

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).

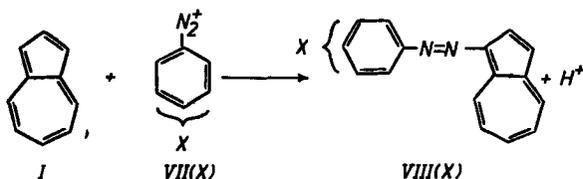
⁵⁾ Vgl. auch: A. G. ANDERSON JR., J. A. NELSON & J. J. TAZUMA, *J. Amer. chem. Soc.* **75**, 4980 (1953).

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.

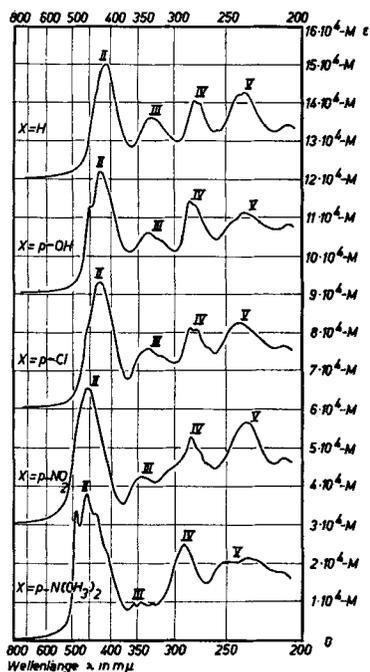


Fig. 1

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

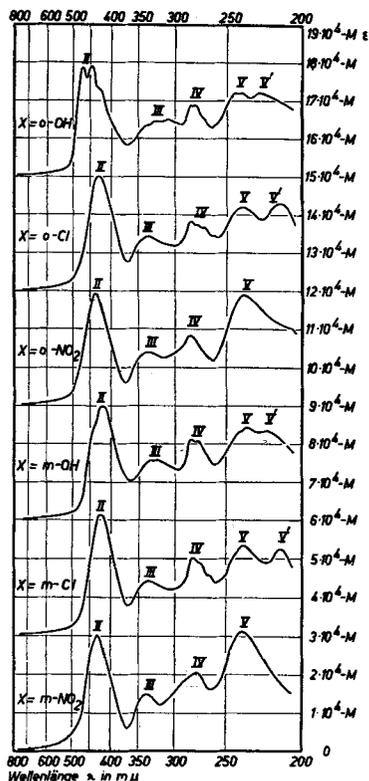


Fig. 2

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).

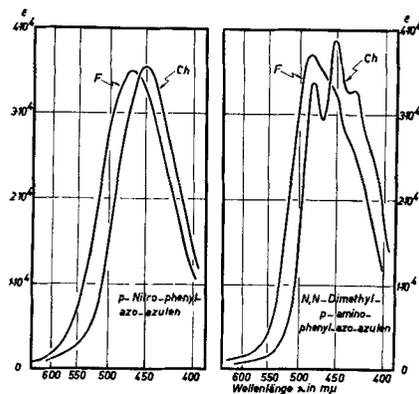


Fig. 3

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-azulenen 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} 23300	221 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.

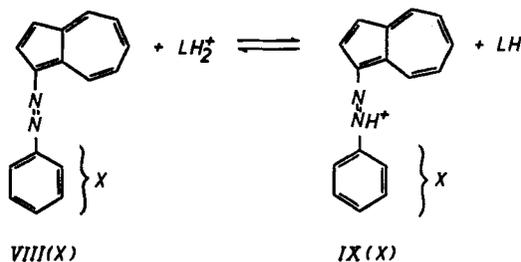
¹¹⁾ Die in den Tab. 6 und 8 angegebenen HAMMETT'schen σ_{para} - und σ_{meta} -Werte finden sich in der folgenden Arbeit: H. H. JAFFÉ, Chem. Reviews **53**, 191 (1953). Mit Ausnahme von $\sigma_{\text{p-N(CH}_3)_2}$ und $\sigma_{\text{m-OH}}$ sind diese Grössen die allgemein verwendeten Mittelwerte. 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.

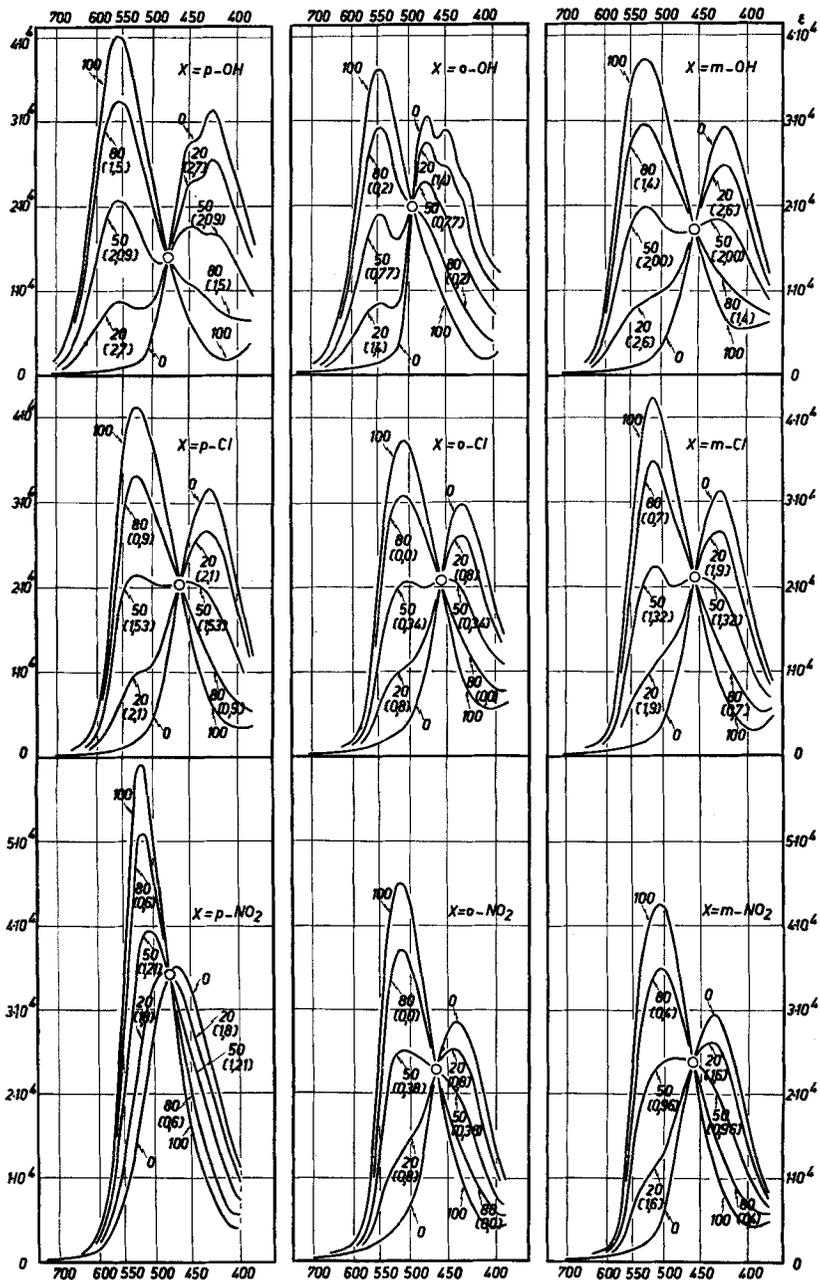


Fig. 4

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 pC-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 ν_{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 I 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	19800	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 Elektronen-paar des dem Phenyl-Rest benachbarten Stickstoff gebunden ist.

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

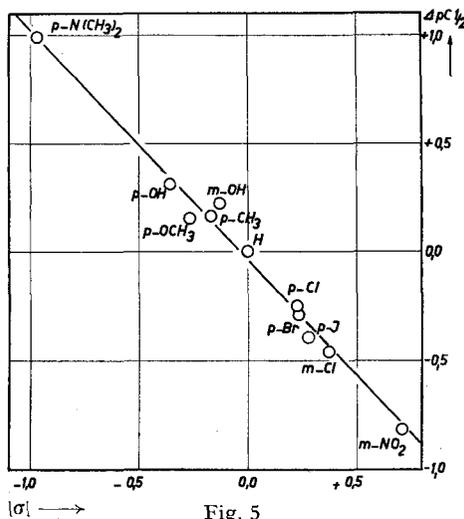
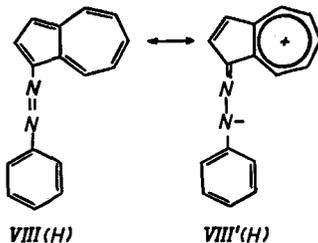


Fig. 5

$\Delta\rho C_{1/2}$ -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 $\pm 0,03$ ρC -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:

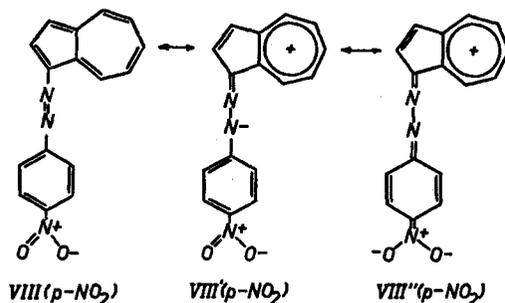


Das abweichende Verhalten der *para*-Nitro-Verbindung VIII(*p*-NO₂) könnte dann dadurch rationalisiert werden, dass in dieser Verbindung Grenzstrukturen vom Typus VIII'' (*p*-NO₂) ein grösseres Gewicht erhalten als VIII' (*p*-NO₂), wodurch die Elektronendichte an dem zum Phenyl-Kern α -ständigen Stickstoffatom 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.

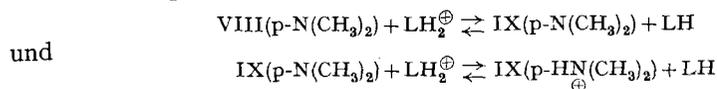
So verliert sich z. B. die Korrelation der Verschiebungen $\Delta\tilde{\nu}$ mit den σ -Werten, falls man annimmt, dass die hypothetischen σ_{ortho} -Werte mit jenen von σ_{para} identisch sind. Hingegen bleibt die Korrelation zwischen den diesen Verbindungen zukommenden $\Delta pC_{1/2}$ -Werten mit 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 $C_{1/2} = [\text{HCl}]_{1/2}$ 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 $pC = -\log [\text{HCl}] = 1,75$ und IX(HN(CH₃)₂) dargestellt.

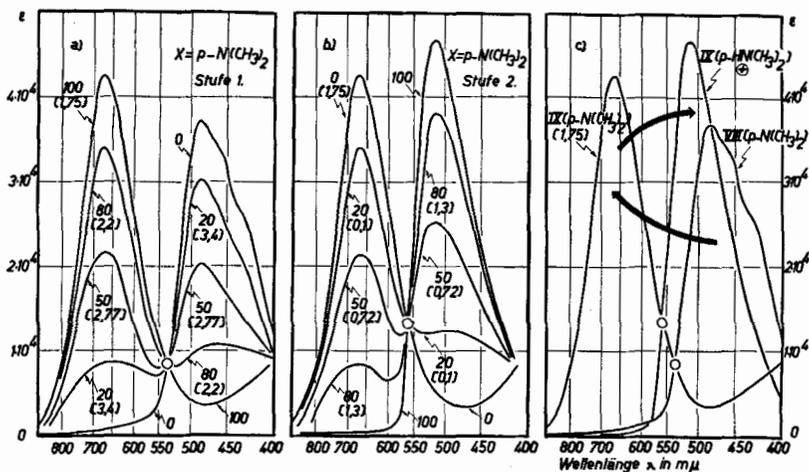


Fig. 6

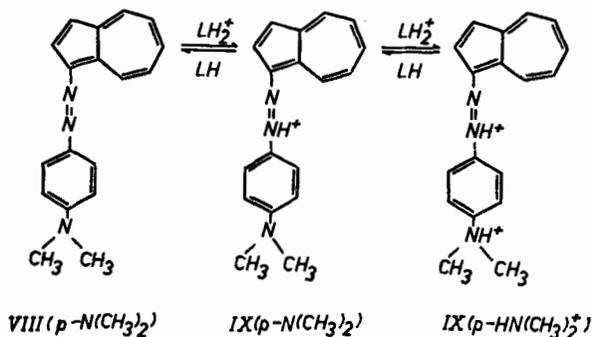
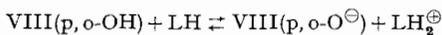
- a) Bande II der Gleichgewichts-Gemische zwischen *N,N*-Dimethyl-*p*-amino-phenyl-azobenzol VIII ($p\text{-N}(\text{CH}_3)_2$) und seiner konjugaten Säure IX ($p\text{-N}(\text{CH}_3)_2$). (Erste Stufe)
- b) Bande II der Gleichgewichts-Gemische zwischen IX ($p\text{-N}(\text{CH}_3)_2$) als Base und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

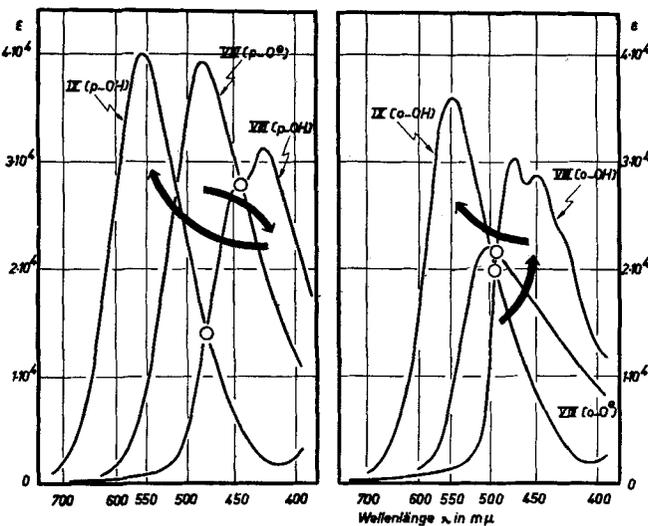


Fig. 7

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 $m\mu$, 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.
 $\Delta\tilde{\nu} = \tilde{\nu}_{max}(\text{konj. Base}) - \tilde{\nu}_{max}(\text{Säure})$

X	λ_{max} und ϵ Säure			isobest. Pkt.	λ_{max} und ϵ konj. Base		$\tilde{\nu}_{max}$ Säure
	λ	ϵ	λ		ϵ		
p-OH	<i>426</i>	31300	436	446	486	39200	22940
	451	27600	474	27800	505	22200	
o-OH	<i>451</i>	28800	463	487	505	22200	21600
	474	30300	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	$2,31 \cdot 10^{-4}$	3,64	4,2-3,2		
o-OH	19800	-1800	$1,66 \cdot 10^{-3}$	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-azulenen¹⁵⁾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.

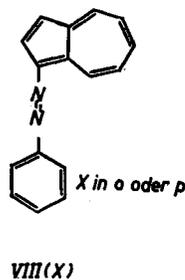
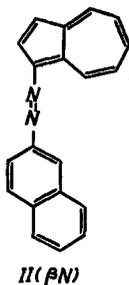
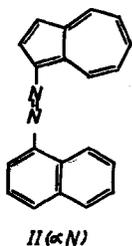
Organisch-chemisches Laboratorium
der Eidg. Technischen Hochschule, Zürich

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.



[VIII(H) id. II(Ph)]

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.