216 (kryoskop. in Benzol)

Phenylazo-carbonsäure-methylester (2h): Oxydation von **1h** mit *N-Brom-succinimid* analog **1a** ergibt nach Destillation bei 0.1 Torr in 59-proz. Ausb. eine hellrote Flüssigkeit mit Sdp._{0.1} 54°.

$C_8H_8N_2O_2$ (164.2) Ber. C 58.50 H 4.92 N 17.07 Gef. C 58.42 H 5.05 N 16.86
Mol.-Gew. 164 (kryoskop. in Benzol)

p-Nitro-phenylazo-carbonsäure-methylester (2i): Oxydation von **1i** mit *N-Brom-succinimid* analog **1a** führt nach Umkristallisieren aus Cyclohexan in 94-proz. Ausb. zu ziegelroten Blättchen von **2i** mit Schmp. 85–87°.

$C_8H_7N_3O_4$ (209.2) Ber. C 45.94 H 3.37 N 20.09 Gef. C 46.00 H 3.59 N 20.24
Mol.-Gew. 213 (kryoskop. in Benzol)

Phenylazo-kaliumcarbonat (2j): 1.64 g **2h** (10 mMol) werden mit 0.56 g *Kaliumhydroxid* (10 mMol) in 25 ccm Methanol 10 Min. auf 40° erwärmt. Das nach Abkühlen filtrierte Kaliumsalz wäscht man mit Äther. Nach Umkristallisieren aus Äthanol gewinnt man 1.45 g (77%) **2j** als gelbe Kristalle mit Schmp. 252° (Zers.).

$KC_7H_5N_2O_2$ (188.2) Ber. N 14.88 Gef. N 14.56

[*α*-(*p*-Tosylimino)-benzylazo]-benzol („Phenylazo-benzoyl-*p*-tosylimid“) (**2k**): Oxydation von **1k** mit *N-Brom-succinimid* analog **1a** liefert nach Umkristallisieren aus Äther und Xylol/Petroläther in 55-proz. Ausb. orangefarbene Nadeln von **2k** mit Schmp. 84–85°.

$C_{20}H_{17}N_3O_2S$ (363.5) Ber. C 66.10 H 4.72 N 11.56 Gef. C 63.79 H 4.62 N 11.47
Mol.-Gew. 341 (osmometr. in Chloroform)

Thiobenzoylazo-benzol („Phenylazo-thiobenzoyl“) (**2l**): 2.28 g **1l** (10 mMol) in 100 ccm Methylenchlorid rührt man 45 Min. mit einer wäβr. Lösung von 1.60 g *Brom* (20 mMol) und 0.8 g *Natriumhydroxid*. Nach zweimaligem Ausschütteln mit dest. Wasser, Trocknen über *Natriumsulfat* und Abziehen des Lösungsmittels i. Vak. hinterbleibt ein rotbrauner Rückstand, aus dem sich nach mehrfachem Umlösen aus Äther/Petroläther 1 g (44%) orangefarbene Nadeln **2l** mit Schmp. 136° isolieren lassen.

$C_{13}H_{10}N_2S$ (226.3) Ber. C 69.00 H 4.45 N 12.38
Gef. C 68.72, 68.31 H 4.89, 4.80 N 12.24
Mol.-Gew. 450 (osmometr. in Benzol)

Die Farbe des Dimeren bleibt auch in siedendem Xylol unverändert erhalten.

Diphenyl-carbazon (2m): Käufliches *Diphenyl-carbazon* (Fa. Fluka, Buchs) wird aus Äthanol (Aktivkohle) mehrfach umkristallisiert. Die orangefarbenen Blättchen schmelzen bei 157–158° (Lit.²¹⁾: 157°).

C₁₃H₁₂N₄O (240.3) Ber. C 64.99 H 5.03 N 23.32 Gef. C 64.78 H 4.84 N 23.67
Mol.-Gew. 230 (kryoskop. in Benzol)

Diphenyl-thiocarbazon (2n): Umkristallisieren von käuflichem **2n** (Merck, Darmstadt) aus viel verd. Äthanol ergibt schwarzviolette Spieße mit Schmp. 162–163° (Zers.) (Lit.²¹⁾: 165–169°, Zers.).

C₁₃H₁₂N₄S (256.3) Ber. C 60.91 H 4.72 N 21.86 Gef. C 61.46 H 4.11 N 21.33

Eine kryoskopische Molekulargewichtsbestimmung in Benzol oder Chloroform scheiterte an der geringen Löslichkeit.

Aufnahme der Spektren: Die Elektronenspektren wurden mit einem Perkin-Elmer Spectracord 4000 A in brechungsindexreinem Dioxan oder Methanol (**2j**, **2n**) vermessen. Die Bandenauswertung über symmetrische *Gauß*-Kurven findet sich in l. c.⁴⁾ beschrieben. Die Aufnahme der Schwingungsspektren erfolgte mit einem Perkin-Elmer Infrarot-Spektrometer 21 mit NaCl-Prisma in Nujol- und Hostaflon-Suspensionen.

Die *Hückel-MO-Rechnungen* führten wir an der Telefunken TR 4 des Akademischen Rechenzentrums München durch; das ALGOL-Programm schrieb Herr Dr. G. *Hohlneicher* von der Technischen Hochschule München.

²¹⁾ *D'ans-Lax*, Taschenbuch für Chemiker und Physiker, Band 2, Springer-Verlag, Berlin 1964.