

162. Elektronenstruktur und physikalisch-chemische Eigenschaften von Azo-Verbindungen

Teil I: Aryl-azo-azulene und Aryl-azo-guaj-azulene

von F. Gerson und E. Heilbronner

(27. VI. 58)

Verglichen mit der grossen Zahl der – vor allem in der Patentliteratur – beschriebenen Azo-Farbstoffe existieren relativ wenige systematische Untersuchungen über einfachere Azo-Verbindungen, so dass ihr physiko-chemisches Verhalten zum Teil nur mangelhaft bekannt ist und dessen Deutung im allgemeinen noch aussteht¹⁾.

Die mit der vorliegenden Abhandlung beginnende Reihe von Arbeiten soll einen Beitrag zur Kenntnis der Zusammenhänge zwischen den physikalisch-chemischen Eigenschaften und der Elektronenstruktur einfacherer Azo-Verbindungen darstellen, wobei vor allem das optische Verhalten insbesondere im Hinblick auf die Lichtbeständigkeit der genannten Verbindungen im Vordergrund des Interesses steht. Zur modellbezogenen Erfassung der elektronentheoretischen Grössen wird die naive LCAO-MO-Theorie eingesetzt, von der erwartet werden darf, dass sie hier, in Anbetracht der grossen Ausdehnung der zu behandelnden π -Elektronensysteme, zu wenigstens qualitativ annehmbaren Resultaten führt, obschon diese Systeme sich auch über Heteroatome erstrecken.

In den ersten beiden Abhandlungen (Teil I und II) sollen zunächst die Darstellung und Eigenschaften einiger Modell-Verbindungen beschrieben werden, die alle den Azulene-Kern als wesentlichen Bestandteil enthalten. Diese Einbeziehung eines nicht-alternierenden Rests²⁾ in die zur Untersuchung gelangenden Molekeln liegt – abgesehen von der ausgeprägten Bereitschaft der Azulene zur elektrophilen Substitution und der dadurch bedingten leichten Zugänglichkeit unsubstituierter Azo-Verbindungen – folgender Gedankengang zugrunde:

Bedingt durch gewisse kombinatorische Symmetrien in derjenigen Säkular-determinante, welche die LCAO-MO-Wellenfunktionen und die Eigenwerte alternierender π -Elektronensysteme bestimmt, weisen die entsprechenden Verbindungen in ihrem spektroskopischen Verhalten eine relativ grosse Unempfindlichkeit in bezug auf Störungen, die durch induktive Effekte bedingt werden, auf³⁾. Andererseits können die gleichen Symmetrie-Eigenschaften für die auffallende Parallelität in den verschiedenen physiko-chemischen Eigen-

¹⁾ Auf eine Zusammenstellung der Literatur sei an dieser Stelle verzichtet, da die unsere Arbeit betreffenden Veröffentlichungen jeweils an der entsprechenden Stelle zitiert werden.

²⁾ C. A. COULSON & G. S. RUSHBROOKE, Proc. Camb. Phil. Soc. **36**, 193 (1940).

³⁾ H. C. LONGUET-HIGGINS & R. G. SOWDEN, J. chem. Soc. **1952**, 1404; C. A. COULSON, Proc. Phys. Soc. **65**, 933 (1952).

schaften dieser Verbindungsklasse verantwortlich gemacht werden, wie vor allem aus den Arbeiten von H. C. LONGUET-HIGGINS⁴⁾ und von M. J. S. DEWAR⁵⁾ hervorgeht.

Fehlen hingegen die genannten Symmetrien – und dies ist in den nicht-alternierenden π -Elektronensystemen stets der Fall –, so sprechen die betreffenden Molekeln empfindlich auf induktive Effekte an, so dass der Einbau eines solchen π -Elektronensystems sich auf molekularer Ebene mit dem Einbau eines elektronischen Verstärkers in ein elektrisches Netzwerk vergleichen lässt.

Als klassisches Beispiel zu diesem «Verstärker-Effekt» sei erwähnt, dass die langwellige Absorptions-Bande des Naphtalins im α -Methylnaphtalin und im β -Methylnaphtalin geringe bathochrome Verschiebungen erleidet, die sich über ein Intervall von etwa 1 bis 2 $m\mu$ erstrecken⁶⁾. Das analoge Verschiebungsintervall für die induktiv bedingten bathochromen und hypsochromen Verschiebungen der langwelligen Bande der fünf Monomethylazulene relativ zu jener des Azulens beträgt dagegen über 50 $m\mu$, wie erstmals von PL. A. PLATTNER gezeigt wurde⁷⁾. Dazu kommt, dass das in den PLATTNER'schen Regeln⁷⁾ zusammengefasste übersichtliche Verhalten dieser langwelligen Azulen-Bande ebenfalls auf die Nicht-Alternanz des Azulen- π -Elektronensystems zurückgeführt werden kann⁸⁾ und sich mittels einer Störungsberechnung 1. Ordnung theoretisch erfassen lässt.

Es lag deshalb nahe, sich diese Eigenschaften nicht-alternierender π -Elektronensysteme (grosse induktiv bedingte Verschiebungsintervalle der langwelligen Bande, Möglichkeit der Verknüpfung der Beobachtungen mit LCAO-MO-theoretischen Daten durch Störungs-Rechnungen 1. Ordnung, Verlagerung der interessierenden Grössen in einen bequem zugänglichen Messbereich) zunutze zu machen, um auf diesem Weg eventuell zu einem besseren Verständnis der Eigenschaften von Azo-Verbindungen im allgemeinen zu gelangen. Wie in der Folge gezeigt werden soll, haben sich diese Hoffnungen weitgehend erfüllt.

Aryl-azo-azulene wurden bereits zu wiederholten Malen beschrieben, erstmals von PL. A. PLATTNER⁸⁾, der über die von ihm, A. FÜRST & K. G. SCHEIBLI⁹⁾ ausgeführten Versuche berichtete. Es handelte sich dabei um die Kupplungsprodukte von Azulen mit p-Nitranilin, Sulfanilsäure und p-Aminobenzoesäure, von 2-Methylazulen mit p-Nitranilin und von Guaj-azulen mit p-Nitranilin, m-Nitranilin, 2,4-Dinitranilin, Sulfanilsäure, p-Aminobenzoesäure und α -Naphtylamin. Ausserdem wurde von A. G. ANDERSON JR., J. A. NELSON & J. J. TAZUMA¹⁰⁾ das Phenyl-azo-azulen dargestellt und gleichzeitig be-

⁴⁾ H. C. LONGUET-HIGGINS, J. chem. Phys. **18**, 265, 275, 283 (1950).

⁵⁾ M. J. S. DEWAR, J. Amer. chem. Soc. **74**, 3341, 3345, 3350, 3353, 3355, 3357 (1952).

⁶⁾ American Petroleum Institute Research Programme 44, serial numbers 88, 89, 130–132, ultraviolet absorption spectrograms.

⁷⁾ PL. A. PLATTNER, Helv. **24**, 283 E (1941).

⁸⁾ PL. A. PLATTNER, Chimia **4**, 260 (1950).

⁹⁾ PL. A. PLATTNER, A. FÜRST & K. G. SCHEIBLI, unveröffentlichte Versuche. Vgl. K. G. SCHEIBLI, Dissertation Eidg. Technische Hochschule, Zürich, Promotionsnummer 2134 (1952).

¹⁰⁾ A. G. ANDERSON JR., J. A. NELSON & J. J. TAZUMA, J. Amer. chem. Soc. **75**, 4980 (1953).

wiesen, dass der Eintritt des Substituenten in Stellung 1 des Azulens-Gerüsts erfolgt. Schliesslich beschrieben W. TREIBS und Mitarbeiter¹¹⁾¹²⁾ jene Azo-Verbindungen, die sich durch Kupplung von Guaj-azulen und einer 1,2-Benzazulen-carbonsäure mit Anilin sowie von Guaj-azulen, 1,2-Benzazulen und einer 1,2-Benzazulen-carbonsäure mit 2-Amino-fluoren erhalten lassen.

1. Darstellung und allgemeine Eigenschaften

Sämtliche in der vorliegenden Arbeit beschriebenen Aryl-azo-azulene II(R) und Aryl-azo-guaj-azulene IV(R)¹³⁾ wurden durch direkte Kupplung der diazotierten Amine Anilin, α - und β -Naphthylamin, α - und β -Anthrylamin mit Azulens (I) bzw. Guaj-azulen (III) hergestellt. Die im Gegensatz zu den alternierenden aromatischen Kohlenwasserstoffen bemerkenswerte Kupplungsfähigkeit der Azulene findet ihre Erklärung in der niedrigen Atom-Lokalisierungsenergie A_1^\ominus ¹⁴⁾, die sich für die elektrophile Substitution in Stellung 1 des Azulens-Kernes mittels der LCAO-MO-Theorie errechnen lässt¹⁵⁾. Sie beträgt $A_1^\ominus = 1,352 \beta$, verglichen mit $A^\ominus = 2,536 \beta$ für Benzol¹⁶⁾ oder $A_1^\ominus = 2,30 \beta$ für die α -Stellung des Naphthalins¹⁶⁾¹⁷⁾. Ausserdem weisen die für die übrigen Stellungen des Azulens-Kernes berechenbaren Atom-Lokalisierungsenergien A_r^\ominus auf eine eindeutige Bevorzugung der Stellung 1 (bzw. 3) bei der elektrophilen Substitution hin¹⁵⁾ (vgl.: $A_2^\ominus = 1,728 \beta$, $A_4^\ominus = 1,808 \beta$, $A_5^\ominus = 1,655 \beta$, $A_6^\ominus = 1,959 \beta$). Tatsächlich konnten A. G. ANDERSON JR., J. A. NELSON & J. J. TAZUMA¹⁰⁾ zeigen, dass sowohl bei der Kupplung von Azulens (I) mit Phenyl-diazoniumchlorid als auch bei anderen elektrophilen Substitutionen die 1-substituierte Verbindung entsteht, wie bereits von PL. A. PLATTNER, A. FÜRST & K. SCHEIBLI wahrscheinlich gemacht worden war⁸⁾⁹⁾. Da dies auch durch qualitative Versuche von W. TREIBS & W. ZIEGENBEIN¹²⁾ bestätigt werden konnte, darf für die gesamte im folgenden zu beschreibende Reihe von Verbindungen angenommen werden, dass die Substitution in allen Fällen ausschliesslich in Stellung 1 erfolgte. Diese Annahme wird durch die in der vorliegenden Reihe beschriebenen physikalisch-chemischen Eigenschaften widerspruchsfrei gerechtfertigt.

In der Tab. 1 sind die zehn Verbindungen II und IV zusammen mit ihren Smp. und der Farbe ihrer Lösungen in neutralem und saurem Medium (Feinsprit bzw. Feinsprit/Salzsäure) angegeben. In alkalischem Medium (Feinsprit/Natronlauge) weisen die Verbindungen die gleiche Farbe wie in neutraler Lösung auf.

¹¹⁾ W. TREIBS & A. STEIN, Liebigs Ann. Chem. **572**, 165 (1951).

¹²⁾ W. TREIBS & W. ZIEGENBEIN, Liebigs Ann. Chem. **586**, 194 (1954).

¹³⁾ Wie in der Folge gezeigt wird, tragen alle hier beschriebenen Aryl-azo-Verbindungen die Aryl-azo-Gruppe in Stellung 1 des Azulens-Gerüsts (bzw. Stellung 3 des Guaj-azulens-Gerüsts), so dass sich die explizite Angabe dieser Stellung erübrigt.

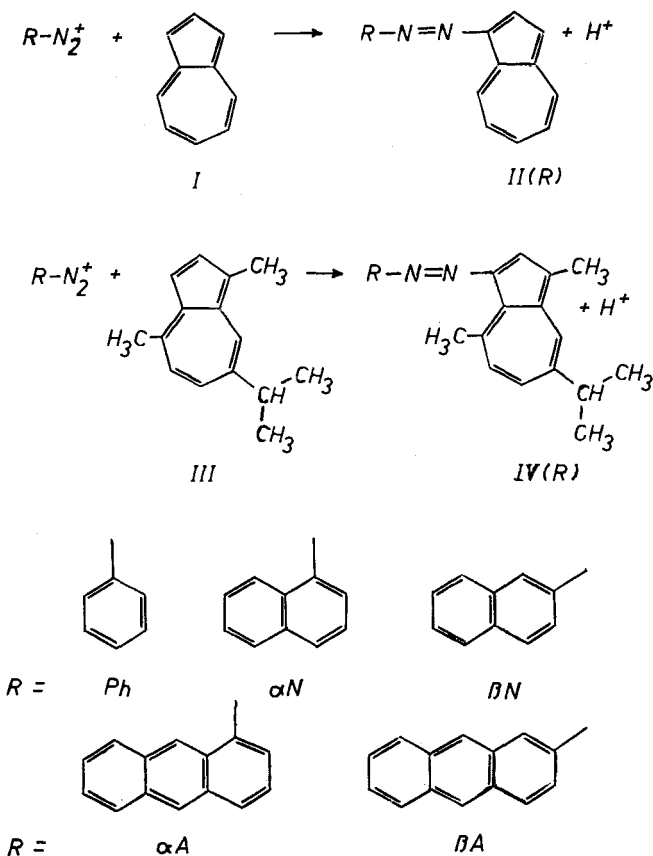
¹⁴⁾ Betreffend die Definition dieser Grösse siehe z. B.: R. D. BROWN, Quart. Reviews **6**, 63 (1952).

¹⁵⁾ R. D. BROWN, Trans. Faraday Soc. **44**, 984 (1948).

¹⁶⁾ F. H. BURKITT, C. A. COULSON & H. C. LONGUET-HIGGINS, Trans. Faraday Soc. **47**, 553 (1951).

¹⁷⁾ G. W. WHELAND, J. Amer. chem. Soc. **64**, 900 (1942).

Wie die Tab.1 zeigt, sind die Smp. der Aryl-azo-azulene durchwegs höher als die der Aryl-azo-guaj-azulene mit dem gleichen Aryl-Rest R, wobei innerhalb der beiden Azo-Reihen die Sequenz der Smp. in bezug auf R gleich bleibt.



Die Löslichkeit der Verbindungen, die im allgemeinen in Benzol und Aceton viel besser ist als in Alkohol, Äther und Petroläther, nimmt mit steigendem Smp. ab. So sind die Aryl-azo-guaj-azulene besser löslich als die entsprechenden Azo-azulen-Derivate, unter denen die am höchsten schmelzende Verbindung II (βA) nur in den beiden zuerst erwähnten Lösungsmitteln merklich löslich ist.

Sämtliche in der Tab. 1 aufgeführten Verbindungen sind in kristalliner Form oder in neutraler Lösung stabil, zersetzen sich dagegen nach einigen Wochen in stark saurem oder stark alkalischem Medium, was an der Entfärbung der Lösung zu erkennen ist.

Sie ziehen aus einer Suspension (vgl. experimenteller Teil) auf Acetat-Seide auf, wobei der Stoff in den in der Tab. 1 für neutrale Lösung angegebenen Farben gefärbt wird.

Die Darstellung der zehn Verbindungen ist im experimentellen Teil beschrieben. An dieser Stelle sei einzig vermerkt, dass sich bei der Diazotierung der Anthramine im allgemeinen Oxydationsprodukte bilden, so dass die Aryl-azo-Verbindungen II und IV mit $R = \beta A$ und insbesondere mit $R = \alpha A$ nur schlecht zugänglich sind. Versuche, Aryl-azo-Derivate ausgehend von Mesanthramin (9-Amino-anthracen) über das Diazoniumsalz dieser Verbindung darzustellen, misslingen, da das Mesanthramin wahrscheinlich in der leicht oxydierbaren Imino-Form reagiert, so dass es unter anderem zum Anthrachinon oxydiert wird. Dieses konnte im Reaktionsgemisch nachgewiesen werden¹⁸⁾.

Tabelle 1. Schmelzpunkte (korr.) der Aryl-azo-azulene und Aryl-azo-guaj-azulene und die Farbe ihrer Lösungen

Verbindung	R	Smp. °C (korr.)	Farbe der Lösungen	
			neutral	sauer
R-azo-azulene	Ph	125	grün-gelb	purpur-rot
	αN	189	gelb	rot-violett
	βN	170	zitronen-gelb	rot-violett
	αA	187	orange	grün
	βA	248	gelb	blau
R-azo-guaj-azulene	Ph	114	zitronen-gelb	rot-violett
	αN	139	orange	violett
	βN	123	gelb	violett
	αA	169	rot	grün
	βA	196	orange	blau

Wie zu erwarten, nimmt die Kupplungsgeschwindigkeit zu, wenn man als Kupplungskomponente Azulene (I) durch Guaj-azulene (III) ersetzt, da Guaj-azulene um etwa 1 pK Einheit basischer ist als Azulene. Dies wirkt sich, in Anbetracht der Unbeständigkeit der Diazonium-Salze, entsprechend auf die Ausbeuten aus.

2. Absorptions-Spektren

In Fig. 1 und 2 sind die Absorptions-Spektren der in Cyclohexan gelösten Aryl-azo-azulene und Aryl-azo-guaj-azulene zwischen 200 $m\mu$ und 700 $m\mu$ dargestellt. Die Abszisse der Darstellung ist linear in Wellenzahlen, und als Ordinate verwendete man den Extinktionskoeffizienten ϵ ($= D/L \cdot c$, $D = \log J_0/J$, $L =$ Schichtdicke in cm, $c =$ Konzentration in Mol/l). Die Extinktionskoeffizienten der einzelnen Maxima II bis VI¹⁹⁾ sowie deren Lage λ_{\max} in $m\mu$ ²⁰⁾ wurden in der Tab. 2 vereinigt, ebenso wie die entsprechenden, an-

¹⁸⁾ Vgl. F. KAUFLEDER & W. SUCHANNEK, Ber. deutsch. chem. Ges. **40**, 518 (1907).

¹⁹⁾ Der Bezifferung der einzelnen Banden mit I bis VI, von langen Wellenlängen herkommend, soll vorderhand noch keine Bedeutung im Sinne einer Zuordnung von Banden gleicher Ziffern zu analogen Übergängen zukommen.

²⁰⁾ Der mittlere Fehler in den angegebenen Wellenlängen (λ -Werte) beträgt im ultravioletten Spektralbereich rund $\pm 0,5 m\mu$ und wächst im sichtbaren Gebiet etwa linear mit der Wellenlänge von $\pm 1 m\mu$ bei 400 $m\mu$ bis zu $\pm 3 m\mu$ bei 700 $m\mu$. Der Fehler in den Extinktionskoeffizienten macht ca. $\pm 3\%$ des Absolutwertes aus.

hand von Lösungen in Feinsprit gemessenen Werte. Auf eine graphische Darstellung der in Feinsprit bestimmten Spektren kann, in Anbetracht ihrer grossen Ähnlichkeit mit den in Cyclohexan aufgenommenen, verzichtet werden.

Die Lage $\lambda_{B.S.}$ des Schwerpunktes der Bande II (kursiv gedruckte Werte der Tab. 2) ist jeweils angegeben, wenn die betreffende Bande entweder Feinstruktur aufweist oder stark asymmetrisch ist.

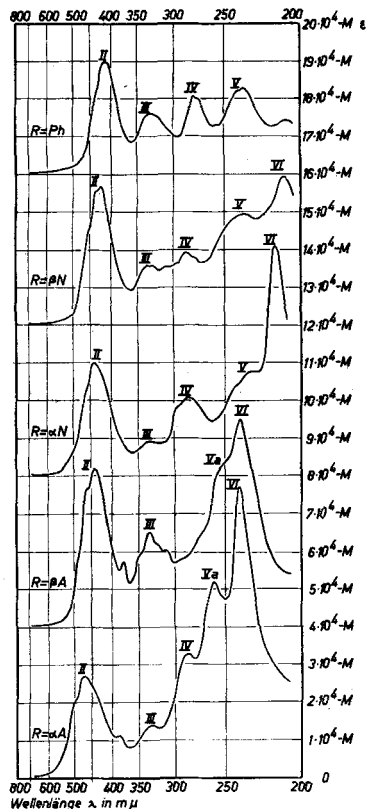


Fig. 1

Absorptions-Spektren der Aryl-azo-azulene. Lösungsmittel: Cyclohexan. Die einzelnen Spektren sind um folgende Beträge gegeneinander verschoben:

R = Phenyl (Ph)	M = $16 \cdot 10^4$
R = β -Naphtyl (β N)	M = $12 \cdot 10^4$
R = α -Naphtyl (α N)	M = $8 \cdot 10^4$
R = β -Anthryl (β A)	M = $4 \cdot 10^4$
R = α -Anthryl (α A)	M = 0

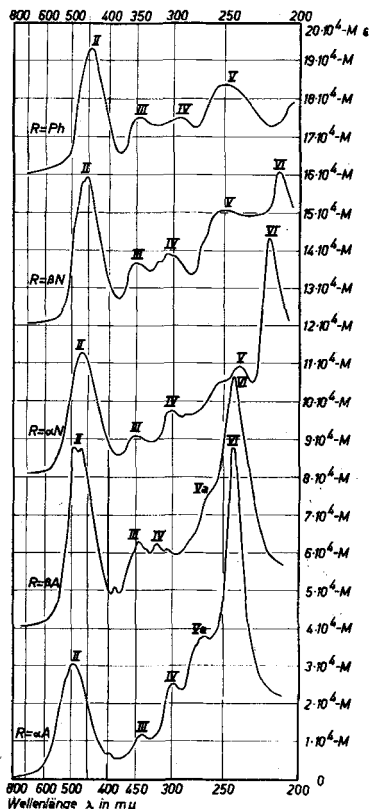


Fig. 2

Absorptions-Spektrum der Aryl-azo-guaj-azulene. Lösungsmittel: Cyclohexan. Die einzelnen Spektren sind um folgende Beträge gegeneinander verschoben:

R = Phenyl (Ph)	M = $16 \cdot 10^4$
R = β -Naphtyl (β N)	M = $12 \cdot 10^4$
R = α -Naphtyl (α N)	M = $8 \cdot 10^4$
R = β -Anthryl (β A)	M = $4 \cdot 10^4$
R = α -Anthryl (α A)	M = 0

Sämtliche Aryl-azo-azulene und Aryl-azo-guaj-azulene besitzen ausserdem noch eine intensitätsarme, langwellige Bande I, die aber in den meisten der hier zusammengestellten Verbindungen durch den langwelligen Ausläufer der sehr starken Bande II überdeckt wird, so dass sie nur als eine schwache

Tabelle 2. *Maxima der Banden I I bis V I¹⁹ der Aryl-azo-azulene und Aryl-azo-guaj-azulene*
 Ch = Lösungen in Cyclohexan, F = Lösungen in Feinsprit, Wellenlängen λ in $m\mu$ ²⁰). Die kursiv gedruckten Werte für die Bande II beziehen sich auf ihren Schwerpunkt.

Verb.	Bande		VI		V		Va		IV		III		II		
	R		Ch	F	Ch	F	Ch	F	Ch	F	Ch	F	Ch	F	
R-azo-azulene	Ph	λ_{max} ϵ		236 2280	235 22600		280 20500	281 19300	331 16200	333 14100	415 29800	422 29400			
	α N	λ_{max} ϵ	215,5 61200	214,5 63500	229 27400		285 20800	285 20300	335 9600	336 9400	440 30000	444 29900			
	β N	λ_{max} ϵ	210,0 39400	209,5 41500	237 30200		288 19400	288 19000	335 15900	336 15300	424 36600	435 35100	437 36200		
	α A	λ_{max} ϵ	240,0 77200	239,5 80800			261 52100	286 32700	331 14000	332 12900	465 26800	468 26400	472 26400		
R-azo-guaj-azulene	β A	λ_{max} ϵ	239,0 55000	238,5 57400			256 41300	311 20400	334 25200	335 22100	450 42100	452 40100	466 39000		
	Ph	λ_{max} ϵ			250 23800	248 24000		292 14900	293 15200	345 14300	445 33400	453 32900	453 32900		
	α N	λ_{max} ϵ	218,0 63000	217,0 64800	238 29100		303 17300	303 17000	349 10900	350 10700	466 33000	469 33000	473 32900		
	β N	λ_{max} ϵ	212,5 40800	212,0 42300	250 30800	31200		306 19200	306 19000	349 16700	350 15600	457 39700	466 39600	468 39600	
α A	λ_{max} ϵ	243,0 88200	242,0 90500			268 37900	299 25200	340 11900	341 11100	492 30600	495 30100	500 30100			
	λ_{max} ϵ	242,0 65900	241,5 67800			264 33800	319 22500	319 23200	344 21300	345 21300	467 47400	489 48000	491 48000		

Schulter beobachtet werden kann. Hingegen lässt sie sich für die drei Aryl-azo-azulene mit $R = Ph$, βN und βA relativ deutlich beobachten. In Fig. 3 ist diese Bande, die eine deutliche Feinstruktur aufweist, am Beispiel des Phenyl-azo-azulens graphisch dargestellt. Die den einzelnen Maxima der Feinstruktur zukommenden λ_{\max} , $\tilde{\nu}_{\max}$ und ϵ -Werte finden sich in Tab. 3, gemeinsam mit den λ_{\max} -Werten der gleichen Bande des β -Naphtyl-azo-azulens und des β -Anthryl-azo-azulens.

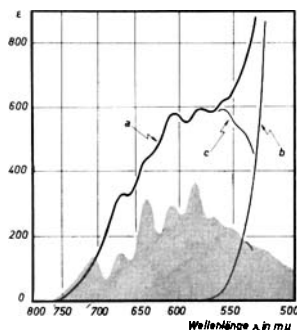


Fig. 3

Langwellige Bande I des Phenyl-azo-azulens. Lösungsmittel: Cyclohexan. Kurvenzug a: Langwelliger Ausläufer des Absorptions-Spektrums des Phenyl-azo-azulens. Kurvenzug b: Anteil der Bande II. Kurvenzug c: Differenz zwischen a und b. Die gerasterte Fläche stellt das Absorptions-Spektrum des Grund-Kohlenwasserstoffes Azulen dar.

Tabelle 3. Maxima der Feinstruktur der langwelligen Bande I¹⁰⁾ von Aryl-azo-azulenen mit $Aryl \equiv R = Ph, \beta N$ und βA

Lösungen in Cyclohexan; Wellenlängen λ in $\mu\mu$, Wellenzahlen $\tilde{\nu}$ in cm^{-1} ²⁰⁾

Ph	λ_{\max}	556	581	608	636	666
	$\tilde{\nu}_{\max}$	17990	17210	16450	15720	15010
	ϵ	634	596	579	422	328
βN	λ_{\max}	560	586	613	642	672
βA	λ_{\max}		592	618	649	680

Eine eingehendere Diskussion der in den Tab. 2 und 3 vereinigten spektroskopischen Daten soll gemeinsam mit jenen der in der nachfolgenden Arbeit beschriebenen Verbindungen erfolgen. Insbesondere sollen diese Daten mit jenen theoretischen Grössen verknüpft werden, die sich mittels der LCAO-MO-Theorie für einfache Modelle der entsprechenden π -Elektronensysteme berechnen lassen.

Aus diesem Grunde seien hier lediglich die folgenden rein qualitativen Bemerkungen angefügt:

1. Wie aus den Fig. 1 und 2 und der Tab. 2 hervorgeht, weist der Bereich von $200 \mu\mu$ bis $700 \mu\mu$ fünf Banden hoher Intensität ($\epsilon > 10000$) auf, von denen die mit II und VI bezeichneten besonders hervortreten. Die Bande VI des Phenyl-azo-azulens und des Phenyl-azo-guaj-azulens liegt vermutlich unter $200 \mu\mu$ und konnte demzufolge nicht mehr erfasst werden.

2. Sämtliche Banden der Aryl-azo-guaj-azulene sind relativ zu den ihnen entsprechenden Banden der Aryl-azo-azulene gleichen Aryl-Restes um folgende mittlere Beträge bathochrom verschoben: II: + 30 $m\mu$; III: + 13 $m\mu$; IV: + 13 $m\mu$; V: + 10 $m\mu$; VI: + 3 $m\mu$. Diese bathochrome Verschiebung ist meist mit einer Erhöhung der Extinktion verbunden, die bei den beiden Banden II und VI bis zu 20% betragen kann.

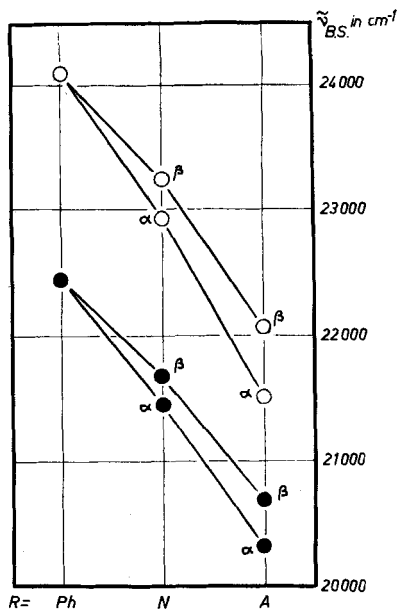


Fig. 4

Lage der Schwerpunkte der Bande II von Aryl-azo-azulenen und Aryl-azo-guaj-azulenen (vgl. Tab. 4) ○ = Aryl-azo-azulene, ● = Aryl-azo-guaj-azulene.

3. Die Bande II, die, wie später gezeigt werden soll, zwar die K-Bande des Systems darstellt – obschon ihr wahrscheinlich ein anderer Übergang $\pi \rightarrow \pi^*$ vorgelagert ist –, erleidet bei der sukzessiven Anellierung des Aryl-Restes bathochrome Verschiebungen, wie sie in Tab. 4 und in Fig. 4 angegeben sind. Analoge Verschiebungen lassen sich auch für die Bande VI beobachten.

4. Wie ebenfalls aus Fig. 4 hervorgeht, sind die Banden II der α -Derivate gegenüber denjenigen der β -Derivate stets bathochrom verschoben. Eine gleichsinnige Verschiebung beobachtet man dabei auch für die Bande VI. Hingegen verhalten sich die beiden erwähnten Banden bezüglich ihrer Extinktionskoeffizienten entgegengesetzt, indem die bathochrome Verschiebung beim Übergang vom β - zum α -Derivat bei der Bande II mit einer Intensitätsabnahme um rund 20 bis 30%, bei der Bande VI aber mit einer Intensitätszunahme um 40 bis 50% verknüpft ist.

5. Der Wechsel des Lösungsmittels wirkt sich wie folgt auf die Lage der Banden aus: Ersetzt man das Lösungsmittel Cyclohexan durch Feinsprit, so

werden die langwelligeren Banden II und III um $+7$ bis $+8 m\mu$ bzw. um $+1$ bis $+3 m\mu$ bathochrom verschoben. Die mittlere Bande IV weist praktisch keine Verschiebung auf, und die beiden kurzwelligeren Banden V und VI werden um $-\frac{1}{2}$ bis $-1 m\mu$ hypsochrom verschoben. Die Verschiebungen, welche die Bande II unter dem Einfluss des Lösungsmittels erleidet, wirken sich deutlich auf die Farbnuance der Lösungen aus. Ausserdem verursacht die Erhöhung der Polarität des Lösungsmittels eine Glättung des Spektrums, wie am Beispiel der Bande II des β -Naphthyl-azo-azulens und des β -Naphthyl-azo-guaj-azulens in Fig. 5 gezeigt wird. Schliesslich sei erwähnt, dass der Einfluss des Lösungsmittels auf die Extinktion der Banden II bis VI klein ist und meist innerhalb der Fehlergrenzen liegt²⁰).

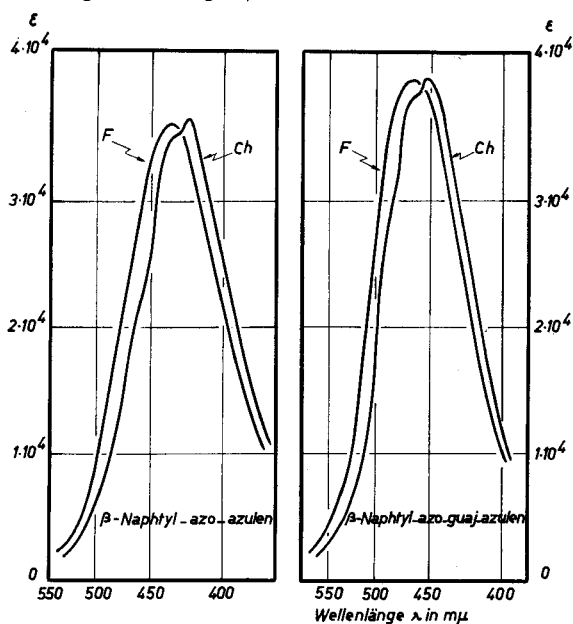


Fig. 5

Einfluss des Lösungsmittels auf Lage und Feinstruktur der Bande II.

Ch = Cyclohexan, F = Feinsprit

6. Die langwelligste Bande I, die in Fig. 3 und in Tab. 3 charakterisiert wurde, zeigt eine grosse spektrale Ähnlichkeit mit der langwelligsten Bande des Azulens und seiner 1-substituierten Derivate. Diese Ähnlichkeit tritt dann besonders deutlich hervor, wenn man die intensive Bande II durch eine GAUSS'sche Kurve annähert und die im langwelligen Bereich unterhalb $570 m\mu$ auf sie entfallenden Extinktionsanteile in Abzug bringt, so wie dies in Fig. 3 durchgeführt wurde. Das Differenz-Spektrum der Bande I entspricht, was sowohl die Anordnung als auch die relativen Intensitätsverhältnisse der Feinstruktur betrifft, Maximum für Maximum der langwelligen Bande des Azulens, die ebenfalls in Fig. 3 eingezeichnet wurde. Wie später gezeigt werden soll, lässt sich bezüglich der Bande I der Aryl-azo-Rest als ein formell relativ schwach

konjugierender Substituent des Azulens-Kernes betrachten, indem die den spektralen Übergang determinierenden Änderungen der MO's zur Hauptsache in jenem Teil stattfinden, der sich über den Azulen-Kern erstreckt.

Tabelle 4. Vergleich der Lage der Bande II von Aryl-azo-azulenen und Aryl-azo-guaj-azulenen

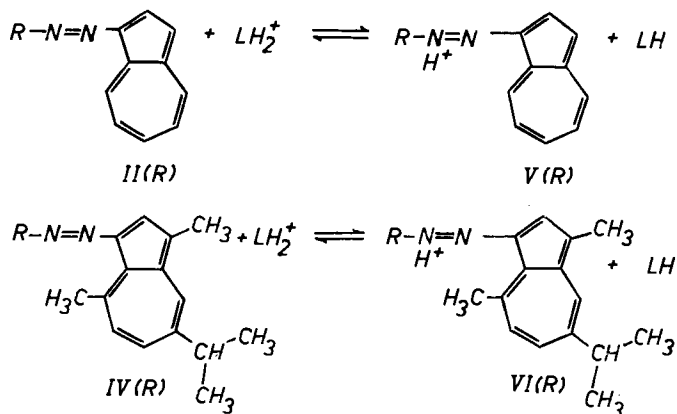
Lösungen in Cyclohexan. Wellenlängen λ in $\mu\mu$, Wellenzahlen $\tilde{\nu}$ in cm^{-1} . Index B.S. bedeutet Bandenschwerpunkt. (Im Falle von Ph-azo-azulen fällt er mit dem Bandenmaximum zusammen; vgl. Tab. 2.)

$$\Delta\tilde{\nu} = \tilde{\nu}_{\text{B.S. (R)}} - \tilde{\nu}_{\text{B.S. (Ph)}}$$

R	R-azo-azulen			R-azo-guaj-azulen		
	$\lambda_{\text{B.S.}}$	$\tilde{\nu}_{\text{B.S.}}$	$\Delta\tilde{\nu}$	$\lambda_{\text{B.S.}}$	$\tilde{\nu}_{\text{B.S.}}$	$\Delta\tilde{\nu}$
Ph	415	24100	0	445	22470	0
αN	436	22940	-1160	466	21460	-1010
βN	430	23260	- 840	461	21690	- 780
αA	465	21510	-2590	492	20330	-2140
βA	453	22080	-2020	483	20700	-1770

3. Relative Basizität

Die Aryl-azo-azulene II (R) und Aryl-azo-guaj-azulene IV (R) stehen im sauren Medium mit ihren konjugaten Säuren V (R) und VI (R) in einem Säure-Basen-Gleichgewicht. Bei der Formulierung der konjugaten Säuren als V (R) und VI (R) wurde zunächst willkürlich angenommen, dass das Proton am dem Aryl-Rest benachbarten Stickstoff durch das dort befindliche einsame Elektronenpaar gebunden ist. Der Übergang der freien Base in ihre konjugate Säure wird von einer stark bathochromen Verschiebung der Bande II begleitet, der den beobachteten Farbumschlag, wie er in Tab. 1 angegeben ist, bedingt. In Tab. 5 sind diese bathochromen Verschiebungen $\Delta\tilde{\nu}$ in cm^{-1} aufgeführt.



Bringt man die Basen II (R) oder IV (R) in Medien variabler Protonenaktivität, so erhält man, entsprechend den Gleichgewichten (A) und (B), Lösungen, deren Absorptions-Spektrum sich additiv aus den Beiträgen der

Basen und ihrer konjugaten Säuren zusammensetzt. Solche Absorptionskurven sind, gemessen an Lösungen im System Feinsprit/wässrige Salzsäure, in Fig. 6 und 7 abgebildet.

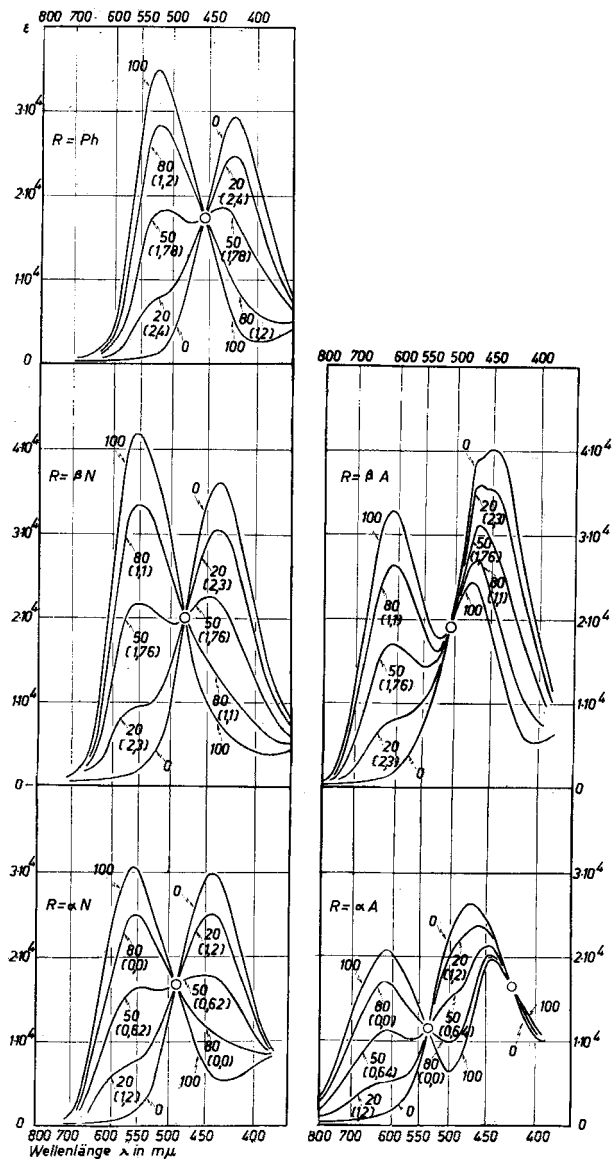


Fig. 6

Bande II der Gleichgewichts-Gemische zwischen Aryl-azo-azulenen II(R) und ihren konjugaten Säuren V(R). Die Zahlen 0, 20, 50, 80 und 100 beziehen sich auf den prozentualen Anteil [V(R)] an der Gesamtkonzentration [II(R)] + [V(R)]. Die entsprechenden pC-Werte sind in Klammern angegeben.

Die durchwegs beobachteten gut ausgebildeten isobestischen Punkte deuten darauf hin, dass unter den verwendeten Bedingungen mit den Basen II (R)

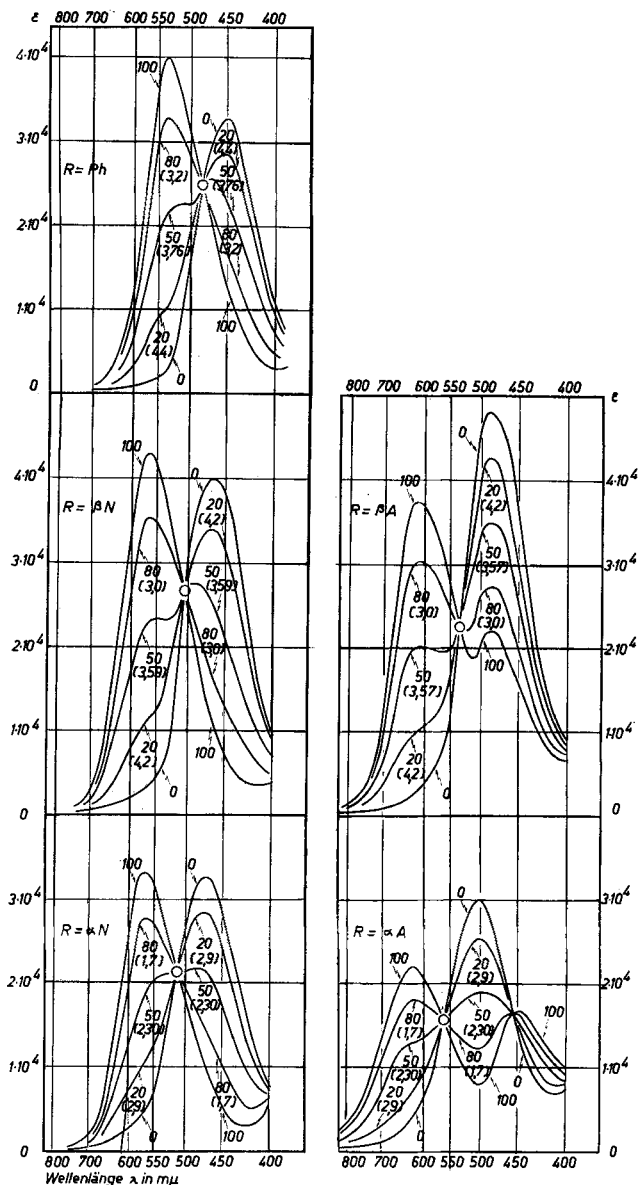


Fig. 7

Bande II der Gleichgewichts-Gemische zwischen Aryl-azo-guaj-azulenen IV(R) und ihren konjugaten Säuren VI(R). Die Zahlen 0, 20, 50, 80 und 100 beziehen sich auf den prozentualen Anteil [VI(R)] an der Gesamtkonzentration [IV(R)] + [VI(R)]. Die entsprechenden pC-Werte sind in Klammern angegeben

und IV (R) jeweils nur eine einzige konjugate Säure im Gleichgewicht steht, so dass sich die Möglichkeit ergibt, die Gleichgewichtskonstante K

$$K = [\text{II}(\text{R})][\text{LH}_2^{\oplus}]/[\text{V}(\text{R})] \quad \text{bzw.} \quad [\text{IV}(\text{R})][\text{LH}_2^{\oplus}]/[\text{VI}(\text{R})]^{21} \quad (\text{a})$$

auf spektrophotometrischem Wege zu bestimmen.

Die Lage der isobestischen Punkte in der λ - ϵ -Ebene ist aus Tab. 5 ersichtlich.

Die im folgenden beschriebenen Messungen sollen lediglich einen relativen Vergleich der Basizität der einzelnen Verbindungen liefern. Aus diesem Grund wurde zunächst einmal angenommen, dass in der Relation (a) der Ausdruck $[\text{LH}_2^{\oplus}]$ der HCl-Konzentration der Lösungen gleichgesetzt werden darf, wobei im Gebiet des halben Umschlags der Azo-Verbindung die Konzentration an Säure jeweils diejenige an Indikator-Base um einige Zehnerpotenzen übertraf.

Der negative Logarithmus der Salzsäure-Konzentration C wurde mit pC bezeichnet und der pC-Wert am Punkt $[\text{II}(\text{R})] = [\text{V}(\text{R})]$ bzw. $[\text{IV}(\text{R})] = [\text{VI}(\text{R})]$

$$\text{pC}_{1/2} = -\log C_{1/2} = -\log [\text{HCl}]_{1/2}$$

als relatives Mass für die Basizität der Azo-Verbindung betrachtet. $C_{1/2}$ und $\text{pC}_{1/2}$ ²²⁾ sind ebenfalls in der Tab. 5 zusammen mit ihrem Umschlagsbereich angegeben. Als letzterer wurde jenes Konzentrationsgebiet an Salzsäure definiert, innerhalb dessen die Konzentration an freier Base von 80 auf 20 Proz. der ursprünglich eingesetzten Menge sinkt. Die in der Tab. 5 für den Umschlagsbereich vermerkten Grössen bedeuten die pC-Werte.

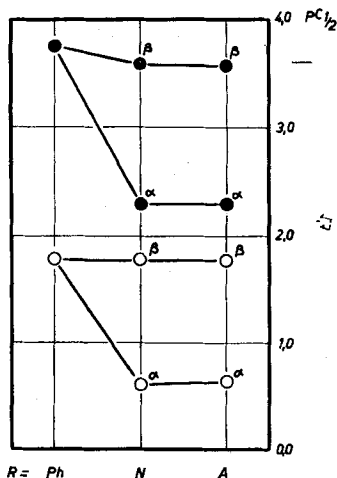


Fig. 8

$\text{pC}_{1/2}$ -Werte der Aryl-azo-azulene und der Aryl-azo-guaj-azulene (vgl. Tab. 5)

○ = Aryl-azo-azulene, ● = Aryl-azo-guaj-azulene

²¹⁾ Die Beträge in eckigen Klammern bedeuten wie üblich die Konzentrationen.

²²⁾ Der mittlere Fehler in den angegebenen $\text{pC}_{1/2}$ -Werten beträgt $\pm 0,03$ Einheiten.

Tabelle 5. *Relative Basizität der Aryl-azo-azulene und Aryl-azo-guaj-azulene. Maxima der Bande II der konjugierten Basen und Säuren*
Wellenlängen λ in $m\mu$, Wellenzahlen $\tilde{\nu}$ in cm^{-1} . Der kursiv gedruckte λ -Wert bezieht sich auf den Bandenschwerpunkt und wurde für die
Berechnung von $\tilde{\nu}_{max}$ verwendet. Im Falle von $R = \alpha A$ und $R = \beta A$ entsprechen die $\tilde{\nu}_{max}$ -Werte der konjugierten Säuren dem langwelligeren
Hauptmaximum der Bande II. $\Delta\tilde{\nu} = \tilde{\nu}_{max}(\text{konj. Säure}) - \tilde{\nu}_{max}(\text{Base})$.

R	λ	ϵ	λ_{max} und ϵ Base	isobest. Punkt	λ_{max} und ϵ konj. Säure	$\tilde{\nu}_{max}$ Base	$\tilde{\nu}_{max}$ konj. Säure	$\Delta\tilde{\nu}$	$C_{1/2} = [HCl]_{1/2}$	pC _{1/2} ²³⁾	Umschlags- bereich	
R-azo- azulene	Ph	λ	422	457	522	23700	19160	-4540	$1,65 \cdot 10^{-2}$	1,78	2,4 - 1,2	
		ϵ	29400	17400	34800							
	αN	λ	443	488	558	30700	22570	17920	-4650	$2,42 \cdot 10^{-1}$	0,62	1,2 - 0,0
		ϵ	29900	16800								
	βN	λ	437	478	554	41800	22880	18050	-4830	$1,75 \cdot 10^{-2}$	1,76	2,3 - 1,1
		ϵ	36200	20000								
αA	λ	472	535	444	619	21190	16160	-5030	$2,28 \cdot 10^{-1}$	0,64	1,2 - 0,0	
	ϵ	26400	11500	19800	20900							
βA	λ	452 461	466	506	476	21690	16390	-5300	$1,73 \cdot 10^{-2}$	1,76	2,3 - 1,1	
	ϵ	40100	39000	19000	24400	32700						
R-azo- guaj- azulene	Ph	λ	453	484	538	22080	18590	-3490	$1,75 \cdot 10^{-4}$	3,76	4,4 - 3,2 ²³⁾	
		ϵ	32800	24800	38600							
	αN	λ	473	515	568	33200	21140	17610	-3530	$5,01 \cdot 10^{-3}$	2,30	2,9 - 1,7
		ϵ	32900	21300								
	βN	λ	468	507	566	43000	21370	17670	-3700	$2,58 \cdot 10^{-4}$	3,59	4,2 - 3,0
		ϵ	39400	26700								
αA	λ	500	560	449	623	20000	16050	-3950	$4,96 \cdot 10^{-3}$	2,30	2,9 - 1,7	
	ϵ	30100	15800	16800	22100							
βA	λ	491	536	482	616	20370	16230	-4140	$2,69 \cdot 10^{-4}$	3,57	4,2 - 3,0	
	ϵ	48000	22500	22000	37300							

²³⁾ W. TREIBS & W. ZIEGENBEIN (siehe ¹²⁾) geben für das Umschlagsintervall des Phenyl-azo-guaj-azulens IV(Ph) die pH-Werte 3,5-4,7 an. Die Messung wurde in Äthanol-Lösung der Azo-Verbindung mit einem Puffer durchgeführt.

Zu den $pC_{1/2}$ -Werten der Tab. 5 und Fig. 8 kann bemerkt werden:

1. Die dreifache Alkyl-Substitution des Azulen-Kerns in den Aryl-azo-guaj-azulenen bewirkt eine Erhöhung der Basizität um etwa 2 $pC_{1/2}$ -Einheiten relativ zu derjenigen der Aryl-azo-azulene.

2. Die Verbindungen II (R) und IV (R) mit $R = \alpha N$ und αA sind weniger basisch als diejenigen mit $R = Ph, \beta N$ und βA . Die Basizitätsabnahme beträgt im Falle der Aryl-azo-azulene ca. 1,1, in jenem der Aryl-azo-guaj-azulene 1,3 $pC_{1/2}$ -Einheiten. Diese Unterschiede sollen in einer der nachfolgenden Arbeiten im Zusammenhang mit den $pC_{1/2}$ -Werten der am Phenyl-Rest ortho- oder para-substituierten Phenyl-azo-azulene diskutiert werden, da es sich wahrscheinlich um einen sterisch bedingten Ortho-Effekt handelt.

3. Die bathochrome Verschiebung (gekennzeichnet durch die Werte $\Delta\tilde{\nu}$ der Tab. 5) der Bande II beim Übergang der Azo-Verbindungen II(R) und IV(R) in ihre konjugaten Säuren nimmt in der Sequenz $R = Ph, \beta N, \alpha N, \beta A, \alpha A$ zu. Die Zunahme ist in der Reihe II(R) etwas grösser als in der Reihe IV(R).

4. Experimenteller Teil²⁴⁾

Darstellung der Verbindungen. Zu einer salzsauren, wässrigen Lösung oder Suspension des Arylamin-hydrochlorids wurde bei 0° eine genau dosierte äquimolekulare Menge Natriumnitrit in fester Form oder als stark konzentrierte Lösung portionenweise zugefügt. Durch Zugabe von Eis sorgte man dafür, dass die Temperatur des kräftig gerührten Reaktionsgemisches 0° nicht überstieg. Der Verlauf der Diazotierung, die je nach Verbindung innerhalb von 20 bis 40 Min. beendet ist, wurde mit Jodkalium-Stärke-Papier kontrolliert.

Die Kupplungskomponente (Azulen oder Guaj-azulen) wurde in einem Gemisch Eisessig/Äther, Volumenverhältnis 1:1 gelöst und diese auf 0° abgekühlte Lösung mit der Lösung der Diazokomponente unter Rühren vereinigt. Das Reaktionsgemisch liess man 2 bis 12 Std. in der Kälte stehen und neutralisierte mit ca. 10-proz. Natronlauge, worauf das ausfallende Kupplungsprodukt, nach dem Abdampfen des Äthers, abgesaugt werden konnte. Es wurde mit viel Wasser und anschliessend sukzessive mit wenig Äthanol, Äther und Petroläther gewaschen.

Die Reinigung des Rohproduktes erfolgte meist durch Umkristallisation aus Petroläther. In Anbetracht der Schwerlöslichkeit und schlechten Kristallisationsfähigkeit wurde es zunächst in 0,5 bis 2 l hochsiedendem Petroläther pro g Substanz gelöst (evtl. unter Zusatz kleinerer Mengen Äther), die Lösung auf rund $\frac{1}{4}$ ihres ursprünglichen Volumens eingedampft und auf ca. 0° abgekühlt, wobei die Azo-Verbindung in Form dunkelbrauner Nadelchen auskristallisierte. Die sehr schwer löslichen Farbstoffe α -Naphtyl-azo-azulene und β -Anthryl-azo-guaj-azulene liessen sich auch aus Benzol umkristallisieren, während das in Petroläther fast völlig unlösliche β -Anthryl-azo-azulen nur aus diesem Lösungsmittel umkristallisiert werden konnte. Einzig im Falle des α -Anthryl-azo-azulens und des β -Anthryl-azo-azulens mussten die Verbindungen vor der Umkristallisation chromatographisch von Nebenprodukten gereinigt werden. Schliesslich sei bemerkt, dass sich die Aryl-azo-azulene (mit Ausnahme der α -Anthryl-Verbindung) im Hochvakuum sublimieren liessen.

Phenyl-azo-azulen (II(Ph)). 0,558 g Anilin diazotiert mit 0,414 g festem Natriumnitrit in 1,5 ml konz. Salzsäure und 10 ml Wasser, gekuppelt mit 0,768 g Azulen (gelöst in 20 ml Eisessig/Äther, Volumenverhältnis 1:1) ergab nach zweimaliger Umkristallisation

²⁴⁾ Alle Smp. sind korrigiert. Die Analysen wurden in unserer mikroanalytischen Abteilung (Leitung W. MANSER) ausgeführt.

aus Petroläther II(Ph). Smp. 125°, scharf (1,0 g; 70%). Zur Analyse sublimiert bei 0,03 Torr, 100°.

$C_{16}H_{12}N_2$	Ber. C 82,73	H 5,21	N 12,06%
	Gef. „ 82,82	„ 5,26	„ 12,12%

Phenyl-azo-guaj-azulen (IV(Ph)). Gleiche Menge wie im Falle II(Ph) diazotierten Anilins gekuppelt mit 1,188 g Guaj-azulen (gelöst in 20 ml Eisessig/Äther 1:1) ergab nach zweimaliger Umkristallisation aus Petroläther IV(Ph). Smp. 114°, scharf (1,5 g; 85%). Zur Analyse 48 Std. bei Zimmertemperatur/0,03 Torr getrocknet.

$C_{21}H_{22}N_2$	Ber. C 83,40	H 7,33	N 9,26%
	Gef. „ 83,47	„ 7,36	„ 9,06%

α -Naphthyl-azo-azulen (II(α N)). Hydrochlorid von 0,715 g α -Naphthylamin suspendiert in 4 ml konz. Salzsäure und 25 ml Wasser, diazotiert mit 0,345 g festem Natriumnitrit, gekuppelt mit 0,640 g Azulen (gelöst in 20 ml Eisessig/Äther 1:1) ergab nach Umkristallisation aus a) Benzol b) Petroläther II(α N). Smp. 189°, scharf (0,65 g; 45%). Zur Analyse sublimiert bei 0,03 Torr, 170°.

$C_{20}H_{14}N_2$	Ber. C 85,08	H 5,00	N 9,92%
	Gef. „ 84,86	„ 4,90	„ 9,96%

β -Naphthyl-azo-azulen (II(β N)). Gleiche Ansätze wie im Falle II(α N) bei unveränderten Reaktionsbedingungen ergaben durch Kupplung von diazotiertem β -Naphthylaminhydrochlorid mit Azulen II(β N). Zweimal aus Petroläther umkristallisiert. Smp. 170°, scharf (0,80 g; 55%). Zur Analyse sublimiert bei 0,03 Torr, 160°.

$C_{20}H_{14}N_2$	Ber. C 85,08	H 5,00	N 9,92%
	Gef. „ 84,91	„ 4,96	„ 9,82%

α -Naphthyl-azo-guaj-azulen (IV(α N)). Hydrochlorid von 0,715 g α -Naphthylamin diazotiert wie im Falle II(α N), gekuppelt mit 0,990 g Guaj-azulen (gelöst in 20 ml Eisessig/Äther 1:1) ergab nach zweimaliger Umkristallisation aus Petroläther IV(α N). Smp. 139°, scharf (1,3 g; 75%). Zur Analyse 48 Std. bei Zimmertemperatur/0,03 Torr getrocknet.

$C_{25}H_{24}N_2$	Ber. C 85,19	H 6,86	N 7,95%
	Gef. „ 85,01	„ 6,77	„ 7,81%

β -Naphthyl-azo-guaj-azulen IV(β N). Gleiche Ansätze wie im Falle IV(α N) bei den Reaktionsbedingungen der drei zuletzt beschriebenen Versuche ergaben durch Kupplung von diazotiertem β -Naphthylaminhydrochlorid mit Guaj-azulen IV(β N). Zweimal aus Petroläther umkristallisiert. Smp. 123°, scharf (1,2 g; 70%). Zur Analyse 48 Std. bei Zimmertemperatur/0,03 Torr getrocknet.

$C_{25}H_{24}N_2$	Ber. C 85,19	H 6,86	N 7,95%
	Gef. „ 85,11	„ 6,93	„ 7,93%

α -Anthryl-azo-azulen (II(α A)). Hydrochlorid von 0,579 g α -Anthramin²⁵⁾ 26), suspendiert in 7 ml 20-proz. Salzsäure, diazotiert mit 0,207 g Natriumnitrit (gelöst in 1 ml Wasser) gekuppelt mit 0,384 g Azulen (gelöst in 8 ml Eisessig/Äther 1:1) ergab ein harziges Produkt. Dieses löste man in Benzol/Äther 1:2 und gab die neutral gewaschene, getrocknete und eingeeengte Lösung auf eine Säule von Aluminiumoxyd (Aktivität I nach BROCKMANN). II(α A) wurde, anschliessend an nicht umgesetztes Azulen, durch Benzol eluiert und

²⁵⁾ α -Anthramin wurde durch Reduktion im Autoklaven von 1-Amino-anthrachinon mit Zink-Staub und Ammoniak zu Dihydro- α -anthramin und anschliessende Dehydrierung dieses Zwischenproduktes dargestellt. Nähere Angaben über die Reaktionsbedingungen finden sich in der folgenden Arbeit: J. v. BRAUN & O. BAYER, Liebigs Ann. Chem. **472**, 90 (1929).

²⁶⁾ Die Überführung der Anthramine in ihre Hydrochloride erfolgte mit konz. Salzsäure in organischen Lösungsmitteln, und zwar in Eisessig-Lösung im Falle von α -Anthramin und in Pyridin-Lösung für das β -Isomere. Die Methode ist von M. BARTEGAY & P. BÖHLER, C. r. hebdom. Séances Acad. Sci. **202**, 769 (1936), beschrieben.

zweimal aus Petroläther umkristallisiert. Smp. 185–188° (0,016 g; 1,5%). Zur Analyse 48 Std. bei Zimmertemperatur/0,03 Torr getrocknet.

$C_{24}H_{16}N_2$ Ber. C 86,72 H 4,85% Gef. C 86,90 H 5,28%

β-Anthryl-azo-azulen (II(β A)). Hydrochlorid von 0,965 g β -Anthramin²⁶⁾ 27), suspendiert in 20 ml 20-proz. Salzsäure, diazotiert mit 0,345 g festem Natriumnitrit, gekuppelt mit 0,640 g Azulen (gelöst in 20 ml Eisessig/Äther 1:1) ergab ein pulverförmiges Rohprodukt. Dieses nahm man in Benzol auf und chromatographierte an einer Säule von Aluminiumoxyd (Aktivität I, nach BROCKMANN). Anschliessend an nicht umgesetztes Azulen wurde II(β A) durch Benzol eluiert und zweimal aus Benzol umkristallisiert. Smp. 247–248° (0,45 g; 25%). Zur Analyse sublimiert bei 200–220°/0,03 Torr.

$C_{24}H_{16}N_2$ Ber. C 86,72 H 4,85 N 8,43%
Gef. „ 86,92 „ 4,73 „ 8,44%

α-Anthryl-azo-guaj-azulen (IV(α A)). Hydrochlorid von 0,579 g α -Anthramin²⁵⁾ 26), suspendiert in 6 ml Eisessig, 6 ml konz. Salzsäure und 4 ml Wasser, diazotiert mit 0,207 g festem Natriumnitrit, gekuppelt mit 0,594 g Guaj-azulen (gelöst in 15 ml Eisessig/Äther 1:1) ergab nach zweimaliger Umkristallisation aus Petroläther IV(α A), Smp. 168–170° (0,15 g; 15%). Zur Analyse 48 Std. bei Zimmertemperatur/0,03 Torr getrocknet.

$C_{29}H_{26}N_2$ Ber. C 86,53 H 6,51 N 6,97%
Gef. „ 86,38 „ 6,69 „ 6,96%

β-Anthryl-azo-guaj-azulen (IV(β A)). Hydrochlorid von 0,772 g β -Anthramin²⁶⁾ 27), suspendiert in 20 ml 20-proz. Salzsäure, diazotiert mit 0,276 g festem Natriumnitrit, gekuppelt mit 0,792 g Guaj-azulen (gelöst in 20 ml Eisessig/Äther 1:1) ergab nach Umkristallisation aus a) Benzol und b) Petroläther IV(β A), Smp. 195–196° (0,53 g; 35%). Zur Analyse 48 Std. bei Zimmertemperatur/0,03 Torr getrocknet.

$C_{29}H_{26}N_2$ Ber. C 86,53 H 6,51 N 6,97%
Gef. „ 86,69 „ 6,63 „ 7,09%

Färbe-Versuche. Etwa 0,050 g Azo-Verbindung wurden in 1–2 ml Dispergator²⁸⁾ heiss gelöst oder gleichmässig suspendiert. Diese Lösung bzw. feine Suspension, mit 20–30 ml Alkohol verdünnt, gab man rasch zu 200 ml Ultravon-Lösung²⁸⁾ (1 g Ultravon in 1 l Wasser) von 40° zu. Nachdem ein benetztes Stück Acetatseide von ca. 1,5 g hineingelegt wurde, liess man die Temperatur auf 75 bis 80° steigen. Das Ausfärben aus dem stark gerührten Gemisch dauerte 1 Std., wobei der verdampfende Alkohol ersetzt werden musste. Die Acetatseide wurde dann herausgenommen, mehrmals mit kalter Ultravon-Lösung und Wasser gespült und schliesslich getrocknet.

Aufnahme der Absorptions-Spektren. Sämtliche Spektren wurden mittels eines BECKMAN-Recording-Spectrophotometers (Modell DK 1) aufgenommen. Als Lösungsmittel kamen optisch reines Cyclohexan der Firma BRITISH DRUG HOUSES LTD. (Poole, England) und destillierter Feinsprit zur Anwendung. Die Konzentrationen der Lösungen wählte man derart, dass die optischen Dichten $C = \log J_0/J$ bei einer Schichtdicke von 1 cm 0,3 bis 1,2 betragen. Für die Aufnahme der intensitätsarmen Bande I wurden im Falle der schwerlöslichen Verbindungen 10-cm-Küvetten verwendet.

Basizitätsmessungen. 3 ml einer alkoholischen Lösung der Azo-Verbindung (ca. $2 \cdot 3 \cdot 10^{-5}$ -m.) wurden in einer 1-cm-Küvette mit wässriger Salzsäure bekannter Konzentration titriert. Die Konzentration dieser Säure betrug, je nach Basizität der zu titrierenden Verbindung 0,001-n.; 0,01-n.; 0,1-n.; 1-n. und 10-n. Die Spektren wurden jeweils nach Zugabe von 0,05; 0,1; 0,2; 0,4; 0,6 und 0,8 ml an Salzsäure von einer der oben genannten Konzentrationen aufgenommen, wobei das gesamte Umschlagsintervall stets mit

²⁷⁾ β -Anthramin wurde durch Reduktion von 2-Amino-anthrachinon mit Zinkstaub und Natronlauge dargestellt. Für nähere Angaben über die Reaktionsbedingungen siehe P. RUGGLI & E. HENZL, Helv. 13, 409 (1930).

²⁸⁾ Für die Zusammensetzung des Dispergators und Ultravons siehe Färbevorschriften der CIBA AG., Basel.

Hilfe von nur zwei Säurekonzentrationen erfasst werden konnte. Die so erhaltenen Absorptionskurven (13 für das gesamte Umschlagsintervall) korrigierte man für die Volumenzunahme der Lösung. Die Ermittlung derjenigen Spektren, die den Lösungen beim 20-, 50- und 80-proz. Umschlag entsprechen und die in Fig. 6 und 7 abgebildet sind, erfolgte durch Interpolation zwischen den 13 aufgenommenen Kurven.

Zur Illustration sei die Bestimmung des $pC_{1/2}$ -Wertes und der in Fig. 6 angegebenen Kurven am Beispiel des Phenyl-azo-azulens II(Ph) beschrieben.

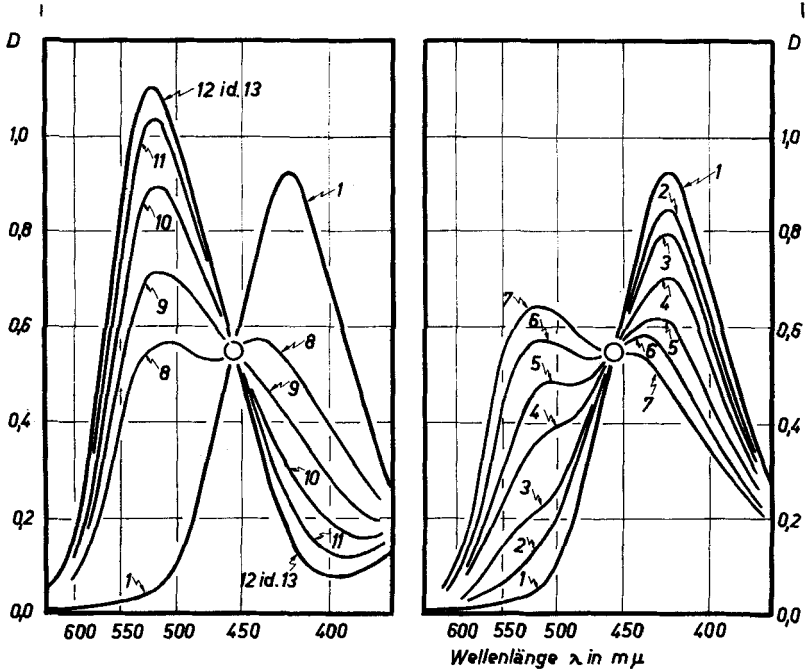


Fig. 9

Absorptions-Spektren (Bande II) des Gleichgewichts-Gemisches zwischen Phenyl-azo-azulen und seiner konjugaten Säure als Funktion der Salzsäure-Konzentration. (Betreffend die Numerierung vgl. Text.)

Tabelle 6. Bestimmung des $pC_{1/2}$ -Wertes und des Umschlagsbereichs von Phenyl-azo-azulen

Umschlag	Optische Dichte bei		Entspricht Zugabe von ml HCl zu 3 ml Feinsprit-Lösung		[HCl] = C		$\bar{C}_{1/2}$	$pC_{1/2}^{22)}$	Umschlagsbereich
	λ_{max} Base	λ_{max} konj. Säure	0,1-n.	1-n.					
%	422 mμ	522 mμ	ml		10^2 Mol. l^{-1}				
0	0,93	0,04	—	—	—	—	—	—	—
20	0,77	0,25	0,13	—	0,42	—	—	—	2,4
50	0,54	0,57	0,60	0,05	1,67	1,64	1,65	1,78	
80	0,31	0,89	—	0,20	—	6,25	—	—	1,2
100	0,15	1,10	—	>0,60	—	>16,7	—	—	—

In Fig. 9 sind jene Absorptionskurven dargestellt, die an Hand von 3 ml einer $3,16 \cdot 10^{-5}$ -m. alkoholischen Lösung von II(Ph) nach Zugabe folgender Menge wässriger Salzsäure gemessen wurden (die Kurven sind für die jeweilige Volumenzunahme korrigiert worden):

Konzentration der Säure	Menge der Säure in ml						
	0,00	0,05	0,10	0,20	0,40	0,60	0,80
	Nummer der Kurve in Fig. 9						
0,1-n.	1	2	3	4	5	6	7
1,0-n.	1	8	9	10	11	12	13

Aus den 13 in Fig. 9 dargestellten Kurven lassen sich durch Interpolation die in der Tab. 6 aufgeführten Werte berechnen.

Der CIBA AKTIENGESELLSCHAFT in Basel danken wir für die Unterstützung der vorliegenden Arbeit.

SUMMARY

The preparation of aryl-azo-azulenes and aryl-azo-guai-azulenes with aryl = phenyl, α -naphthyl, β -naphthyl, α -anthryl, and β -anthryl is described. The absorption spectra and the basicity of these compounds have been recorded.

Organisch-chemisches Laboratorium
der Eidg. Technischen Hochschule, Zürich

163. Elektronenstruktur und physikalisch-chemische Eigenschaften von Azo-Verbindungen Teil II¹⁾: Substituierte Phenyl-azo-azulene

von F. Gerson, J. Schulze und E. Heilbronner

(27. VI. 58)

Nachdem im Teil I¹⁾ an einer Reihe unsubstituierter Aryl-azo-azulene und Aryl-azo-guai-azulene die Abhängigkeit des Absorptions-Spektrums und der Basizität vom Typus des Aryl-Restes untersucht worden ist, soll im vorliegenden Teil II der Einfluss verschiedener Substituenten auf die gleichen physikalisch-chemischen Eigenschaften des Phenyl-azo-azulens beschrieben werden.

1. Darstellung und allgemeine Eigenschaften

Die Darstellung der im Phenyl-Rest monosubstituierten Phenyl-azo-azulene (VIII [X])²⁾ erfolgte in Übereinstimmung mit der im Teil I beschriebenen Methode durch direkte Kupplung von Azulen (I) mit dem Diazoniumchlorid des entsprechend substituierten Anilins (VII[X])³⁾⁴⁾⁵⁾.

¹⁾ Teil I: F. GERSON & E. HEILBRONNER, *Helv.* **41**, 1444 (1958).

²⁾ Die Numerierung der einzelnen Verbindungen schliesst sich an diejenige des Teil I an.

³⁾ PL. A. PLATTNER, *Chimia* **4**, 260 (1950).

⁴⁾ PL. A. PLATTNER, A. FÜRST & K. G. SCHEIBLI, unveröffentlichte Versuche. Vgl. K. G. SCHEIBLI, Dissertation Eidg. Technische Hochschule, Zürich, Prom. Nr. 2134 (1952).

⁵⁾ Vgl. auch: A. G. ANDERSON JR., J. A. NELSON & J. J. TAZUMA, *J. Amer. chem. Soc.* **75**, 4980 (1953).