

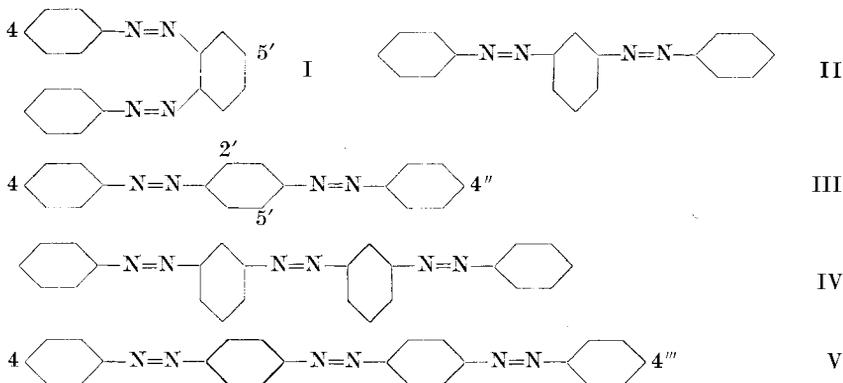
## 80. Über die Absorptionsspektren von Polyazoverbindungen

von H. Dahn und H. v. Castelmur<sup>1)</sup>.

(6. III. 53.)

Während die Absorptionsspektren von Azofarbstoffen bereits mehrfach bearbeitet wurden, sind die auxochromlosen Polyazoverbindungen bisher nur wenig auf ihr spektrales Verhalten hin untersucht worden. *P. Ruggli* und seine Schule<sup>2-1)</sup><sup>2)</sup> trugen 1931 bis 1945 präparativ ein recht umfangreiches Material zusammen, zweifellos mit dem Ziel, die Spektren zu messen<sup>3)</sup>. Da für theoretische Betrachtungen gerade die auxochromlosen Azoverbindungen von Interesse sein mussten, legten wir das *Ruggli*'sche Material einer spektralanalytischen Untersuchung zugrunde, in die wir zu Vergleichszwecken noch einige Stoffe einbezogen, deren Spektren, z. T. jedoch unvollständig, bereits bekannt waren<sup>4)</sup>.

Die untersuchten Verbindungen leiten sich von folgenden Typen ab: Azobenzol, o-Disazobenzol (I), m-Disazobenzol (II), p-Disazobenzol (III), m, m'-Trisazobenzol (IV), p, p'-Trisazobenzol (V), p, p', p''-Tetrakisazobenzol (VI), 4-Phenylazo-diphenyl und 4,4'-Bis-phenylazo-diphenyl (VII).

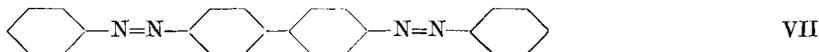
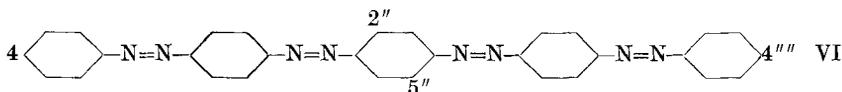


<sup>1)</sup> Aus der Dissertation *H. v. Castelmur*, Basel.

<sup>2)</sup> Die mit Buchstabenbezeichneten Fussnoten siehe bei Tab. 1, frühere Literatur in den dort zitierten Arbeiten.

<sup>3)</sup> Prof. *P. Ruggli* wurde nach Abschluss der präparativen Arbeiten durch den Tod an der Ausführung der spektroskopischen Messungen gehindert. Wir danken Herrn Prof. *T. Reichstein* bestens für die Überlassung der *Ruggli*'schen Präparate.

<sup>4)</sup> *E. Hertel & U. Siegel*, Z. physikal. Chem. (B) **52**, 167 (1942); *P. Grammaticakis*, Bl. **1948**, 979; *A. H. Cook, D. G. Jones & J. B. Polya*, Soc. **1939**, 1315; *K. Ueno*, Am. Soc. **74**, 4508 (1952); *W. R. Brode, J. H. Gould & G. H. Wyman*, Am. Soc. **74**, 4641 (1952); *A. Pongratz, G. Markgraf & E. Mayer-Pitsch*, B. **71**, 1287 (1938).



### Methodik.

Die Messungen (s. Tab. 1—3) wurden mit einem Unicam SP500 Quarz-Spektrophotometer zwischen ca. 200—700  $m\mu$  durchgeführt. Als Lösungsmittel diente, soweit nichts anderes angegeben, Feinsprit, der, vor allem bei Erwärmen oder längerem Stehenlassen, die Einstellung der stabileren trans-Formen begünstigt. Für die höher molekularen Stoffe, die in Alkohol zu wenig löslich waren, erwies sich Tetrahydro-furan als gutes Lösungsmittel; nach einmaligem Destillieren war es bis 240  $m\mu$  durchlässig. Die Absorptionsmaxima in Alkohol und Tetrahydro-furan unterschieden sich um kaum 2  $m\mu$  (p-Disazobenzol: 445; 359  $m\mu$  bzw. 447; 360  $m\mu$ ), was bei der Breite der Absorptionsbanden zu vernachlässigen war. Den in der Literatur angegebenen Absorptionsdaten für Azobenzol (2 Banden) lässt sich überdies entnehmen, dass bei diesem Verbindungstypus überhaupt keine eindeutige Abhängigkeit des Spektrums vom Lösungsmittel zu bestehen scheint: 448; 313  $m\mu$  (Hexan)<sup>1</sup>. 445; 319  $m\mu$  ( $\text{CHCl}_3$ )<sup>2</sup>. 440; 319  $m\mu$  ( $\text{CHCl}_3$ )<sup>3</sup>. 440; 321  $m\mu$  (Benzol)<sup>4</sup>. 446; 319  $m\mu$  (Alkohol)<sup>5</sup>. 443; 312  $m\mu$  (Alkohol)<sup>6</sup>. 442; 318  $m\mu$  (Alkohol; diese Arbeit). Das gleiche lässt sich für p-Disazobenzol <sup>2</sup>)<sup>6</sup>)<sup>7</sup> zeigen.

Die zur Messung verwendete Schwefelsäure war „purum“.

### Ergebnisse.

In Figur 1 sind die Absorptionsspektren von Azobenzol, p-Disazobenzol, p-Trisazobenzol und p-Tetrakisazobenzol zusammengestellt. Azobenzol zeigt drei Banden, eine schwächere bei 442  $m\mu$ , die für die gelbe Farbe des Stoffes verantwortlich ist, eine starke bei 318  $m\mu$  und eine dritte bei 228  $m\mu$ . Nach *Burawoy*<sup>8</sup>) ist die langwellige Bande (R-Bande) der Azogruppe, die mittlere dem konjugierten System (K-Bande) zuzuordnen. Unsere Ergebnisse stützen diese Theorie: Beim Übergang zum p-Disazobenzol (III) bleibt die Lage der Vorbande nahezu konstant, während die Hauptbande um ca. 40  $m\mu$  gegen das Sichtbare rückt und daher die Vorbande stärker überschneidet. Beim Übergang von III zum p-Trisazobenzol (V) wird die Hauptbande um ca. 20  $m\mu$  bathochrom verschoben, wodurch die Vorbande zur Schulter wird. Im Tetrakisazobenzol ist die Vorbande durch die nochmals um 20  $m\mu$  verschobene Hauptbande fast völlig überdeckt und macht sich nur noch durch eine Inflexion bemerkbar<sup>9</sup>).

<sup>1</sup>) *A. Burawoy*, Soc. **1937**, 1865.

<sup>2</sup>) *A. H. Cook, D. G. Jones & J. B. Polya*, Soc. **1939**, 1315.

<sup>3</sup>) *K. Ueno*, Am. Soc. **74**, 4508 (1952).

<sup>4</sup>) *W. R. Brode, J. H. Gould & G. M. Wyman*, Am. Soc. **74**, 4641 (1952).

<sup>5</sup>) *A. Pongratz, G. Markgraf & E. Mayer-Pitsch*, B. **71**, 1287 (1939).

<sup>6</sup>) *E. Hertel & U. Siegel*, Z. physikal. Ch. (B) **52**, 167 (1942).

<sup>7</sup>) *P. Grammaticakis*, Bl. **1948**, 979.

<sup>8</sup>) *A. Burawoy*, Soc. **1937**, 1865.

<sup>9</sup>) Die in Tab. 1 angegebenen Wellenlängen beziehen sich in diesen Fällen auf die Lage des Wendepunktes der Kurve, woraus nicht auf das Maximum der Vorbande geschlossen werden darf.

**Tabelle 1.** Absorptionsmaxima von Polyazoverbindungen in Alkohol (A) oder Tetrahydrofuran (T) in  $m\mu$ . In runden Klammern die zugehörigen  $\log \epsilon$ . Schultern und Inflexionen der Kurve sind in eckige Klammern gesetzt.

Verbindung	$\lambda_1$	$\lambda_2$	$\lambda_3$
Azobenzol . . . . .	(A) 442 (2,73)	318 (4,34)	228 (4,15)
p-Disazobenzol . . . . .	(A) 445 (3,48)	359 (4,64)	228 (4,24)
p,p'-Trisazobenzol <sup>a)</sup> . . . . .	[~ 460]	380 (4,76)	228 (4,39)
p,p',p''-Tetrakisazobenzol <sup>a)</sup> b)	[~ 480?]	400 (4,80)	228 (4,37)
m-Disazobenzol <sup>c)</sup> . . . . .	(A) 435 (3,16)	320 (4,53)	228 (4,33)
m,m''-Trisazobenzol <sup>d)</sup> . . . . .	(A) 433 (3,44)	320 (4,66)	225 (4,19)
o-Disazobenzole . . . . .	(A) 445 (2,99)	304 (4,45)	
4,5'-Dimethyl-o-disazobenzol <sup>f)</sup> . . . . .	(A) 430 (3,14)	312 (4,50)	230 (4,17)
2'-Methyl-p-disazobenzol <sup>g)</sup> . . . . .	(A) 450 (3,52)	363 (4,57)	230 (4,18)
2'-Methyl-5'-isopropyl-p-disazobenzol <sup>g)</sup> . . . . .	(A) 454 (3,58)	368 (4,54)	231 (4,19)
4,2',4''-Trimethyl-5'-isopropyl-p-disazobenzol <sup>g)</sup> . . . . .	[~ 460]	372 (4,69)	234 (4,32)
2''-Methyl-p-tetrakisazobenzol <sup>g)</sup> . . . . .	(A) [~ 480]	402 (4,81)	225 (4,44)
2''-Methyl-5''-isopropyl-p-tetrakisazobenzol <sup>g)</sup> . . . . .	(A) [~ 480]	405 (4,87)	[~ 225]
4,4''-Dibrom-p-disazobenzol <sup>a)</sup> . . . . .	(T) [~ 455]	371 (4,68)	
4-Nitro-azobenzol . . . . .	(A) 450 (2,88)	332 (4,38)	
4,4''-Dinitro-p-disazobenzol <sup>b)</sup> . . . . .	[~ 460]	368 (4,60)	
Azobenzol-4-sulfosäure-trihydrat <sup>h)</sup> . . . . .	(A) 439 (2,90)	320 (4,32)	232 (4,07)
p-Disazobenzol-4,4''-disulfosaures Kalium <sup>h)</sup> . . . . .	(A) 450 (3,41)	365 (4,63)	225 (4,25)
3,3'-Dioxy-azobenzol <sup>i)</sup> . . . . .	(A) [~ 435]	317 (4,19)	243 (4,04)
3-Amino-azobenzol <sup>c)</sup> . . . . .	(A) [~ 420]	316 (4,16)	230 (4,19)
4-Amino-azobenzol . . . . .	(A) 384 (4,37)		248 (3,95)
4,4''-Diamino-p-disazobenzol <sup>a)</sup> . . . . .	(A) 474 (4,78)		262 (4,21)
4,4''',Diamino-p-trisazobenzol <sup>a)</sup> . . . . .	(T) 490 (4,82)		
4,4''''-Diamino-p-tetrakisazobenzol <sup>a)</sup> . . . . .	(T) 500 (4,85)		
1,4-Bis-phenylazo-diphenyl <sup>k)</sup> . . . . .	(A) [~ 440]	364 (4,66)	230 (4,31)
4-Phenylazo-4'-benzalamino-diphenyl <sup>k)</sup> . . . . .	(T) [~ 450]	364 (4,62)	
4-Phenylazo-4'-nitro-diphenyl <sup>k)</sup> . . . . .	(A) 440 (3,18)	345 (4,54)	
4-Phenylazo-4'-amino-diphenyl <sup>k)</sup> . . . . .	(A) [450 (3,80)]	380 (4,19)	260 (4,10)

a) *P. Ruggli & Ch. Petitjean*, Helv. **21**, 711 (1938). e) *P. Ruggli & J. Rohner*, Helv. **25**, 1533 (1942); f) *P. Ruggli & M. Stäubli*, Helv. **24**, 1080 (1941).

b) *P. Ruggli & E. Iselin*, Helv. **30**, 739 (1947). g) *P. Ruggli & M. Hinovker*, Helv. **17**, 396 (1934).

c) *P. Ruggli & W. Wüst*, Helv. **28**, 781 (1945). h) *P. Ruggli & A. Couratin*, Helv. **15**, 75 (1932).

d) *P. Ruggli & M. Hinovker*, Helv. **17**, 973 (1934). i) *P. Ruggli & K. Hölzle*, Helv. **26**, 814 (1943).

j) *P. Ruggli & G. Bartusch*, Helv. **27**, 1371 (1944).

Die Bande bei  $228\text{ m}\mu$ , die bei diesen Übergängen nicht ihre Lage, sondern nur ihre Höhe ändert, ist möglicherweise dem Benzolkern zuzuordnen. Entsprechend ihrer relativ schwachen Absorption im Sichtbaren sind alle diese genannten Verbindungen in Lösung gelb-orange bis rot.

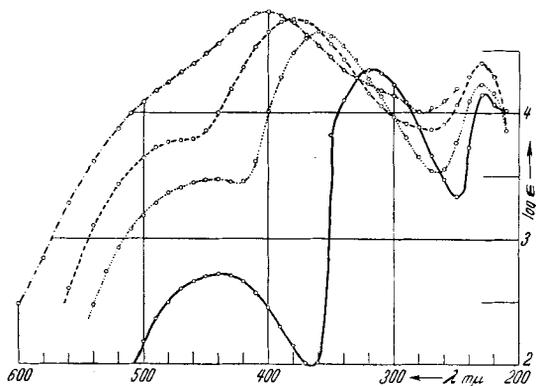


Fig. 1.

Absorptionsspektren von

- Azobenzol (Alkohol) ———  
 p-Disazobenzol (III) (Alkohol) .....  
 p,p'-Trisazobenzol (V) (Alkohol) - - - -  
 p,p',p''-Tetrakisazobenzol (VI) (Tetrahydro-furan) - · - · -

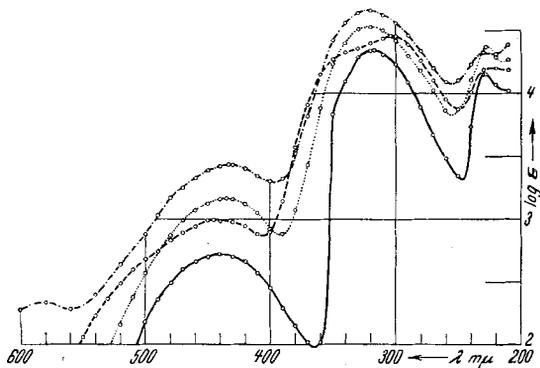


Fig. 2.

Absorptionsspektren (in Alkohol) von

- Azobenzol ———  
 o-Disazobenzol (I) - - - -  
 m-Disazobenzol (II) .....  
 m,m'-Trisazobenzol (IV) - · - · -

Im m-Disazobenzol (II) liegt keine Konjugation vor, daher absorbiert es bei praktisch gleichen Wellenlängen ( $435$ ;  $320\text{ m}\mu$ ) wie Azobenzol, nur mit nahezu doppelter Intensität. Das Gleiche gilt vom m,m'-Trisazobenzol (Fig. 2;  $433\text{ m}\mu$ ,  $320\text{ m}\mu$ ).

Für o-Disazobenzol (I) wäre ein der p-Verbindung (III) ähnliches Spektrum zu erwarten. Statt dessen ist die dem Gesamtsystem zugeschriebene Hauptbande in zwei aufgeteilt, die beide bei kürzeren Wellen liegen (ca.  $325\text{ m}\mu$ ,  $304\text{ m}\mu$ ) als die K-Bande des p-Isomeren (III) ( $359\text{ m}\mu$ ); auch die Extinktionen sind bei der o-Verbindung geringer. Die Azovorbanden dagegen sind in ihrer Lage unverändert (Fig. 2). Ein derartiges Verhalten wäre bei sterischer Behinderung der Konjugation verständlich, jedoch zeigen die Modelle, sowohl die üblichen *Stuartschen* Kalottenmodelle als auch die von *Briegleb*<sup>1)</sup> neu berechneten, keinerlei Behinderung der koplanaren Lage in den beiden trans-Formen. Selbst die Annahme von cis-Formen (etwa infolge Abstossung) kann den grossen Unterschied zwischen o- und p-Verbindung kaum erklären, wie ein Vergleich mit den Spektren von cis- und trans-Azobenzol, die sich nur um wenige  $\text{m}\mu$  unterscheiden, zeigt<sup>2)</sup>. Vielleicht hängt der hypsochrome Effekt mit der Verkürzung des konjugierten Systems im mittleren Benzolkern der o-Verbindung zusammen.

Zur Bestätigung dieser Ergebnisse wurden eine Reihe von substituierten Polyazoverbindungen gemessen (Tab. 1); diese Messungen gestatteten darüber hinaus auch einige Aussagen über Substituenteneinflüsse. Alkylgruppen in o- und p-Stellung wirken deutlich bathochrom, und zwar um ca.  $5\text{ m}\mu$  bei der Vorbande und  $3\text{ m}\mu$  bei der Hauptbande. Brom und Nitrogruppen in para bewirken je ca.  $5\text{ m}\mu$  bathochrome Verschiebung, während Sulfogruppen praktisch wirkungslos sind. In allen diesen Fällen ist der Kurventypus gleich wie bei den entsprechenden unsubstituierten Verbindungen. Diese Resultate sind in Einklang mit den Messungen von *Cook, Jones & Polya*<sup>2)</sup> am Mono-azobenzol.

Oxy- und Aminogruppen in m-Stellung des Azobenzols sind fast unwirksam (Tab. 1), in o- und p-Stellung dagegen sind sie „Auxochrome“, d. h. ihre  $\pi$ -Elektronen nehmen an der Resonanz teil und bewirken eine völlige Veränderung des spektralen Typus. In Figur 3 ist das bekannte Spektrum des p-Amino-azobenzols (neu gemessen) mit demjenigen von 4,4-Diamino-dis- ( $474\text{ m}\mu$ ), -tris- ( $490\text{ m}\mu$ ) und -tetrakisazobenzol ( $500\text{ m}\mu$ ) zusammengestellt. Auch hier fällt auf, dass bei zunehmender Länge des konjugierten Systems der Einfluss einer hinzutretenden Phenylazogruppe immer kleiner wird, d. h. die Absorption sich einer gemeinsamen Grenze nähert.

Ersetzt man im p-Disazobenzol den mittleren Benzolkern durch eine Diphenylgruppe, so bleibt der spektrale Typus erhalten und es treten nur relativ geringe Verschiebungen in der Lage und Höhe der Maxima ein. Das Gleiche gilt auch, wenn man in Azobenzolderivaten

<sup>1)</sup> *G. Briegleb*, Fortschr. chem. Forsch. **1**, 642 (1950). Wir danken Herrn Prof. Dr. *G. Briegleb*, Würzburg, auch hier bestens für die freundliche Mitteilung dieses Ergebnisses.

<sup>2)</sup> *A. H. Cook, D. G. Jones & J. B. Polya*, Soc. **1939**, 1315.

Phenyl durch Diphenyl ersetzt; einige Beispiele sind in Tabelle 1 angeführt. Bekanntlich unterscheiden sich auch Benzol und Diphenyl nicht in der Lage der Hauptabsorptionsbanden, sondern lediglich in deren Intensität.

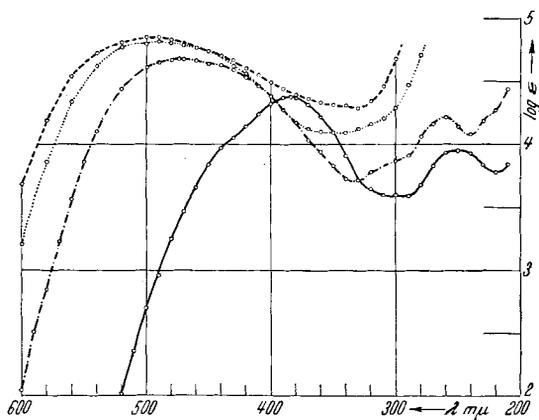


Fig. 3.

Absorptionsspektren von

- p-Amino-azobenzol (Alkohol) ———  
 4,4''-Diamino-p-disazobenzol (Alkohol) - - - - -  
 4,4'''-Diamino-p-trisazobenzol (Tetrahydro-furan) ·····  
 4,4''''-Diamino-p-tetrakisazobenzol (Tetrahydro-furan) - - - - -

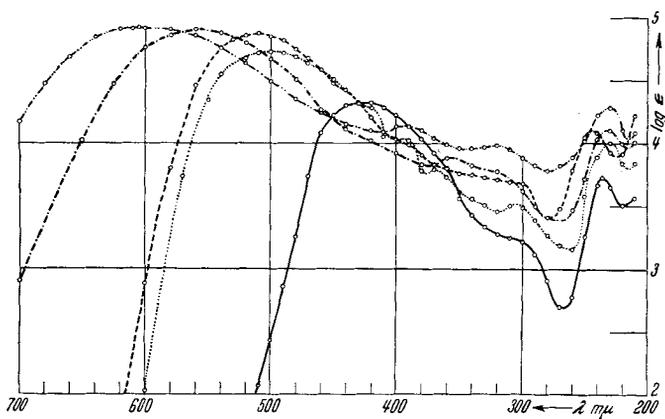


Fig. 4.

Absorptionsspektren (in konz. Schwefelsäure) von

- Azobenzol ———  
 p-Disazobenzol (III) ·····  
 4,4'-Bis-phenylazo-diphenyl - - - - -  
 p, p'-Trisazobenzol (V) - - - - -  
 p, p', p''-Tetrakisazobenzol (VI) - - - - -

Die Spektren nehmen einen völlig anderen Charakter an, wenn die Polyazoverbindungen in konz. Schwefelsäure gemessen werden (Tab. 2). Azobenzol zeigt in diesem Lösungsmittel eine hohe Bande bei 430 m $\mu$ , eine Schulter im absteigenden Ast bei 310 m $\mu$  und ein zweites Maximum bei 236 m $\mu$  (Fig. 4). Der Kurvencharakter bleibt beim Übergang zum p-Dis-, p-Tris- und p-Tetrakisazobenzol erhalten, doch rückt die Hauptbande bei jeder Verlängerung des chromophoren Systems stark ins Sichtbare; dem entsprechen die Lösungsfarben: gelb, karmin, violett, blau. Die Verschiebung beträgt 72 bzw. 58 bzw. 44 m $\mu$ . Es ist also keine rasche Konvergenz abzusehen, ganz im Gegensatz zu den Spektren dieser Stoffe in neutralen Medien. Das Maximum in der Gegend von 230 m $\mu$  ändert auch in Schwefelsäure seine Lage nur unbedeutend.

In stark saurer Lösung darf man wohl Salzbildung an einem N-Atom vermuten: Ph-N<sup>+</sup>H=N-Ph. Ob in den Polyazoverbindungen ein oder mehrere Protonen addiert werden, lässt sich nicht voraussagen. Bei Verdünnung ihrer H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Lösungen mit Wasser werden alle Azoverbindungen unverändert zurückerhalten, ohne dass intermediär eine andere Farbe auftritt; dies spricht vielleicht dafür, dass es sich in allen Fällen um Salzbildung mit nur einem Proton handelt.

Tabelle 2.

Absorptionsmaxima in konz. Schwefelsäure (m $\mu$ ). In runden Klammern die zugehörigen log  $\epsilon$ . Schultern und Inflexionen der Kurve sind in eckige Klammern gesetzt.

Verbindung	$\lambda_1$	$\lambda_2$	$\lambda_3$
Azobenzol . . . . .	430 (4,34)	[ $\sim$ 310]	236 (3,73)
p-Disazobenzol . . . . .	502 (4,74)	316 (3,55)	233 (3,98)
p,p'-Trisazobenzol . . . . .	560 (4,90)	355 (3,88)	232 (4,12)
p,p',p''-Tetrakisazobenzol .	604 (4,92)	393 (4,14) 320 (3,98)	230 (4,28)
2''-Methyl-p,p',p''-tetra- kisazobenzol . . . . .	607 (4,81)	400 (4,11) 320 (3,84)	230 (4,19)
m-Disazobenzol . . . . .	450 (4,35)	[ $\sim$ 310 ?]	236 (3,86)
m,m'-Trisazobenzol . . . . .	444 (4,61)	[ $\sim$ 310 ?]	234 (4,04)
4,4'-Bis-phenylazo-diphenyl	512 (4,86)	[ $\sim$ 310 ?]	244 (4,09)

Tabelle 3.

Absorptionsmaxima von Azoxyverbindungen in Alkohol (A) oder Tetrahydro-furan (T). In runden Klammern die zugehörigen log  $\epsilon$ . Schultern und Inflexionen der Kurve sind in eckigen Klammern gesetzt.

Verbindung		$\lambda_1$	$\lambda_2$	$\lambda_3$
Azoxybenzol . . . . .	(A)	[ $\sim$ 420]	330 (4,16)	
4-Phenylazo-azoxybenzol <sup>a)</sup> . . .	(A)	[ $\sim$ 445]	350 (4,52)	[225 (4,18)]
4-Phenylazo-3-methyl-azoxy- benzol <sup>b)</sup> . . . . .	(A)	[ $\sim$ 445]	350 (4,52)	228 (4,28)
4,4'-Bis-phenylazo-azoxybenzol <sup>1)</sup>	(T)	[ $\sim$ 470]	390 (4,78)	
2''-Methyl-disazoxybenzol <sup>c)</sup> . . .	(A)		360 (4,48)	235 (4,53)

Erwartungsgemäss stimmen m-Dis- und m,m'-Trisazobenzol mit Azobenzol auch in  $H_2SO_4$ -Lösung überein. Ebenso passt 4,4'-Bisphenylazo-diphenyl zu p-Disazobenzol (Fig. 4). o-Disazobenzol verhält sich dagegen völlig abweichend, indem es durch konz.  $H_2SO_4$  selbst bei Luftausschluss so rasch ausgebleicht wird, dass an eine Messung nach der gewöhnlichen Methode nicht zu denken ist. Das Reaktionsprodukt, das mit Wasser kein o-Disazobenzol mehr zurückliefert, wurde nicht untersucht.

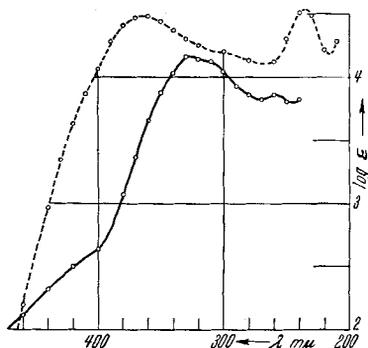
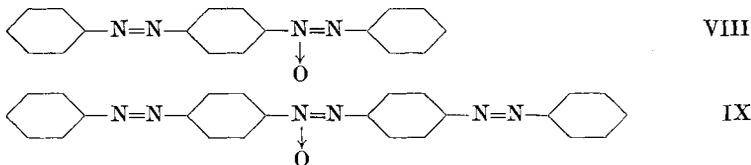


Fig. 5. Absorptionsspektren (in Alkohol) von Azoxybenzol ——— 2'-Methyl-p-disazoxybenzol - - -

Auch einige Azoxyverbindungen wurden gemessen (Tab. 3; Fig. 5). Die Hauptbande des Azoxybenzols liegt zwar bei längeren Wellen als diejenige des Azobenzols (330 bzw. 318  $m\mu$ ), doch vermindert sich die Intensität der für die Farbigkeit verantwortlichen Vorbande so sehr, dass Azoxybenzol nur sehr schwach gefärbt ist. Die Hauptbanden liegen noch näher beieinander, wenn man 2'-Methyl-p-disazobenzol und 2'-Methyl-p-disazoxybenzol vergleicht (360 bzw. 363  $m\mu$ ). Daher ist es nicht verwunderlich, dass bei Kombination von Azo- und Azoxygruppen, z. B. in 4-Phenylazo-azoxybenzol (VIII) und 4,4'-Bisphenylazo-azoxybenzol (IX), die Spektren denen von p-Dis- bzw. p,p'-Trisazobenzol immer ähnlicher werden.



Wir danken der CIBA-Stiftung bestens für die Unterstützung dieser Arbeit.

### Zusammenfassung.

Es werden die Absorptionsspektren einer Reihe von Poly-azobenzolen und verwandter Verbindungen beschrieben.

Organisch-chemische Anstalt der Universität Basel.