

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).

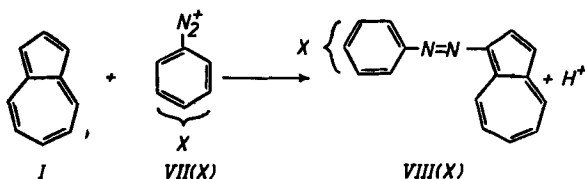
⁵⁾ Vgl. auch: A. G. ANDERSON JR., J. A. NELSON & J. J. TAZUMA, *J. Amer. chem. Soc.* **75**, 4980 (1953).

Auf diesem Weg wurden die 18 substituierten Phenyl-azo-azulene dargestellt, deren Smp. in der Tab. 1 angegeben sind (Einzelheiten siehe experimenteller Teil).

Tabelle 1. Smp. der substituierten Phenyl-azo-azulene in °C (korr.)

| Stellung \ X | N(CH ₃) ₂ | OH | OCH ₃ | CH ₃ | Cl | Br | J | NO ₂ | H |
|--------------|----------------------------------|-----|------------------|-----------------|-----|-----|-----|-----------------|-----|
| | para | 125 | 221 | 96 | 94 | 129 | 116 | 145 | 204 |
| ortho | — | 135 | 122 | 80 | 106 | 105 | 108 | 126 | |
| meta | — | 156 | — | — | 105 | — | — | 183 | |

Wie Tab. 1 zeigt, sind die Smp. der para-Derivate durchweg höher als die der entsprechend ortho- und meta-substituierten Verbindungen, mit der Ausnahme der Methoxy-Derivate. Innerhalb der ortho- und der para-Reihe weist der Smp. im grossen ganzen die gleiche Abhängigkeit vom Typus des Substituenten auf. Die Löslichkeit der Verbindungen nimmt mit steigendem Smp. ab, so dass die höchstschmelzenden Verbindungen VIII(p-NO₂), VIII(p-OH), VIII(m-NO₂) und VIII(m-OH) nur noch in polaren Lösungsmitteln (wie z. B. Dioxan, Aceton oder Feinsprit) einigermaßen löslich sind.



In kristalliner Form oder in neutraler Lösung sind sämtliche Verbindungen der Tab. 1 stabil, während sie in stark alkalischem oder stark saurem Milieu nach längerer Zeit (je nach Substituent einige Std. bis mehrere Wochen) Zersetzungserscheinungen aufweisen.

Die Farbe der neutralen Lösungen der substituierten Phenyl-azo-azulene variiert je nach der Art und Stellung des Substituenten von grünlich-gelb bis orange, die sauren Lösungen hingegen sind purpur-rot bis violett gefärbt. Ein besonderes Verhalten zeigen VIII(p-OH), VIII(o-OH) und VIII(p-N(CH₃)₂), die entsprechend ihrer Struktur zwei Umschlagsintervalle besitzen, wobei ihre Lösungen die folgenden Farbänderungen durchlaufen:

| | | | |
|---|------------|---------------|---------------|
| | alkalisch | neutral | sauer |
| VIII(p-OH) . . . | orange-rot | → gelb | → violett |
| VIII(o-OH) . . . | rot | → gelb-orange | → rot-violett |
| | neutral | schwach sauer | sauer |
| VIII(p-N(CH ₃) ₂) . | orange | → grün | → purpur-rot |

2. Absorptions-Spektren

In Fig. 1 sind die Absorptions-Spektren des unsubstituierten Phenyl-azo-azulens (in der Folge mit VIII(H) bezeichnet⁶⁾) sowie der vier para-substituierten Derivate VIII(p-

⁶⁾ Identisch mit der Verbindung II(Ph) des Teils I.

OH), VIII(p-Cl), VIII(p-NO₂) und VIII(p-N(CH₃)₂) graphisch dargestellt. Sämtliche Spektren wurden an Hand von Lösungen in Cyclohexan mittels eines BECKMAN-Recording-Spektrophotometers (Modell DK 1) aufgenommen. Die Abszisse ist linear in bezug auf Wellenzahlen $\tilde{\nu}$ (in cm⁻¹), und als Ordinate wurde der Extinktionskoeffizient ϵ ($= D/c \cdot L$, D = optische Dichte $\log J_0/J$, c = Konzentration in Mol/l, L = Schichtdicke in cm) aufgetragen. In genau analoger Weise wurden die in Fig. 2 abgebildeten Absorptions-Spektren von VIII(o-OH), VIII(o-Cl), VIII(o-NO₂), VIII(m-OH), VIII(m-Cl) und VIII(m-NO₂) aufgenommen. Bei den Spektren der Fig. 1 und 2 handelt es sich um einige ausgewählte, typische Absorptions-Kurven substituierter Phenyl-azo-azulene, von denen sich die Spektren der übrigen in Tab. 1 erwähnten Verbindungen nicht wesentlich unterscheiden.

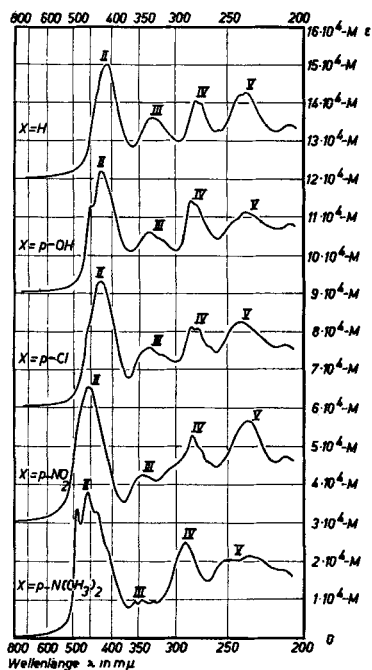


Fig. 1

Absorptions-Spektren des Phenyl-azo-azulens und einiger para-substituierter Derivate

Lösungsmittel: Cyclohexan. Die einzelnen Spektren sind um folgende Beträge gegeneinander verschoben:

| | |
|--------------------------------------|--------------------------|
| Substituent X = H | M = 12 · 10 ⁴ |
| = p-OH | M = 9 · 10 ⁴ |
| = p-Cl | M = 6 · 10 ⁴ |
| = p-NO ₂ | M = 3 · 10 ⁴ |
| = p-N(CH ₃) ₂ | M = 0 |

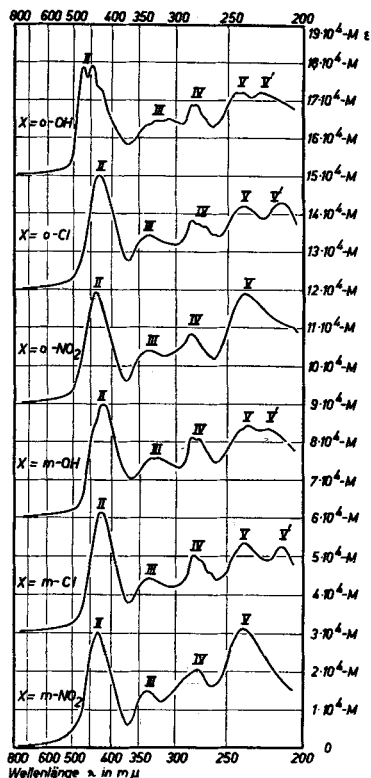


Fig. 2

Absorptions-Spektren einiger ortho- und meta-substituierter Phenyl-azo-azulene

Lösungsmittel: Cyclohexan. Die einzelnen Spektren sind um folgende Beträge gegeneinander verschoben:

| | |
|----------------------|--------------------------|
| Substituent X = o-OH | M = 15 · 10 ⁴ |
| = o-Cl | M = 12 · 10 ⁴ |
| = o-NO ₂ | M = 9 · 10 ⁴ |
| = m-OH | M = 6 · 10 ⁴ |
| = m-Cl | M = 3 · 10 ⁴ |
| = m-NO ₂ | M = 0 |

Tabelle 2. *Maxima der Banden II bis V⁸⁾*

X = Substituent, Ch = Lösungen in Cyclohexan, F = Lösungen in Feinsprit, Wellenlängen

| Bande | | V' | | V | | | | | | IV | |
|----------------------------------|--------------------------------|------------------|------------------|--------------|--------------|-----|--------------|--------------|-----|--------------|--------------|
| p-X | | Ch | F | Ch | | | F | | | Ch | |
| N(CH ₃) ₂ | λ_{\max} ϵ | (213) (17800) | (211) (17400) | 232 22100 | 239 20400 | 250 | 230 21100 | 237 19800 | 248 | — | 289 24700 |
| OH | λ_{\max} ϵ | (209) (18200) | (208) (16900) | 236 21200 | | | 235 20500 | | | 278 23200 | 284 23900 |
| OCH ₃ | λ_{\max} ϵ | (213) (17900) | (212) (16500) | 235 21700 | | | 234 21000 | | | 278 23600 | 284 24200 |
| CH ₃ | λ_{\max} ϵ | (210) (15200) | (209) (14700) | 237 22500 | | | 236 22300 | | | 276 21800 | 282 22000 |
| H | λ_{\max} ϵ | (210) (14200) | (209) (14100) | 236 22800 | | | 235 22600 | | | 274 19600 | 280 20500 |
| Cl | λ_{\max} ϵ | (212) (16400) | (211) (15800) | 239 22500 | | | 237 22500 | | | 277 20800 | 283 21200 |
| Br | λ_{\max} ϵ | (213) (17600) | (212) (16900) | 238 23600 | | | 236 23200 | | | 277 21000 | 284 21600 |
| J | λ_{\max} ϵ | (215) (19600) | (217) (18100) | 238 25000 | | | 236 24100 | | | 277 21200 | 285 22400 |
| NO ₂ | λ_{\max} ϵ | (213) (17600) | (211) (16600) | 234 26600 | | | 232 25700 | | | 282 22800 | |

Tabelle 3. *Maxima der Banden II bis V⁸⁾*

X = Substituent, Ch = Lösungen in Cyclohexan, F = Lösungen in Feinsprit, Wellenlängen

| Bande | | V' | | V | | | | IV | | | |
|------------------|--------------------------------|------------------|------------------|--------------|--------------|--------------|-----|--------------|--------------|--------------|--------------|
| o-X | | Ch | F | Ch | | F | | Ch | | F | |
| OH | λ_{\max} ϵ | 226 22200 | 225 21700 | 238 22200 | 240 22200 | 243 21900 | 239 | 279 19100 | 283 18800 | 280 18000 | 285 18300 |
| OCH ₃ | λ_{\max} ϵ | 214 22400 | 212 22200 | 235 21700 | | 234 21300 | | 277 18900 | 281 18900 | 278 17400 | 283 17800 |
| CH ₃ | λ_{\max} ϵ | 210 21700 | 209 21200 | 235 22400 | | 234 22300 | | 276 19700 | 281 20100 | 277 18100 | 282 18700 |
| H | λ_{\max} ϵ | (210) (14200) | (209) (14100) | 236 22800 | | 235 22600 | | 274 19600 | 280 20500 | 275 18700 | 281 19300 |
| Cl | λ_{\max} ϵ | 212 23200 | 211 22200 | 237 22300 | | 236 22100 | | 269 16700 | 274 17700 | 278 18300 | 282 16600 |
| Br | λ_{\max} ϵ | 214 24700 | 213 22600 | 236 22700 | | 235 22100 | | 275 18100 | 282 18500 | 276 17000 | 283 17600 |
| J | λ_{\max} ϵ | 227 29700 | 225 25500 | 236 25500 | | 235 24300 | | 276 19700 | 282 19700 | 278 18000 | 283 18400 |
| NO ₂ | λ_{\max} ϵ | — | — | 236 29000 | | 235 27700 | | 282 18000 | | 284 17400 | |

⁷⁾ Der mittlere Fehler in den angegebenen Wellenlängen-Werten beträgt im ultravioletten Spektralbereich rund $\pm 0,5 \mu\mu$ und wächst im sichtbaren Gebiet etwa linear mit der Wellenlänge von $\pm 1 \mu\mu$ bei $400 \mu\mu$ bis $\pm 3 \mu\mu$ bei $700 \mu\mu$. Der Fehler in den Extinktionskoeffizienten macht ca. $\pm 3\%$ des Absolutwertes aus.

der para-substituierten Phenyl-azo-azulene

λ in $m\mu$ ⁷⁾. Die kursiv gedruckten Werte beziehen sich auf den Schwerpunkt der betreffenden Bande

| IV | | III | | II | | | | | | |
|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|-----|--------------|--------------|-----|
| F | | Ch | F | Ch | | | F | | | |
| – | 291 23400 | 343 10000 | 345 8400 | 433 32900 | 454 38800 | 460 33700 | 483 | 477 37200 | 485 | |
| 280 22100 | 286 23000 | 336 16000 | 338 13400 | 424 32100 | | 430 22400 | 448 | 426 31300 | 436 27600 | 451 |
| 280 21700 | 286 22800 | 336 16200 | 338 14300 | 425 32400 | | 431 23600 | 448 | 427 31800 | 437 27300 | 451 |
| 277 19800 | 283 20500 | 332 16700 | 334 14400 | | | 417 31200 | | | 423 30700 | |
| 275 18700 | 281 19300 | 331 16200 | 333 14100 | | | 415 19800 | | | 422 29400 | |
| 278 19000 | 284 20100 | 335 15800 | 337 14100 | | | 424 32300 | | | 430 31700 | |
| 278 19200 | 285 20300 | 335 15800 | 337 14000 | | | 425 34400 | | | 431 33800 | |
| 278 20000 | 286 21000 | 336 16400 | 339 14800 | | | 429 36700 | | | 435 36200 | |
| 284 20100 | | 344 12500 | 346 10300 | | | 454 35500 | | | 470 35000 | |

der ortho-substituierten Phenyl-azo-azulene

λ in $m\mu$ ⁷⁾. Die kursiv gedruckten Werte beziehen sich auf den Schwerpunkt der betreffenden Bande

| III | | | | | II | | | | | | |
|--------------|--------------|--------------|--------------|------------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|-----|
| Ch | | | | F | Ch | | | F | | | |
| 310 15200 | 328 14700 | 334 13500 | 341 13500 | (311) (13700) | 336 12600 | 446 29000 | 458 28800 | 472 | 451 28600 | 463 30300 | 474 |
| – | | 332 13900 | | – | 334 11600 | 423 28600 | 426 28200 | 430 15900 | 458 | 432 28200 | |
| – | | 332 15500 | | – | 334 13600 | | 418 28800 | | | 424 28500 | |
| – | | 331 16200 | | – | 333 14300 | | 415 29800 | | | 422 29400 | |
| – | | 336 14500 | | – | 338 13000 | | 427 30000 | | | 432 29700 | |
| – | | 336 14400 | | – | 338 12900 | | 428 30200 | | | 434 29900 | |
| – | | 337 13800 | | – | 339 12100 | | 432 31000 | | | 437 30600 | |
| – | | 336 13800 | | – | 338 13000 | | 435 29000 | | | 441 28700 | |

⁸⁾ Die 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.

In den Tab. 2, 3 und 4 sind die charakteristischen Daten (λ_{\max} in $m\mu$ und ϵ)⁷⁾ der Banden II bis V⁸⁾ (vgl. Fig. 1 und 2) zusammengestellt worden, wobei auch die in Feinsprit-Lösungen bestimmten Werte berücksichtigt wurden. Auf eine graphische Darstellung der in diesem Lösungsmittel bestimmten Spektren kann in Anbetracht der meist nur geringen Differenzen verzichtet werden (vgl. hingegen Fig. 3).

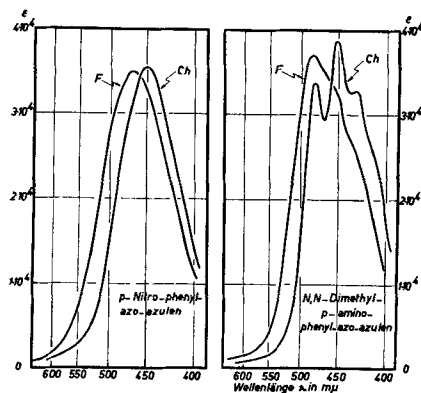


Fig. 3

Einfluss des Lösungsmittels auf die Lage und Feinstruktur der Bande II

Ch = Cyclohexan, F = Feinsprit

In den Fällen, wo die Banden entweder Feinstruktur aufweisen oder stark asymmetrisch sind, wurde in den Tab. 2 und 3 auch die Lage ihrer Schwerpunkte $\lambda_{B.S.}$ angegeben (kursiv gedruckte Werte). Bei der Diskussion der Verschiebungen der Lage hat man überall für die betreffenden Banden statt des λ_{\max} -den $\lambda_{B.S.}$ -Wert verwendet.

Wie im Teil I erwähnt, ist der intensiven Bande II eine weitere langwelligere Bande I vorgelagert, die wegen ihrer niedrigen Extinktion (ϵ ca. 600) in den Fig. 1 und 2 nicht zum Ausdruck kommt (vgl. Fig. 3 des Teils I, in der diese Bande I für das Phenyl-azo-azulen dargestellt ist). Diese Bande weist die typische Feinstruktur der langwelligeren Azulen-Bande⁹⁾ auf, deren einzelne Maxima sich in allen hier untersuchten Verbindungen eindeutig erkennen lassen. Die ihnen zukommenden Wellenlängen sind für die in Cyclohexan aufgenommenen Spektren in Tab. 5 vereinigt.

Eine eingehendere Diskussion der in den Tab. 2 bis 5 enthaltenen spektroskopischen Daten wird im Zusammenhang mit jenen des Teils I in einer späteren Arbeit vorgenommen, in der sie mit den entsprechenden LCAO-MO-theoretischen Grössen verknüpft werden sollen. Die folgenden qualitativen Bemerkungen seien hingegen bereits an dieser Stelle angefügt:

1. Wie aus den Fig. 1 und 2 sowie den Tab. 2 bis 4 hervorgeht, lassen sich auch bei den monosubstituierten Phenyl-azo-azulen im Bereich von 200 bis 700 $m\mu$ jene vier Banden hoher Intensität beobachten (Banden II bis V, $\epsilon > 10000$), die bereits für die unsubstituierte Verbindung VIII(H) gefunden worden waren. Die Bande VI der höheren Aryl-azo-azulene, die bei VIII(H) \equiv II(Ph) vermutlich unterhalb 200 $m\mu$ zu liegen kommt, konnte auch bei seinen monosubstituierten Derivaten nicht erfasst werden.

⁹⁾ PL. A. PLATTNER, Helv. **24**, 283 E (1941). PL. A. PLATTNER & E. HEILBRONNER, Helv. **30**, 910 (1947).

Tabelle 4. *Maxima der Banden II bis V⁸) der meta-substituierten Phenyl-azo-azulene*
 X = Substituent, Wellenlängen λ in $m\mu^7$)

| Bande | V' | | V | | IV | | III | | II | | | | |
|-----------------|--------------------------------|------------------|------------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|
| | Ch | F | Ch | F | Ch | F | Ch | F | Ch | F | | | |
| OH | λ_{\max} ϵ | 221 23300 | 220 22700 | 223 24100 | 232 23500 | 275 20500 | 282 21000 | 276 18600 | 283 19700 | 332 15400 | 334 13500 | 416 29700 | 424 29300 |
| H | λ_{\max} ϵ | (210) (14200) | (209) (14100) | 236 22800 | 235 22600 | 274 19600 | 280 20500 | 275 18700 | 281 19300 | 331 16200 | 333 14100 | 415 29800 | 422 29400 |
| Cl | λ_{\max} ϵ | 213 22400 | 212 22000 | 236 23400 | 235 23300 | 275 19400 | 281 20300 | 276 16600 | 282 19600 | 335 14300 | 337 13100 | 423 31400 | 429 31300 |
| NO ₂ | λ_{\max} ϵ | | | 238 31100 | 236 30300 | 278 20500 | | 279 20000 | | 337 14900 | 339 13700 | 432 30200 | 437 29500 |

Tabelle 5. *Maxima der Feinstruktur der langwelligen Bande I⁸) von substituierten Phenyl-azo-azulenen*

X = Substituent, Lösungsmittel: Cyclohexan

| X | Wellenlängen λ in $m\mu^7$) | | | | |
|------------------------------------|--------------------------------------|-----|-----|-----|-----|
| H | 556 | 581 | 608 | 636 | 666 |
| p-N(CH ₃) ₂ | 588 | 614 | 642 | — | 708 |
| p-OH | 567 | 593 | 619 | 650 | 680 |
| p-OCH ₃ | 569 | 594 | 620 | 652 | 683 |
| p-CH ₃ | 562 | 588 | 614 | 644 | 674 |
| p-Cl | 554 | 577 | 602 | 631 | 660 |
| p-Br | 554 | 577 | 602 | 631 | 660 |
| p-J | 554 | 577 | 602 | 631 | 660 |
| p-NO ₂ | — | — | 586 | 613 | 642 |
| o-OH | 566 | 591 | 617 | 648 | 678 |
| o-OCH ₃ | 567 | 592 | 618 | 650 | 680 |
| o-CH ₃ | 562 | 587 | 613 | 643 | 672 |
| o-Cl | 553 | 576 | 600 | 630 | 658 |
| o-Br | 553 | 576 | 600 | 630 | 658 |
| o-J | 553 | 576 | 600 | 630 | 658 |
| o-NO ₂ | — | — | 584 | 612 | 641 |
| m-OH | 556 | 581 | 608 | 636 | 666 |
| m-Cl | 522 | 576 | 601 | 630 | 659 |
| m-NO ₂ | — | 566 | 591 | 618 | 647 |

2. Die Bande V der ortho- oder meta-substituierten Verbindungen, insbesondere diejenige von VIII(o-OH), VIII(m-OH), VIII(o-Halogen) und VIII(m-Cl), zeigt ein kurzwelliges Nebenmaximum, welches bei den para-substituierten Derivaten nur als Schulter auftritt (vgl. Fig. 1 und 2, Bande V').

3. Durch die Substitution am Phenyl-Rest verschieben sich die Banden II, III und IV bathochrom relativ zu ihrer Lage im Absorptions-Spektrum von VIII(H). Die Verschiebungen betragen je nach der Art des Substituenten für

die Bande II: + 2 bis ca. + 50 $m\mu$, für die Bande III: + 1 bis + 13 $m\mu$ und für die Bande IV: + 1 bis + 9 $m\mu$. Insbesondere lassen sich die Verschiebungen der Bande II in einfache Beziehung zu den Absolutbeträgen der HAMMETT-schen σ -Werte¹⁰⁾¹¹⁾ der betreffenden Substituenten setzen. Die Lage der kurzwelligen Bande V wird durch Substitution am Phenyl-Rest nur wenig beeinflusst (ca. $\pm 2 m\mu$).

4. Ein Vergleich der Extinktionskoeffizienten der Banden II, III und IV in bezug auf die Stellung des Substituenten zeigt deutlich, dass die Intensität der Absorption in der Reihe para \rightarrow meta \rightarrow ortho eine Abnahme erfährt. So nimmt z. B. der ϵ -Wert der Bande II von VIII(H) bei der Substitution dieser Verbindung in para-Stellung um + 5 bis + 30% zu, bei der meta-Substitution um 0 bis + 5% zu und bei der Substitution in ortho-Stellung um - 2 bis - 5% ab. Dabei kann eine gewisse Parallelität zwischen der Grösse der bathochromen Verschiebung und der Erhöhung der Extinktion in der Reihe der para-substituierten Verbindungen VIII(p-X) beobachtet werden.

5. Der Ersatz eines apolaren durch ein polares Lösungsmittel wirkt sich auf die Spektren der substituierten Phenyl-azo-azulene ähnlich aus, wie es bei den Aryl-azo-azulenen der Fall war. So verschieben sich die Banden II, III und IV bathochrom, die Bande V dagegen hypsochrom, wenn man das Lösungsmittel Cyclohexan durch Feinsprit ersetzt. Die Beträge dieser Verschiebungen sind: + 5 bis + 6 $m\mu$ für Bande II, + 2 bis + 3 $m\mu$ für die Bande III, + 1 bis + 2 $m\mu$ für die Bande IV und - 1 bis - 2 $m\mu$ für die Bande V. Eine Ausnahme bilden VIII(p-NO₂) und VIII(p-N(CH₃)₂), bei denen der Lösungsmittel-Einfluss auf die Bande II, wie Fig. 3 zeigt, besonders gross ist. Dort beträgt die Verschiebung beim Lösungsmittel-Wechsel von Cyclohexan zu Feinsprit + 16 bzw. + 17 $m\mu$. Dies bewirkt, dass die Cyclohexan-Lösungen von VIII(p-NO₂) und VIII(p-N(CH₃)₂) gelb, die Feinsprit-Lösungen hingegen orange gefärbt sind. Ausserdem veranschaulicht die Fig. 3 das bemerkenswerte Verschwinden der Feinstruktur der Bande II von VIII(p-N(CH₃)₂) im polaren Lösungsmittel. Die Extinktionskoeffizienten sind in Cyclohexan durchweg grösser als in Feinsprit. Im Falle der Banden III und IV liegen die Unterschiede deutlich über der Fehlergrenze, mit der sich ϵ bestimmen lässt⁷⁾, da die Abnahmen beim Ersatz von Cyclohexan durch Feinsprit rund - 13 bzw. - 6% betragen.

6. Die Verschiebungen, die die Bande I unter dem Einfluss der Substituenten erleidet (vgl. Tab. 5), lassen sich in eine einfache Beziehung mit den HAMMETT-schen σ -Werten¹⁰⁾¹¹⁾ dieser Substituenten setzen. Wie im Teil V gezeigt werden soll, gehen die in cm^{-1} ausgedrückten Differenzen in Übereinstimmung mit der theoretischen Voraussage den σ -Werten mit nur geringer Streuung parallel.

¹⁰⁾ L. P. HAMMETT, Physical Organic Chemistry, New York 1940.

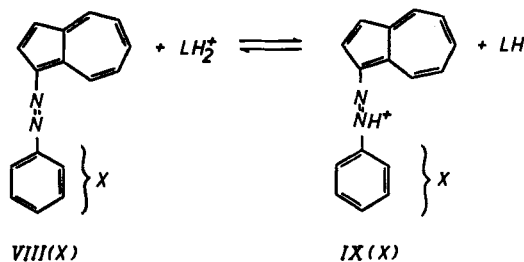
¹¹⁾ Die in den Tab. 6 und 8 angegebenen HAMMETT'schen σ_{para} - und σ_{meta} -Werte finden sich in der folgenden Arbeit: H. H. JAFFÉ, Chem. Reviews **53**, 191 (1953). Mit Ausnahme von $\sigma_{\text{p-N(CH}_3)_2}$ und $\sigma_{\text{m-OH}}$ sind diese Grössen die allgemein verwendeten Mittelwerte. Im Falle von $\sigma_{\text{p-N(CH}_3)_2}$ ist -0,972 der grösste der vier σ -Werte, die für diesen Substituenten in der obigen Arbeit aufgeführt wurden. Der σ -Wert für m-OH, der stark vom Lösungsmittel abhängt, beträgt in 90-100-proz. Äthanol -0,130.

3. Relative Basizität

Wie die im Teil I beschriebenen Aryl-azo-azulene und Aryl-azo-guaj-azulene stehen die Verbindungen VIII(X) in saurem Milieu mit ihren konjugaten Säuren IX(X) im Gleichgewicht.

Auch in diesem Fall ist die Protonisierung der Azo-Gruppe stets von einer stark bathochromen Verschiebung der Bande II begleitet, wodurch die Messung des $pC_{1/2}$ -Wertes (siehe weiter unten), wie er im Teil I definiert wurde, in identischer Art und Weise ermöglicht wird.

In Fig. 4 sind für die Verbindungen VIII(X) mit $X = p,o,m-OH$, $X = p,o,m-Cl$ und $X = p,o,m-NO_2$ jene Absorptionskurven dargestellt, die man dann erhält, wenn man diese Verbindungen in Medien solcher Azidität löst, dass sie mit ihren konjugaten Säuren IX(X) im Verhältnis 0:1, 1:4, 1:1, 4:1 und 1:0 im Gleichgewicht stehen. Die Kurven wurden so bestimmt, wie dies im Teil I eingehend beschrieben worden ist.



In den Tab. 6, 7 und 8 sind alle relevanten Daten vereint, die die Bande II der Absorptions-Spektren der konjugaten Säuren IX(X), ihre Verschiebung relativ zur gleichen Bande von VIII(X) und die Basizität betreffen. $C_{1/2}$ ist jene Konzentration an Salzsäure in Feinsprit, bei der die Hälfte der ursprünglich eingesetzten Menge an VIII(X) in Form ihrer konjugaten Säure vorliegt. $pC_{1/2}$ stellt den negativen Logarithmus dieser Konzentration dar: $pC_{1/2} = -\log C_{1/2}^{12}$: Die Differenzen $\Delta pC_{1/2}$ bedeuten die Abweichungen vom $pC_{1/2}$ -Wert des unsubstituierten Phenyl-azo-azulens:

$$\Delta pC_{1/2}(X) = pC_{1/2}(X) - pC_{1/2}(H) = pC_{1/2}(X) - 1,78.$$

Der Umschlagsbereich stellt das Gebiet an pC -Werten ($pC = -\log C = -\log [HCl]$) dar, innerhalb dessen das Verhältnis $[IX(X)]/[VIII(X)]$ von 0,2 bis 0,8 anwächst. Schliesslich sind in den Tab. 6 und 8 die HAMMETT'schen σ -Werte der entsprechenden Substituenten angegeben.

Die Verschiebungen $\Delta \tilde{\nu}$ (siehe Tab. 6 und 8), die die Bande II als Folge der Protonisierung der Azo-Gruppe erleidet, weisen im Falle der para- oder meta-substituierten Phenyl-azo-azulene, abgesehen von VIII($p-NO_2$), eine strenge Abhängigkeit vom σ -Wert des betreffenden Substituenten auf. Da der elektronische Mechanismus, der für diese Verschiebungen und insbesondere für ihre Abhängigkeit von den σ -Werten verantwortlich gemacht werden kann, im Prinzip der gleiche ist wie derjenige, der die Verschiebungen der Bande I verursacht (vgl. Absorptions-Spektren weiter oben), soll er mit diesem zusammen im Teil IV besprochen werden.

¹²⁾ Der mittlere Fehler in den angegebenen $pC_{1/2}$ -Werten beträgt $\pm 0,03$ Einheiten.

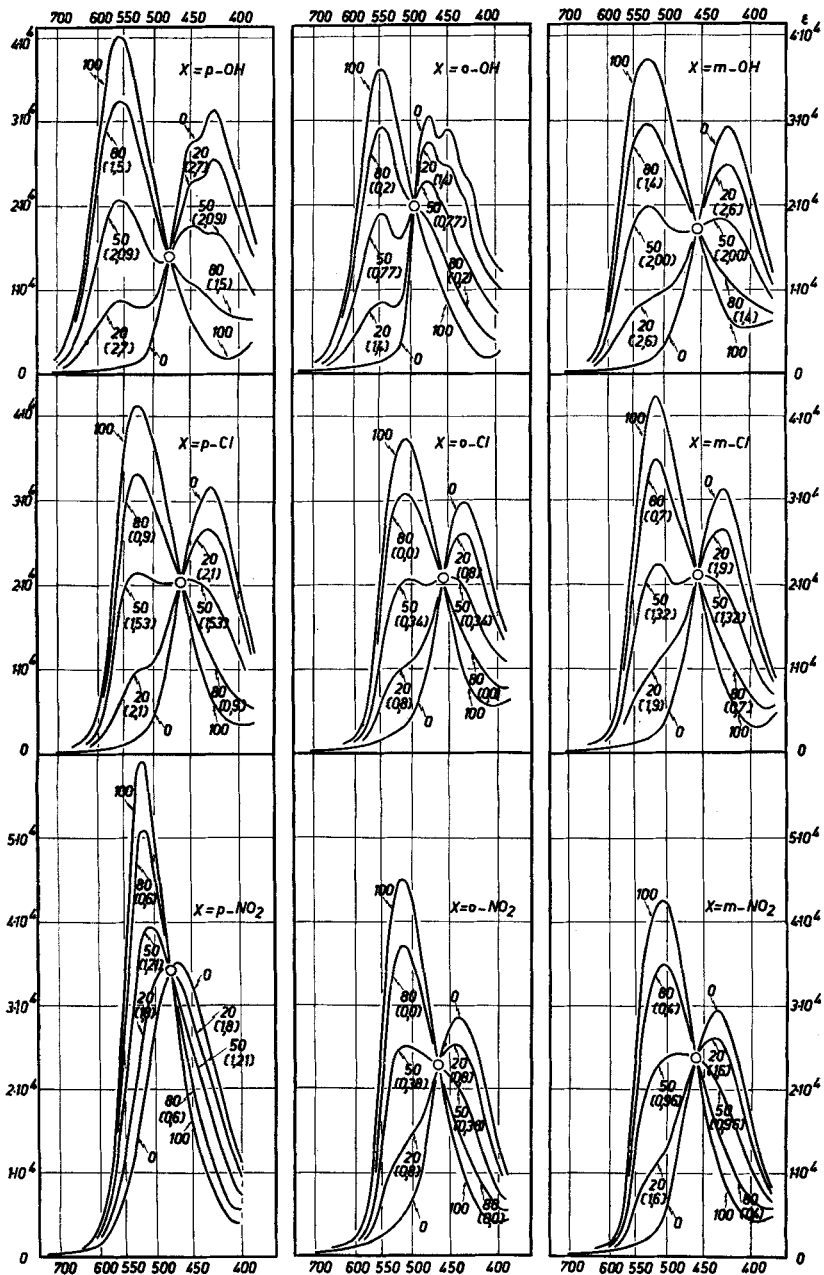


Fig. 4

Bande II der Gleichgewichts-Gemische zwischen einigen substituierten Phenyl-azo-azulenen VIII(X) und ihren konjugaten Säuren IX(X). Die Zahlen 0, 20, 50, 80 und 100 beziehen sich auf den prozentualen Anteil [IX(X)] an der Gesamtkonzentration [VIII(X)] + [IX(X)]. Die entsprechenden pK-Werte sind in Klammern angegeben

Tabelle 6. *Relative Basizität der para-substituierten Phenyl-azo-azulene. Maxima der Bande II der konjugierten Basen und Säuren*
 X = Substituent, Wellenlängen λ in $m\mu$, Wellenzahlen $\tilde{\nu}$ in cm^{-1} . Die kursiv gedruckten λ -Werte beziehen sich auf die Bandenschwerpunkte und wurden für die Berechnung von $\tilde{\nu}_{max}$ verwendet. $\Delta\tilde{\nu} = \tilde{\nu}_{max}(\text{konj. Säure}) - \tilde{\nu}_{max}(\text{Base})$

| p-X | λ | λ_{max} und ϵ Base | isobest. Punkt | λ_{max} und ϵ konj. Säure | $\tilde{\nu}_{max}$ Base | $\tilde{\nu}_{max}$ konj. Säure | $\Delta\nu$ | $C_{1/2} = [HCl]_{1/2}$ | $pC_{1/2}^{12)}$ | $\Delta pC_{1/2}$ | Umschlags- bereich | $\sigma^{(11)}$ |
|--|------------|--|-------------------|--|-----------------------------|---------------------------------------|-------------|-------------------------|------------------|-------------------|-----------------------|-----------------|
| N(CH ₃) ₂ 1. Stufe | λ | 477 | 536 | 671 | 20960 | 14900 | -6060 | $1,63 \cdot 10^{-3}$ | 2,77 | +0,99 | 3,4-2,2 | -0,972 |
| | ϵ | 37100 | 8500 | 42600 | | | | | | | | |
| OH | λ | 426 | 479 | 561 | 22940 | 17830 | -5110 | $8,20 \cdot 10^{-3}$ | 2,09 | +0,31 | 2,7-1,5 | -0,357 |
| | ϵ | 31300 | 14000 | 40100 | | | | | | | | |
| OCH ₃ | λ | 427 | 475 | 556 | 22880 | 17990 | -4890 | $1,17 \cdot 10^{-2}$ | 1,93 | +0,15 | 2,5-1,3 | -0,268 |
| | ϵ | 31800 | 15700 | 41200 | | | | | | | | |
| CH ₃ | λ | 423 | 460 | 532 | 23640 | 18800 | -4840 | $1,15 \cdot 10^{-2}$ | 1,94 | +0,16 | 2,5-1,3 | -0,170 |
| | ϵ | 30700 | 18500 | 39200 | | | | | | | | |
| H | λ | 422 | 457 | 522 | 23700 | 19160 | -4540 | $1,65 \cdot 10^{-2}$ | 1,78 | 0,00 | 2,4-1,2 | 0,000 |
| | ϵ | 29400 | 17400 | 38200 | | | | | | | | |
| Cl | λ | 430 | 463 | 528 | 23260 | 18940 | -4320 | $2,93 \cdot 10^{-2}$ | 1,53 | -0,25 | 2,1-0,9 | +0,227 |
| | ϵ | 31700 | 20400 | 41300 | | | | | | | | |
| Br | λ | 431 | 465 | 529 | 23200 | 18900 | -4300 | $3,23 \cdot 10^{-2}$ | 1,49 | -0,29 | 2,1-0,9 | +0,232 |
| | ϵ | 33800 | 21800 | 43900 | | | | | | | | |
| J | λ | 435 | 568 | 530 | 22990 | 18870 | -4120 | $4,14 \cdot 10^{-2}$ | 1,38 | -0,40 | 2,0-0,8 | +0,276 |
| | ϵ | 36200 | 22900 | 46700 | | | | | | | | |
| NO ₂ | λ | 470 | 479 | 519 | 21280 | 19270 | -2010 | $6,20 \cdot 10^{-2}$ | 1,21 | -0,57 | 1,8-0,6 | +0,778 |
| | ϵ | 35100 | 34100 | 58000 | | | | | | | | |
| N(CH ₃) ₂ 2. Stufe | λ | 671 | 561 | 513 | 14900 | 19490 | +4590 | $1,89 \cdot 10^{-1}$ | 0,72 | - | 1,3-0,1 | |
| | ϵ | 42600 | 13300 | 46800 | | | | | | | | |

Tabelle 7. *Relative Basizität der ortho-substituierten Phenyl-azo-azulene. Maxima der Bande II der konjugierten Basen und Säuren*
 X = Substituent, 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. $\Delta\tilde{\nu} = \tilde{\nu}_{max}$ (konj. Säure) - $\tilde{\nu}_{max}$ (Base)

| o-X | λ | ϵ | λ_{max} und ϵ Base | isobest. Punkt | $\tilde{\nu}_{max}$ und ϵ konj. Säure | $\tilde{\nu}_{max}$ Base | $\tilde{\nu}_{max}$ konj. Säure | $\Delta\tilde{\nu}$ | $C_{1/2} =$ $[HCl]_{1/2}$ | $pC_{1/2}^{12}$ | $\Delta pC_{1/2}$ | Umschlags- bereich |
|------------------|------------|------------|--|-------------------|---|-----------------------------|------------------------------------|---------------------|--|-----------------|-------------------|-----------------------|
| OH | λ | 451 | 463 | 474 | 548 | 21600 | 18250 | -3350 | $1,71 \cdot 10^{-1}$ | 0,77 | -1,01 | 1,4-0,2 |
| | ϵ | 28800 | ... | 30300 | 36000 | | | | | | | |
| OCH ₃ | λ | | 432 | 474 | 543 | 23150 | 18420 | -4730 | $1,56 \cdot 10^{-2}$ | 1,81 | +0,03 | 2,4-1,2 |
| | ϵ | | 28200 | 16900 | 35600 | | | | | | | |
| CH ₃ | λ | | 424 | 452 | 512 | 23580 | 19530 | -4050 | $1,07 \cdot 10^{-1}$ | 0,97 | -0,81 | 1,6-0,4 |
| | ϵ | | 28400 | 17800 | 34400 | | | | | | | |
| H | λ | | 422 | 459 | 522 | 23700 | 19160 | -4540 | $1,65 \cdot 10^{-2}$ | 1,78 | 0,00 | 2,4-1,2 |
| | ϵ | | 29400 | 17400 | 38400 | | | | | | | |
| Cl | λ | | 432 | 458 | 509 | 23150 | 19650 | -3500 | $4,46 \cdot 10^{-1}$ (8% H ₂ O) | 0,34 | -1,44 | 0,8-0,0 |
| | ϵ | | 29700 | 20900 | 37200 | | | | | | | |
| Br | λ | | 434 | 459 | 509 | 23040 | 19650 | -3390 | $6,25 \cdot 10^{-1}$ (10% H ₂ O) | 0,21 | -1,57 | 0,7-(-0,1) |
| | ϵ | | 29900 | 21000 | 37000 | | | | | | | |
| J | λ | | 437 | 461 | 509 | 22880 | 19650 | -3230 | $9,10 \cdot 10^{-1}$ (13% H ₂ O) | 0,04 | -1,74 | 0,4-(-0,2) |
| | ϵ | | 30600 | 21200 | 36500 | | | | | | | |
| NO ₂ | λ | | 441 | 466 | 517 | 22680 | 19340 | -3340 | $4,15 \cdot 10^{-1}$ (8% H ₂ O) | 0,38 | -1,40 | 0,8-0,0 |
| | ϵ | | 28700 | 22900 | 45100 | | | | | | | |

Tabelle 8. *Relative Basizität der meta-substituierten Phenyl-azo-azulene. Maxima der Bande II der konjugaten Basen und Säuren*

X = Substituent, Wellenlängen λ in $m\mu$, Wellenzahlen $\tilde{\nu}$ in cm^{-1} .
 $\Delta\tilde{\nu} = \tilde{\nu}_{\max}(\text{konj. Säure}) - \tilde{\nu}_{\max}(\text{Base})$

| m-X | | λ_{\max} und ϵ Base | isobest. Punkt | λ_{\max} und ϵ konj. Säure | $\tilde{\nu}_{\max}$ Base | $\tilde{\nu}_{\max}$ konj. Säure |
|-----------------|-------------------------|---|-------------------|--|------------------------------|-------------------------------------|
| OH | λ ϵ | 424 29300 | 458 17200 | 531 37300 | 23580 | 18830 |
| H | λ ϵ | 422 29400 | 457 17400 | 522 38200 | 23700 | 19160 |
| Cl | λ ϵ | 429 31300 | 459 21200 | 517 42300 | 23310 | 19340 |
| NO ₂ | λ ϵ | 437 29500 | 462 23800 | 510 42400 | 22880 | 19600 |

| m-X | $\Delta\tilde{\nu}$ | $C_{1/2}=[HCl]_{1/2}$ | $pC_{1/2}^{13)}$ | $\Delta pC_{1/2}$ | Umschlags- bereich | $\sigma^{11)}$ |
|-----------------|---------------------|-----------------------|------------------|-------------------|-----------------------|----------------|
| OH | -4750 | $9,91 \cdot 10^{-3}$ | 2,00 | +0,22 | 2,6-1,4 | -0,130 |
| H | -4540 | $1,65 \cdot 10^{-2}$ | 1,78 | 0,00 | 2,4-1,2 | 0,000 |
| Cl | -3970 | $4,75 \cdot 10^{-2}$ | 1,32 | -0,46 | 1,9-0,7 | +0,373 |
| NO ₂ | -3280 | $1,10 \cdot 10^{-1}$ | 0,96 | -0,82 | 1,6-0,4 | +0,710 |

Wie zu erwarten, zeigen die $pC_{1/2}$ -Werte der Verbindungen VIII(p-X) und VIII(m-X), mit Ausnahme von VIII(p-NO₂), die übliche enge Korrelation mit den HAMMETT'schen σ -Werten. Die in der Fig. 5 dargestellte Regression der Grössen $\Delta pC_{1/2}$ auf σ_{para} und σ_{meta} lautet:

$$\Delta pC_{1/2} = -0,043 - 1,072 \sigma,$$

worin die Konstante $-1,061$ den ρ -Wert¹⁰⁾ für die Säure-Basen-Relation (a) im Medium Feinsprit/Salzsäure bedeutet. Die Streuung um die Regression beträgt 0,0036, entsprechend einer Standard-Abweichung von $\pm 0,060$. Die Tatsache, dass sich alle in Fig. 5 vereinigten Daten mittels eines einzigen ρ -Wertes darstellen lassen, deutet darauf hin, dass das Proton in den konjugaten Säuren IX(p-X) und IX(m-X) stets die gleiche Stelle einnimmt¹³⁾. Dabei soll vorderhand angenommen werden, dass es an das einsame Elektronenpaar des dem Phenyl-Rest benachbarten Stickstoff gebunden ist.

¹³⁾ Vgl. hingegen: H. H. JAFFÉ & R. W. GARDNER, J. Amer. chem. Soc. **80**, 319 (1958).

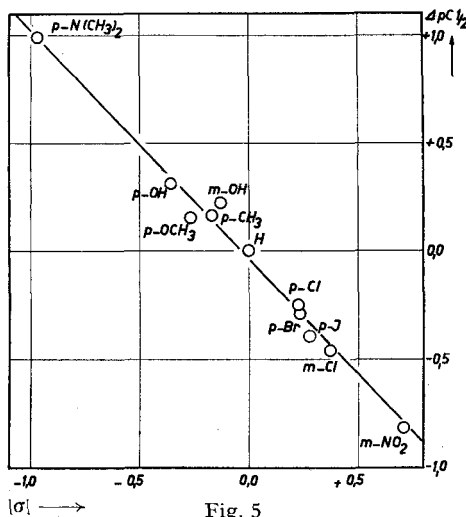
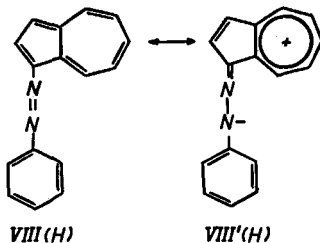


Fig. 5

$\Delta pC_{1/2}$ -Werte der *para*- und *meta*-substituierten Phenyl-azo-azulene in Abhängigkeit von den HAMMETT'schen σ -Werten. (Vgl. Tab. 6 und 8.) Der Radius der gezeichneten Kreise entspricht dem Messfehler von $\pm 0,03$ pC-Einheiten

Abgesehen von den LCAO-MO-Berechnungen, die im Teil IV zusammengefasst sind, lässt sich diese Bevorzugung des zum Phenyl-Kern α -ständigen Stickstoffs durch den Beitrag von mesomeren Grenzstrukturen des folgenden Typus zwar nicht erklären, wohl aber symbolisieren:

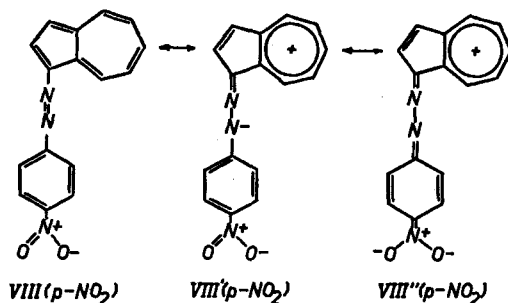


Das abweichende Verhalten der *para*-Nitro-Verbindung VIII(p-NO₂) könnte dann dadurch rationalisiert werden, dass in dieser Verbindung Grenzstrukturen vom Typus VIII'' (p-NO₂) ein grösseres Gewicht erhalten als VIII' (p-NO₂), wodurch die Elektronendichte an dem zum Phenyl-Kern α -ständigen Stickstoffatom stark abnimmt und wahrscheinlich geringer wird als am β -ständigen. Dies könnte eine Anlagerung des eintretenden Protons am dem Azulene-Kern benachbarten Stickstoff und damit einen verschiedenen ρ -Wert bedingen.

Wie in den meisten bekannten Beispielen¹⁴⁾, zeigen auch in unserem Falle die *ortho*-substituierten Verbindungen ein von den *para*-substituierten abweichendes Verhalten, das auf sterische Einflüsse zurückgeführt werden kann.

¹⁴⁾ Siehe z. B. R. W. TAFT JR., Separation of Polar, Steric and Resonance Effects in Reactivity, in: Steric Effects in Organic Chemistry (M. S. NEWMAN, editor), New York/London 1956.

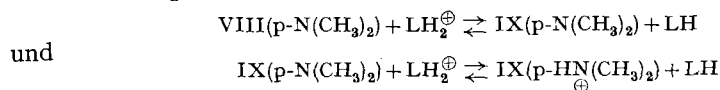
So verliert sich z. B. die Korrelation der Verschiebungen $\Delta\tilde{\nu}$ mit den σ -Werten, falls man annimmt, dass die hypothetischen σ_{ortho} -Werte mit jenen von σ_{para} identisch sind. Hingegen bleibt die Korrelation zwischen den diesen Verbindungen zukommenden $\Delta pC_{1/2}$ -Werten mit den entsprechenden Verschiebungen $\Delta\tilde{\nu}$ erhalten.



Ausserdem zeichnen sich die ortho-substituierten Phenyl-azo-azulene durch speziell niedrige $pC_{1/2}$ -Werte aus, die im Falle von VIII(o-Halogen) und VIII(o-NO₂) kleiner als 0,5 sind und bereits in einen Bereich zu liegen kommen, in dem die pC-Skala als nicht mehr linear zur Protonenaktivität zu betrachten ist. Bei der Messung der Basizität wirkt sich der nicht-lineare Zusammenhang zwischen der Protonenaktivität und den pC-Werten dahingehend aus, dass 1. die Umschlagsbereiche mit abnehmenden pC-Werten enger werden und 2. die $pC_{1/2}$ -Werte vom Wassergehalt des Lösungsmittel-Systems abhängig sind. In der Tab. 8 ist für die vier ortho-substituierten Verbindungen mit $pC_{1/2} < 0,5$ unter dem entsprechenden Wert von $C_{1/2} = [HCl]_{1/2}$ jeweils der Wassergehalt der Lösung in Vol.-Proz. angegeben, bei dem die Salzsäure-Konzentration gemessen wurde.

Die Verbindung VIII(p-N(CH₃)₂) weist, entsprechend dem folgenden Schema, eine Protonisierung in zwei Stufen auf, erstens zur konjugaten Säure IX(p-N(CH₃)₂) und anschliessend zum doppelt positiv geladenen Teilchen IX(p-HN(CH₃)₂) auf.

Die Gleichgewichte:



liegen genügend weit auseinander, um eine bequeme Messung ihrer individuellen $pC_{1/2}$ -Werte zu ermöglichen. In Fig. 6a ist die stark bathochrome Verschiebung der Bande II, die bei der Protonisierung der Azo-Gruppe (erste Stufe, $pC_{1/2} = 2,77$) auftritt, abgebildet, in Fig. 6b die hypsochrome Verschiebung, die daraufhin bei der Anlagerung eines weiteren Protons an die Dimethylamino-Gruppe (zweite Stufe, $pC_{1/2} = 0,72$) stattfindet. Beide Kurvenscharen besitzen je einen deutlichen isobestischen Punkt. In Fig. 6c ist die Bande II für die drei Teilchen VIII(p-N(CH₃)₂), IX(p-N(CH₃)₂) bei $pC = -\log [HCl] = 1,75$ und IX(HN(CH₃)₂) dargestellt.

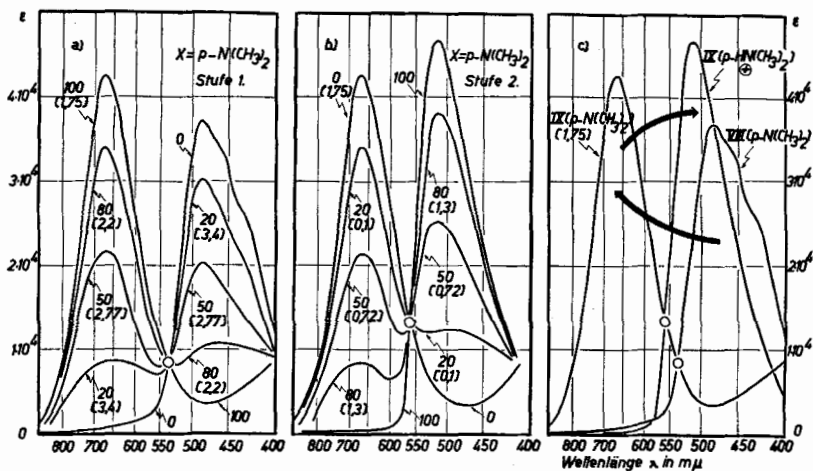


Fig. 6

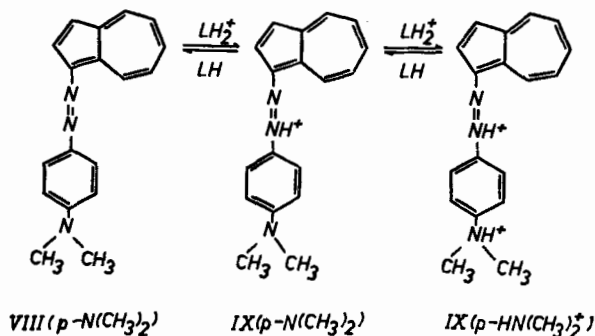
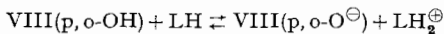
- a) Bande II der Gleichgewichts-Gemische zwischen *N,N*-Dimethyl-*p*-amino-phenyl-azobenzol VIII ($p\text{-N}(\text{CH}_3)_2$) und seiner konjugaten Säure IX ($p\text{-N}(\text{CH}_3)_2$). (Erste Stufe)
- b) Bande II der Gleichgewichts-Gemische zwischen IX ($p\text{-N}(\text{CH}_3)_2$) als Base und ihrer konjugaten Säure IX ($p\text{-HN}(\text{CH}_3)_2$). (Zweite Stufe)
- c) Bande II der drei Teilchen VIII ($p\text{-N}(\text{CH}_3)_2$), IX ($p\text{-N}(\text{CH}_3)_2$) und IX ($p\text{-HN}(\text{CH}_3)_2$)

Die Zahlen 0, 20, 50, 80 und 100 beziehen sich auf den prozentualen Anteil [IX ($p\text{-N}(\text{CH}_3)_2$)] in a) bzw. [IX ($p\text{-HN}(\text{CH}_3)_2$)] in b) an der Gesamtkonzentration [VIII ($p\text{-N}(\text{CH}_3)_2$)] + [IX ($p\text{-N}(\text{CH}_3)_2$)] in a) bzw. [IX ($p\text{-N}(\text{CH}_3)_2$)] + [IX ($p\text{-HN}(\text{CH}_3)_2$)] in b). Die entsprechenden *pC*-Werte sind in Klammern angegeben

Dass bei der ersten Stufe die Azo- und nicht die Dimethylamino-Gruppe das Proton anlagert, geht, wie im Teil V diskutiert werden soll, aus den spektroskopischen Daten der am Gleichgewicht beteiligten Partner hervor.

Die beiden Verbindungen VIII(*p*-OH) und VIII(*o*-OH) zeigen phenolische Eigenschaften, während sie für VIII(*m*-OH) in jenem alkalischen Bereich, in dem diese Verbindung noch stabil ist, nicht beobachtet werden konnten.

Im Gleichgewicht:



wird die Abgabe des Protons durch die beiden Hydroxy-Verbindungen von einer bathochromen Verschiebung der Bande II begleitet, wobei die Effekte jedoch geringer sind als im Falle der Protonisierung der Azo-Gruppen.

Die Bande II der zu VIII(p-OH) und VIII(o-OH) konjugaten Basen VIII(p-O⁻) und VIII(o-O⁻) ist zusammen mit der gleichen Bande der neutralen Verbindungen und ihrer konjugaten Säuren IX(p-OH) und IX(o-OH) in Fig. 7 angegeben. Die betreffenden Daten sind in der Tab. 9 zusammengestellt. Die Bestimmung der Grössen pC_{1/2}(B) wurde, wie im experimentellen Teil vermerkt, analog zu pC_{1/2} durchgeführt.

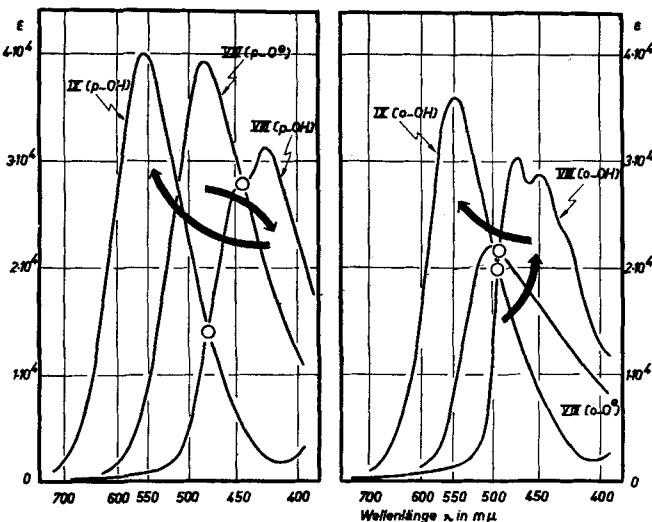


Fig. 7

Bande II der para- und ortho-Hydroxy-phenyl-azo-azulene VIII(p-OH) und VIII(o-OH), ihrer konjugaten Basen VIII(p-O⁻) und VIII(o-O⁻) sowie ihrer konjugaten Säuren IX(p-OH) und IX(o-OH)

Tabelle 9. Relative Azidität der para- und ortho-Hydroxy-phenyl-azo-azulene. Maxima der Bande II der konjugaten Säuren und Basen

Wellenlängen λ in m μ , Wellenzahlen $\tilde{\nu}$ in cm⁻¹. Die kursiv gedruckten λ -Werte beziehen sich auf die Bandenschwerpunkte und wurden für die Berechnung von $\tilde{\nu}_{\max}$ verwendet.
 $\Delta\tilde{\nu} = \tilde{\nu}_{\max}(\text{konj. Base}) - \tilde{\nu}_{\max}(\text{Säure})$

| X | λ_{\max} und ϵ Säure | | | isobest. Pkt. | λ_{\max} und ϵ konj. Base | | $\tilde{\nu}_{\max}$ Säure |
|------|--|---------------------|--------------------------------------|-----------------------|---|-----|-------------------------------|
| | λ | ϵ | λ | | ϵ | | |
| p-OH | λ | 426 | 436 | 451 | 446 | 486 | 22940 |
| | ϵ | 31300 | 27600 | 27800 | 39200 | | |
| o-OH | λ | 451 | 463 | 474 | 487 | 505 | 21600 |
| | ϵ | 28800 | 30300 | 21600 | 22200 | | |
| X | $\tilde{\nu}_{\max}$ konj. Base | $\Delta\tilde{\nu}$ | $C_{1/2} =$ [NaOH] _{1/2} | pC _{1/2} (B) | Umschlags- bereich pC (B) | | |
| p-OH | 20580 | -2360 | 2,31 · 10 ⁻⁴ | 3,64 | 4,2-3,2 | | |
| o-OH | 19800 | -1800 | 1,66 · 10 ⁻³ | 2,78 | 3,4-2,2 | | |

4. Experimenteller Teil¹⁵⁾

Darstellung der Verbindungen. Im Prinzip wurden sämtliche in der vorliegenden Arbeit beschriebenen Verbindungen in enger Anlehnung an die experimentellen Angaben des Teiles I dargestellt.

Mit Ausnahme der Hydroxy- und Dimethylamino-Derivate VIII(p-OH), VIII(o-OH), VIII(m-OH) und VIII(p-N(CH₃)₂) führte die Kupplung durchweg in guter Ausbeute zu den gewünschten Azo-Verbindungen (60 bis 80% an Reinprodukt). Die Reinigung ihrer Rohprodukte konnte in Anbetracht der guten Kristallisationsfähigkeit leicht durch Umkristallisation aus hochsiedendem Petroläther (eventuell unter vorheriger Zugabe von Äther) oder aus Feinsprit vollzogen werden.

Bei der Darstellung von VIII(p-OH), VIII(o-OH), VIII(m-OH) und VIII(p-N(CH₃)₂) entstehen beträchtliche Mengen an hochschmelzenden und schwerlöslichen Nebenprodukten, die eine chromatographische Fraktionierung des Reaktionsgemisches erfordern. An einer Säule von Aluminiumoxyd der Aktivität I (standardisiert nach BROCKMANN) lassen sich die gewünschten Produkte mit Benzol bzw. Äther eluieren, während nicht umgesetztes Azulen bereits in der Petroläther-Fraktion anfällt und die Nebenprodukte auf der Säule verbleiben.

Anschließend an eine zweimalige chromatographische Reinigung wurden die vier erwähnten Verbindungen umkristallisiert. Die Ausbeuten an Reinprodukt betragen bei den Hydroxy-Derivaten 20 bis 30%, bei VIII(p-N(CH₃)₂) nur 5%.

Die meistens über 100° schmelzenden Verbindungen wurden zur Analyse sublimiert (ca. 10 bis 20° unterhalb des Smp., 0,02 Torr) oder andernfalls bei 0,02 Torr und Zimmertemperatur getrocknet. Die Analysenresultate finden sich in der Tab. 10.

Tabelle 10. *Resultate der Mikroanalysen von substituierten Phenyl-azo-azulenen*¹⁵⁾
Formel: C₁₆H₁₁N₂X

| X | Smp. °C | Mikroanalysen (Werte in Proz.) | | | | | | | |
|------------------------------------|------------|--------------------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|--------------------|--------------------|
| | | C _{ber} | C _{gef} | H _{ber} | H _{gef} | N _{ber} | N _{gef} | Hal _{ber} | Hal _{gef} |
| p-N(CH ₃) ₂ | 125 | 78,51 | 78,27 | 6,22 | 6,23 | 15,26 | 15,21 | — | — |
| p-OH | 221 | 77,40 | 77,38 | 4,87 | 4,90 | 11,28 | 11,34 | — | — |
| p-OCH ₃ | 96 | 77,84 | 78,03 | 5,38 | 5,38 | 10,68 | 10,78 | — | — |
| p-CH ₃ | 94 | 82,90 | 82,74 | 5,73 | 5,81 | 11,37 | 11,33 | — | — |
| p-Cl | 129 | 72,04 | 72,06 | 4,16 | 4,19 | 10,49 | 10,44 | 13,30 | 13,35 |
| p-Br | 116 | 61,75 | 61,60 | 3,56 | 3,72 | 9,00 | 9,01 | 25,68 | 25,88 |
| p-J | 145 | 53,65 | 53,64 | 3,10 | 3,21 | 7,82 | 7,73 | 35,43 | 35,14 |
| p-NO ₂ | 204 | 69,30 | 69,13 | 4,00 | 4,06 | 15,16 | 14,90 | — | — |
| o-OH | 135 | 77,40 | 77,34 | 4,87 | 4,85 | 11,28 | 11,24 | — | — |
| o-OCH ₃ | 122 | 77,84 | 77,82 | 5,38 | 5,41 | 10,68 | 10,62 | — | — |
| o-CH ₃ | 80 | 82,90 | 82,79 | 5,73 | 5,77 | 11,37 | 11,28 | — | — |
| o-Cl | 106 | 72,04 | 72,09 | 4,16 | 4,08 | 10,49 | 10,34 | 13,30 | 13,32 |
| o-Br | 105 | 61,75 | 61,71 | 3,56 | 3,60 | 9,00 | 8,94 | 25,68 | 25,91 |
| o-J | 108 | 53,65 | 53,42 | 3,10 | 3,09 | 7,82 | 7,80 | 35,43 | 35,55 |
| o-NO ₂ | 126 | 69,30 | 69,35 | 4,00 | 4,10 | 15,16 | 15,36 | — | — |
| m-OH | 156 | 77,40 | 77,36 | 4,87 | 4,80 | 11,28 | 10,98 | — | — |
| m-Cl | 105 | 72,04 | 72,25 | 4,16 | 4,14 | 10,49 | 10,51 | 13,30 | 13,50 |
| m-NO ₂ | 183 | 69,30 | 69,37 | 4,00 | 3,94 | 15,16 | 15,20 | — | — |

¹⁵⁾ Alle Smp. sind korrigiert. Die Analysen wurden in unserer mikroanalytischen Abteilung (Leitung W. MANSER) ausgeführt.

Aufnahme der Absorptions-Spektren und Basizitätsmessungen. Experimentelle Einzelheiten identisch wie für den Teil I.

Die Titration der Hydroxy-Derivate VIII(p-OH) und VIII(o-OH) mit verdünnter Lauge wurde genau analog den Messungen der $pC_{1/2}$ -Werte in saurer Lösung vorgenommen, wobei man 0,1-n., 0,01-n. und 0,001-n. wässrige NaOH als Titrationsflüssigkeit verwendete.

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

SUMMARY

The preparation of substituted phenyl-azo-azulenes is described. The absorption spectra and the basicity of these compounds have been recorded.

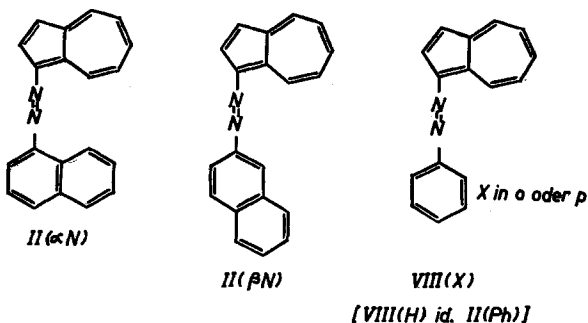
Organisch-chemisches Laboratorium
der Eidg. Technischen Hochschule, Zürich

164. Elektronenstruktur und physikalisch-chemische Eigenschaften von Azo-Verbindungen Teil III¹⁾: Dipolmomente substituierter Phenyl-azo-azulene

von F. Gerson, T. Gäumann und E. Heilbronner

(27. VI. 58)

Um die spektroskopischen und basischen Eigenschaften der in Teil I²⁾ und II¹⁾ beschriebenen Azo-Verbindungen deuten zu können, schien es zunächst angebracht, gewisse Annahmen über die Geometrie der genannten Verbindungen zu verifizieren. Zu diesem Zwecke wurden die Dipolmomente des α -Naphthyl-azo-azulens [II(α N)]³⁾, des β -Naphthyl-azo-azulens [II(β N)], des Phenyl-azo-azulens [II(Ph) id. VIII(H)] sowie einer Reihe para- oder ortho-substituierter Derivate von VIII(H) bestimmt.



¹⁾ Teil II: F. GERSON, J. SCHULZE & E. HEILBRONNER, *Helv.* **41**, 1463 (1958).

²⁾ F. GERSON & E. HEILBRONNER, *Helv.* **41**, 1444 (1958).

³⁾ Die Numerierung der einzelnen Verbindungen schliesst sich jener der Teile I und II an.