

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.

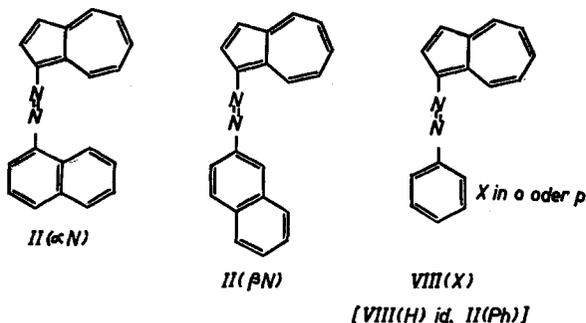
Organisch-chemisches Laboratorium
der Eidg. Technischen Hochschule, Zürich

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.

1. Ausführung und Resultate der Messungen

Die Berechnung der Dipolmomente erfolgte mittels der Formel (1):

$$\mu = \frac{3}{2} \sqrt{\frac{k}{\pi N}} \sqrt{(P_{\infty} - R)T} = 0,01281 \sqrt{(P_{\infty} - R)T} \quad (1)$$

μ = Dipolmoment in Debye

k = BOLTZMANN'sche Konstante

N = LOSCHMIDT'sche Zahl

P_{∞} = Auf unendliche Verdünnung extrapolierte Molpolarisation. Dimension: $\text{cm}^3 \text{ Mol}^{-1}$

R = Molrefraktion für die Na-D-Linie. Dimension: $\text{cm}^3 \text{ Mol}^{-1}$

T = Absolute Temperatur

Die Molpolarisation P_{∞} wurde nach der Methode der verdünnten Lösungen unter Verwendung der HEDESTRAND'schen Extrapolationsformel⁴⁾ (2) bestimmt.

$$P_{\infty} = \frac{M}{d_0 (\epsilon_0 + 2)} \left[\frac{3 b_{\epsilon}}{\epsilon_0 + 2} + \frac{\epsilon_0 - 1}{d_0} (d_0 - b_d) \right] \quad (2)$$

M = Molgewicht der Verbindung

b = $d\epsilon/dw$ = Steigung der Geraden $\epsilon = \epsilon(w)$

b_d = dd/dw = Steigung der Geraden $d = d(w)$

w = Gewichtsbruch der gelösten Verbindung

ϵ = Dielektrizitätskonstante der Lösung

d = Dichte der Lösung

ϵ_0 = Dielektrizitätskonstante des reinen Lösungsmittels

d_0 = Dichte des reinen Lösungsmittels

Die für die Berechnung von P_{∞} entsprechend Formel (2) notwendigen Grössen ϵ_0 , d_0 , b_{ϵ} und b_d wurden durch Messung der Dielektrizitätskonstanten⁵⁾ und der Dichten des reinen Lösungsmittels sowie von sechs Lösungen variabler Konzentration (w) erhalten. Die Temperatur des Messgutes betrug $298,1^{\circ} \pm 0,1^{\circ} \text{ K}$.

Als Lösungsmittel konnte mit einer Ausnahme (p-Hydroxyphenyl-azo-azulen VIII(p-OH)) Benzol verwendet werden. Die Konzentration der sechs zu einer Messreihe gehörenden Lösungen verhielten sich ungefähr wie 1:2:4:6:8:10, wobei der Gewichtsbruch w_{max} (siehe Tab. 2) der konzentriertesten Lösung ca. 0,01 betrug. Nur im Falle des in Benzol schwer löslichen p-Nitrophenyl-azo-azulens VIII(p-NO₂) musste eine wesentlich kleinere maximale Konzentration w_{max} zur Anwendung gelangen, was jedoch in Anbetracht des hohen Dipolmomentes dieser Verbindung die Genauigkeit des Resultates nicht beeinträchtigt.

Da VIII(p-OH) in Benzol praktisch unlöslich ist, wurde Dioxan als Lösungsmittel verwendet. Um das so erhaltene Dipolmoment von VIII(p-OH) mit den in Benzol bestimmten Werten der übrigen Verbindungen vergleichen zu können, wurde das Moment des ortho-Isomeren VIII(o-OH) sowohl in Benzol als auch in Dioxan gemessen.

Die Dipolmomente von Phenyl-, α -Naphtyl- und β -Naphtyl-azo-azulen sowie von p-Nitrophenyl- und p-Chlorphenyl-azo-azulen wurden je zweimal in zwei unabhängigen Messreihen bestimmt. Die sich daraus ergebende mittlere Standard-Abweichung der in Tab. 2 vereinigten Momente μ beträgt $\pm 0,03 \text{ D}$.

Infolge der starken Absorption im sichtbaren Spektralbereich konnte die Molrefraktion R der hier untersuchten Verbindungen nicht durch Messung des Brechungsindex ermittelt werden. Aus diesem Grunde wurde R additiv aus den bekannten Molrefraktionen einzelner Teilsysteme der Molekeln nach der Formel (3) berechnet und der Elektronen-Polarisation P_E gleichgesetzt.

$$P_E = R = R(\text{Azo-Gruppe}) + R(\text{Azulen}) + R(\text{Rest}) - 2R(\text{H}). \quad (3)$$

(Rest = Benzol, Naphtalin, monosubst. Benzol)

⁴⁾ G. HEDESTRAND, Z. physikal. Chem. **B 2**, 428 (1929).

⁵⁾ Für Beschreibung von Apparatur und Methode siehe: Hs. H. GÜNTARD & T. GÄUMANN, Helv. **33**, 1985 (1950); **34**, 39 (1951).

Die Grösse $R(\text{Azo-Gruppe})$ ergibt sich entsprechend Relation (4):

$$R(\text{Azo-Gruppe}) = R(\text{Azobenzol}) - 2R(\text{Benzol}) + 2R(\text{H}). \quad (4)$$

Die verwendeten R -Werte der Teilsysteme (in cm^3) sind in der Tab. 1 angegeben.

Tabelle 1. Molrefraktionen $R = P_E$ der Teilsysteme

Verbindung	R $\text{cm}^3/\text{Mol.}$	Zit.	Verbindung	R $\text{cm}^3/\text{Mol.}$	Zit.
Azobenzol . . .	62,2	⁶⁾	Jodbenzol . . .	39,2	¹⁰⁾
Benzol	25,1	⁷⁾⁸⁾	Nitrobenzol . .	32,0	⁷⁾
Azulen	41,8	⁹⁾	Phenol	28,0	¹¹⁾
Naphtalin . . .	41,8	⁹⁾	Toluol	29,8	⁸⁾
Chlorbenzol . .	31,0	⁷⁾¹⁰⁾	Anisol	32,4	¹¹⁾
Brombenzol . .	34,0	¹⁰⁾			

Die Atompolarisation wurde nicht berücksichtigt, das heisst es wurde $P_A = \text{Null}$ gesetzt.

Die Tab. 2 gibt über die erhaltenen Resultate Auskunft. Nicht aufgeführt wurden die Dielektrizitätskonstanten und die Dichten der reinen Lösungsmittel, die folgende Werte aufweisen:

$$\begin{aligned} \text{Benzol } \epsilon_0 &= 2,2758 \pm 0,0025 \\ \text{Dioxan } \epsilon_0 &= 2,2247 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} d_0 &= 0,8722 \pm 0,0012 \text{ g cm}^{-3} \\ d_0 &= 1,0278 \text{ g cm}^{-3} \end{aligned}$$

2. Diskussion der Resultate

Einleitend sei darauf hingewiesen, dass in der Reihe der unsubstituierten Aryl-azo-azulene II(Ph) und II(β N) das gleiche Dipolmoment besitzen, während das Moment von II(α N) zwar nur wenig, aber signifikant grösser ist. Dies steht im Einklang sowohl mit den anderen relativen Eigenschaften dieser drei Verbindungen (Absorptions-Spektren, Basizität) als auch mit der theoretischen Erwartung. So weisen die LCAO-MO-Modelle der Aryl-Reste die folgenden freien Valenzen F_r auf, die in erster Näherung als ein Mass für den Umfang der Konjugation zwischen Aryl-Rest und der Azo-azulene-Gruppe dienen können: Phenyl $F_r = 0,398$, β -Naphtyl $F_r = 0,404$, α -Naphtyl $F_r = 0,452^{12}$.

Um aus den gemessenen Dipolmomenten der para- oder ortho-substituierten Phenyl-azo-azulene VIII(X) Rückschlüsse auf deren Geometrie ziehen zu können, ist es notwendig, die folgenden Annahmen zu treffen.

⁶⁾ G. S. HARTLEY & R. J. W. LE FÈVRE, J. chem. Soc. **1939**, 531.

⁷⁾ L. G. GROVES & S. SUDGEN, J. chem. Soc. **1934**, 1094.

⁸⁾ K. B. MC ALPINE & C. P. SMYTH, J. Amer. chem. Soc. **55**, 453 (1933).

⁹⁾ O. FUCHS & K. L. WOLF, Hand- und Jahrbuch der chem. Phys. **6**, I 262, Leipzig 1935, zitiert nach: LANDOLT-BÖRNSTEIN, Zahlenwerte und Funktionen, 6. Aufl., Band I, Teil 3, Seite 515 ($R(\text{Azulen}) = R(\text{Naphtalin})$).

¹⁰⁾ E. C. HURDIS & C. P. SMYTH, J. Amer. chem. Soc. **64**, 2212 (1942).

¹¹⁾ L. G. GROVES & S. SUDGEN, J. chem. Soc. **1937**, 1782.

¹²⁾ Dictionnaire des Grandeurs Théoriques Descriptives des Molécules (selon la Mécanique Ondulatoire), Fasc. II (C. A. COULSON & R. DAUDEL, Editeurs), Paris.

Tabelle 2. Dipolmomente der α - und β -Naphthyl-azo-azulene sowie des Phenyl-azo-azulens und seiner *para*- oder *ortho*-substituierten Derivate

Ph = Phenyl, B = Benzol, Do = Dioxan

Aryl-Rest des Azo-azulens	Symbol der Verbindung	LÖ- sungs- mittel	w_{\max}	b_ϵ	b_d	P_∞	R	μ
			10^2		g/cm^3	cm^3/Mol	cm^3/Mol	D
α -Naphthyl	II(αN)	B	1,1	3,640	0,2558	261,3	95,6	2,82
			1,0	3,512		254,0		
β -Naphthyl	II(βN)	B	1,1	3,197	0,2461	238,8	95,6	2,63
			1,1	3,141		235,5		
Phenyl	II(Ph) \equiv VIII(H)	B	0,9	3,039	0,2383	220,9	78,9	2,63
			1,1	2,987	0,2357	219,8		
p-Chlor-Ph	VIII(p-Cl)	B	0,9 1,0	7,071 6,987	0,2811	415,6 411,3	84,8	4,01
o-Chlor-Ph	VIII(o-Cl)	B	1,2	5,574	0,2850	342,9	84,8	3,55
p-Brom-Ph	VIII(p-Br)	B	1,2	5,920	0,3607	408,7	87,8	3,96
o-Brom-Ph	VIII(o-Br)	B	1,4	4,883	0,3587	348,5	87,8	3,57
p-Jod-Ph	VIII(p-J)	B	1,4	4,940	0,4008	399,5	93,0	3,87
o-Jod-Ph	VIII(o-J)	B	1,5	4,235	0,4001	352,2	93,0	3,56
p-Nitro-Ph	VIII(p-NO ₂)	B	0,27	20,890	0,2740	1150,3	85,8	7,20
			0,23	20,582		1140,4		
o-Nitro-Ph	VIII(o-NO ₂)	B	0,9	10,133	0,2915	591,4	85,8	4,97
p-Tolyl	VIII(p-CH ₃)	B	1,5	2,719	0,2132	190,5	83,6	2,29
o-Tolyl	VIII(o-CH ₃)	B	1,4	3,259	0,2193	215,0	83,6	2,54
p-Methoxy-Ph	VIII(p-OCH ₃)	B	1,5	2,581	0,2455	191,5	86,2	2,27
o-Methoxy-Ph	VIII(o-OCH ₃)	B	1,5	1,996	0,2537	162,3	86,2	1,93
p-Hydroxy-Ph	VII(p-OH)	Do	0,7	4,329	0,1877	233,0	81,8	2,72
o-Hydroxy-Ph	VIII(o-OH)	B	1,2	5,460	0,2629	314,4	81,8	3,38
		Do	1,0	6,690	0,1592	330,8		

Zunächst sei angenommen, dass sich die Gruppenmomente μ_x der Substituenten und das Moment μ_0 des unsubstituierten Phenyl-azo-azulens VIII(H) vektoriell, entsprechend Formel (5), zum Gesamtmoment μ addieren:

$$\vec{\mu} = \vec{\mu}_0 + \vec{\mu}_x. \quad (5)$$

Das Vorzeichen der Gruppenmomente sei so definiert, dass für positive Werte das negative Ende des Dipols in Richtung des Substituenten weist.

Des weiteren sei vorausgesetzt, dass, sterische Effekte ausgenommen, die Gruppenmomente eines Substituenten in *para*- und in *ortho*-Stellung gleich sein sollen. Eine solche Annahme lässt sich *a priori* dadurch rechtfertigen, dass

sowohl die Ladungsdichten q_r in den Stellungen ortho und para des Phenyl-Restes von VIII(H) als auch die freien Valenzen F_r in diesen Stellungen praktisch gleich gross sind. So betragen für ein LCAO-MO-Modell von VIII(H) diese Grössen: $q_{\text{para}} = 0,987$, $q_{\text{ortho}} = 0,988$, $F_{\text{para}} = 0,410$ und $F_{\text{ortho}} = 0,424^{13}$. Ausserdem darf angenommen werden, dass der rein elektrostatische Ortho-Effekt zwischen dem betreffenden Substituenten und der Azo-Gruppe kleiner als etwa 0,1 D ist¹⁴).

Insbesondere dürften alle diese Voraussetzungen auf den Chlor-Substituenten zutreffen. Sowohl aus den beobachteten spektroskopischen Daten der Verbindungen VIII(p-Cl) und VIII(o-Cl)¹⁵ als auch aus Modellbetrachtungen (siehe unten) kann auf die Abwesenheit eines sterisch bedingten Ortho-Effekts geschlossen werden. Deshalb lässt sich aus den beiden Momenten der genannten Verbindungen μ_{para} und μ_{ortho} die Lage des Partialmomentes μ_o relativ zum Skelett von VIII(H) berechnen.

In Fig. 1 ist das Vektordiagramm dargestellt, für das die folgenden drei Beziehungen gelten:

$$\cos \alpha_{\text{para}} = \frac{\mu_{x,\text{para}}^2 + \mu_o^2 - \mu_{\text{para}}^2}{2 \mu_o \mu_{x,\text{para}}} \quad (6a)$$

$$\cos \alpha_{\text{ortho}} = \frac{\mu_{x,\text{ortho}}^2 + \mu_o^2 - \mu_{\text{ortho}}^2}{2 \mu_o \mu_{x,\text{ortho}}} \quad (6b)$$

$$\alpha_{\text{para}} + \alpha_{\text{ortho}} = 240^\circ \quad (6c)$$

Gegeben sind: $\mu_o = 2,63$ D sowie μ_{para} und μ_{ortho} ($\mu_{\text{para}} = 4,01$ D, $\mu_{\text{ortho}} = 3,55$ D im Falle X = Cl). Gesucht sind: α_{para} , α_{ortho} sowie $\mu_{x,\text{para}} = \mu_{x,\text{ortho}}$ für X = Cl nach Voraussetzung.

Die Lösungen des Gleichungssystems 6a, 6b, 6c finden sich in der Tab. 3 angegeben, zusammen mit den Resultaten einer analogen Rechnung mit Brom und Jod als Substituent X.

Tabelle 3. Die Lage des Partialmomentes μ_o relativ zu den Bindungs-Richtungen der para- und ortho-Substituenten

X	μ_{para}	μ_{ortho}	$\cos \alpha_{\text{para}}$	$\cos \alpha_{\text{ortho}}$	α_{para}	α_{ortho}	μ_x
	D	D			Grad	Grad	
Cl	4,01	3,55	-0,678	-0,296	133	107	1,73
Br	3,96	3,57	-0,657	-0,328	131	109	1,70
J	3,87	3,56	-0,630	-0,361	129	111	1,63

¹³) F. GERSON & E. HEILBRONNER, unveröffentlichte Berechnungen.

¹⁴) Es ist eine Regel, dass ungleich gerichtete Dipole nur einen schwachen Ortho-Effekt zeigen. Die Differenz zwischen berechneten und gemessenen Werten beträgt beispielsweise für p-Chlortoluol 0,03 D, für o-Chloranilin -0,06 D. Bei gleichgerichteten Vektoren und voluminösen Substituenten kann der Ortho-Effekt grosse Werte annehmen, wie die Reihe o-Fluorchlorbenzol (0,26 D), o-Dichlorbenzol (0,47 D), o-Dibrombenzol (0,60 D) zeigt. Unsere Resultate scheinen einen solchen Gang mit der Grösse des Substituenten auszuschliessen.

¹⁵) Siehe Tab. 2 und 3 des Teils II¹).

Für die folgenden Betrachtungen wurde nun angenommen, dass die Lage des Dipolmomentes $\mu = 2,63$ D in VIII(H) durch die an Hand der Verbindungen VIII(p,o-Cl), d. h. X = Cl, gefundenen Parameter $\alpha_{\text{para}} = 133^\circ$ bzw. $\alpha_{\text{ortho}} = 107^\circ$ festgelegt ist und dass das Partialmoment μ_0 in allen anderen substituierten Verbindungen ebenfalls diese Lage und die gleiche absolute Grösse aufweist. Dies erlaubt die Berechnung unabhängiger Gruppenmomente für die para- und ortho-Stellungen (siehe Fig. 1), wie aus den Doppelgleichungen (7a) und (7b) hervorgeht:

$$\frac{\sin \alpha_{\text{para}}}{\mu_{\text{para}}} = \frac{\sin \beta_{\text{para}}}{\mu_{\text{x, para}}} = \frac{\sin (\alpha_{\text{para}} + \beta_{\text{para}})}{\mu_0} \quad (7a)$$

$$\frac{\sin \alpha_{\text{ortho}}}{\mu_{\text{ortho}}} = \frac{\sin \beta_{\text{ortho}}}{\mu_{\text{x, ortho}}} = \frac{\sin (\alpha_{\text{ortho}} + \beta_{\text{ortho}})}{\mu_0} \quad (7b)$$

Gegeben sind: (7a): $\alpha_{\text{para}} = 133^\circ$ (47° für X = p-CH₃) sowie $\mu_0 = 2,63$ D und μ_{para} ; (7b): $\alpha_{\text{ortho}} = 107^\circ$ (73° für X = o-CH₃) sowie $\mu_0 = 2,63$ D und μ_{ortho} .

Gesucht sind: (7a): β_{para} und $\mu_{\text{x, para}}$; (7b): β_{ortho} und $\mu_{\text{x, ortho}}$.

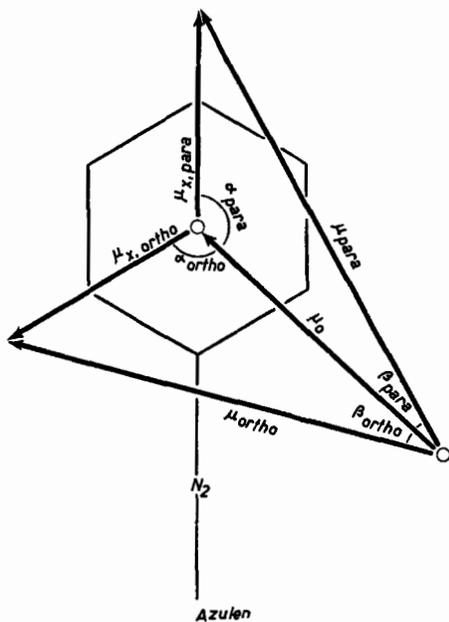


Fig. 1

Partialmoment μ_0 sowie Gruppenmomente μ_x und Gesamtmomente μ der para- und ortho-Chlorphenyl-azo-azulene

Die Ergebnisse der Berechnungen, die für X = Halogen, NO₂ und CH₃ in para- oder ortho-Stellung ausgeführt wurden, sind in Tab. 4 zusammengestellt.

Neben den berechneten Werten von $\mu_{x, \text{para}}$ und $\mu_{x, \text{ortho}}$ ist auch das Dipolmoment des entsprechenden monosubstituierten Benzol-Derivates μ_B angegeben¹⁶⁾.

Tabelle 4. Gruppenmomente μ_x einiger para- und ortho-Substituenten des Phenyl-azo-azulens:

$$\Delta \mu_x = \mu_{x, \text{ortho}} - \mu_{x, \text{para}}$$

X	μ_{para}	μ_{ortho}	β_{para}	β_{ortho}	$\mu_{x, \text{para}}$	$\mu_{x, \text{ortho}}$	$\Delta \mu_x$	$\mu_B^{16)}$
	D	D	Grad	Grad	D	D	D	D
Cl	4,01	3,55	19	28	1,73	1,73	0,00	1,58
Br	3,96	3,57	18	28	1,67	1,75	+0,08	1,53
J	3,87	3,56	17	28	1,57	1,74	+0,17	1,38
NO ₂	7,20	4,97	32	43	5,15	3,52	-1,63	3,96
CH ₃	2,29	2,54	10	9	-0,55	-0,40	+0,15	-0,4

Zur Diskussion der in der Tab. 4 aufgeführten Grössen sei zunächst erwähnt, dass die Gruppenmomente für Substituenten in para-Stellung von VIII(H) sich zwar relativ zueinander so verhalten, wie die Dipolmomente der angegebenen Benzol-Derivate, dass sie aber durchweg grösser sind als diese. Der Unterschied beträgt bei den Halogen-Derivaten 0,1 bis 0,2 D, im Falle der Nitro-Gruppe hingegen 1,2 D. Letzterer Unterschied ist auf die durch den Azulyl-Rest bedingte Anregung der Konjugation (vgl. Formel VIII''(p-NO₂) des Teils II) zurückzuführen¹⁷⁾.

Während für Cl, Br und J als Substituenten die Gruppenmomente für die ortho-Stellung nur wenig grösser sind als für die para-Stellung, weist das Moment der ortho-Nitro-Gruppe einen signifikanten Ausfall von - 1,63 D auf, der auf eine Störung der Koplanarität in der Verbindung VIII(o-NO₂) hinweist. Diese Folgerung ist um so mehr gerechtfertigt, als auch die anderen physikalisch-chemischen Eigenschaften dieser Verbindung (vgl. spektroskopische Daten und des Teils II, sowie Diskussion des Teil V) in gleicher Richtung zeigen¹⁸⁾.

Die in den Tab. 2 bis 4 zusammengefassten Resultate der Dipolmomentmessungen erlauben es nun, bestimmte Annahmen über die Geometrie der hier untersuchten Verbindungen zu stützen.

¹⁶⁾ Die Dipolmomente der substituierten Benzol-Derivate stammen aus den Tab. von LANDOLT-BÖRNSTEIN, Zahlenwerte und Funktionen, 6. Aufl., Band I, Teil 3.

¹⁷⁾ Eine analoge Vergrösserung des Gruppenmomentes der Nitro-Gruppe tritt z. B. bei p-Nitranilin auf. μ (Anilin) = 1,51 D; μ (p-Nitranilin) = 6,31 D¹⁶⁾.

¹⁸⁾ Der Rückgang der Konjugation in ortho-Stellung des Substituenten ist auch bei den Dipolmomenten von anderen sterisch gehinderten ortho-Nitro-Derivaten der aromatischen Verbindungen beobachtet worden. Das Moment der Nitro-Gruppe ist in den extremsten Fällen gleich gross wie jenes der aliphatischen Nitro-Verbindungen. Als Beispiel sei hier das von R. H. BIRTLES & G. C. HAMPSON (J. chem. Soc. 1937, 10) gemessene Dipolmoment μ (Nitro-duren) = 3,39 D zitiert.

In Fig. 2 sind die vier prinzipiell möglichen Anordnungen des Phenyl-azo-azulen-Systems dargestellt, in denen sämtliche Atome in einer Ebene liegen¹⁹). Dabei beziehen sich Fig. 2a und b auf die *trans*-Konfiguration, Fig. 2c und d auf die *cis*-Konfiguration der N=N-Doppelbindung. Für jede Konfiguration sind zwei Konstellationen möglich, indem der Azulen-Kern relativ zur Azo-Bindung entweder die *s-cis*- (Fig. 2a und c) oder die *s-trans*-Konstellation (Fig. 2b und d) einnimmt.

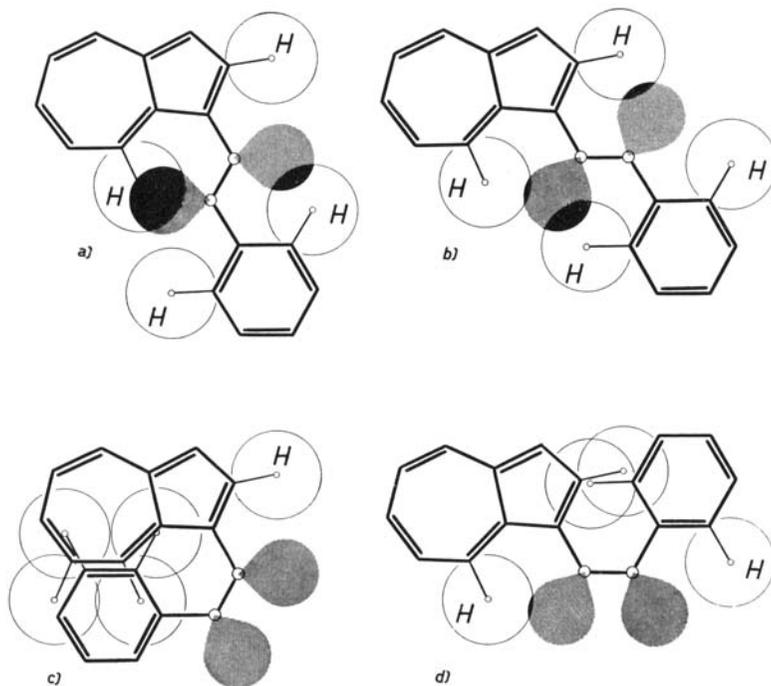


Fig. 2

Die 4 theoretisch möglichen Konfigurationen und Konstellationen des Phenyl-azo-azulens

	a)	b)	c)	d)
Konfiguration:	<i>trans</i>	<i>trans</i>	<i>cis</i>	<i>cis</i>
Konstellation:	<i>s-cis</i>	<i>s-trans</i>	<i>s-cis</i>	<i>s-trans</i>

¹⁹) Für alle Diagramme (Fig. 2, 3 und 4) wurden die folgenden Werte verwendet: Abstände: C—C = 1,40 Å (mit Ausnahme des Abstandes zwischen den C-Atomen 9 und 10 des Azulens-Kerns, für den 1,45 Å angenommen wurden). C—N = 1,40 Å, N—N = 1,23 Å. (Vgl. J. J. DE LANGE, J. M. ROBERTSON & I. WOODWARD, Proc. Roy. Soc. London, **A 171**, 398 (1939).) C—H = 1,09 Å, C—Cl = 1,69 Å, C_{aromatisch}—O = 1,37 Å, C_{aliphatisch}—O = 1,43 Å, O—H = 0,96 Å²⁰). — Winkel: CNN = 120°, COC = COH = 108°. — VAN DER WAALS'sche Radien: H = 1,20 Å, Cl = 1,80 Å, Methyl-Gruppe = 2,00 Å²⁰). — Die Raumbeanspruchung der einsamen Elektronenpaare der Stickstoffatome wurde im wesentlichen durch eine Kugel vom Radius 0,9 Å wiedergegeben, deren Zentrum einen Abstand von 1,2 Å vom Kern des Stickstoffatoms hat.

²⁰) L. PAULING, Nature of the Chemical Bond, Ithaca 1947.

Wie die Fig. 2 zeigt, ist die Molekel für die *cis*-Konfiguration der N=N-Doppelbindung in ihrer Koplanarität sterisch gehindert, wobei vor allem die *s-cis*-Konstellation (Fig. 2c) für die weiteren Betrachtungen ausser acht gelassen werden kann. Die *s-trans*-Konstellation (Fig. 2d) lässt relativ zu den Konstellationen, welche die Molekel in der *trans*-Konfiguration der Azo-Gruppe einnimmt, jene sterisch bedingte Instabilität erwarten, wie sie für die Azo-Verbindungen mit nur alternierenden Aryl-Resten beobachtet worden ist²¹). Demzufolge ist zu erwarten, dass die *cis*-Konfiguration in verschwindendem Masse mit der *trans*-Konfiguration im Gleichgewicht steht²²).

Aus den Fig. 2a und 2b lässt sich nicht eindeutig folgern, welche der beiden Konstellationen der *trans*-Konfiguration die energetisch günstigere ist, ob schon die eingezeichnete Überschneidung der Interferenz-Radien auf eine Bevorzugung der *s-trans*-Konstellation hinweist. Dass dies aber in der Tat der Fall sein könnte, lässt sich aus den Dipolmomenten der ortho- und para-substituierten Verbindungen (siehe Tab. 4) folgern, wie am Beispiel des o-Chlorphenyl-azo-azulens VIII(o-Cl) und des p-Chlorphenyl-azo-azulens VIII(p-Cl) gezeigt werden soll. Läge die Verbindung VIII(o-Cl) in der laut Fig. 2a vermutlich unstabileren *s-cis*-Konstellation vor, so würde der voluminöse ortho-Substituent, d. h. das Chlor, vorzugsweise die in der in Fig. 3b angegebene Lage einnehmen, da er in der zu ihr symmetrischen Konstellation (Fig. 3a) durch das freie Elektronenpaar sterisch behindert wird. Dies hat zur Folge, dass das Partialmoment μ_0 , dessen Richtung entsprechend oben angegebener Berechnung relativ zu den ortho- und para-ständigen Substituenten festgelegt ist, die in Fig. 3b eingezeichnete Lage einnimmt. Wie ersichtlich, fällt dadurch das positive Ende des Momentes μ_0 ausserhalb des Systems. Hingegen ergibt die gleiche Betrachtung, auf die *s-trans*-Konstellation des ortho-Chlor-Derivates des *trans*-Phenyl-azo-azulens angewendet, dass hier die in Fig. 3c dargestellte Lage des Chlor-Substituenten günstiger ist als die der Fig. 3d.

Die Tatsache, dass damit das positive Ende des Partialmomentes μ_0 in Richtung auf den Sieben-Ring des Azulens-Kernes weist und nur um etwa 10° von der auf Grund des LCAO-MO-Modelles des Phenyl-azo-azulens berechneten Richtung abweicht¹³), darf als ein deutlicher Hinweis dafür dienen, dass in der Tat die auf Grund der Fig. 2 als stabilste zu erwartende koplanare Anordnung (Fig. 2b) vorwiegend vorzuliegen scheint.

Die Dipolmomente der Methoxy-Derivate VIII(p-OCH₃) und VIII(o-OCH₃) zeigen relativ zu μ_0 die erwartete Abnahme. Dabei wird für die ortho-substituierte Verbindung VIII(o-OCH₃) die grössere Abnahme beobachtet, da in ihr die in Fig. 4a angegebene Konstellation der Methoxy-Gruppe aus sterischen Gründen bevorzugt ist. In dieser Konstellation kompensiert das Gruppen-

²¹) Vgl. E. FISHER, M. FRANKEL & R. WOLOVSKY, J. chem. Physics **23**, 1367 (1955).

²²) Ausserdem schliesst die Tatsache, dass das gemessene Dipolmoment des Phenyl-azo-azulens nur 2,63 D beträgt, die Möglichkeit einer *cis*-Konfiguration aus. Da *cis*-Azobenzol ein Moment von 3,00 D hat, müsste ein *cis*-Phenyl-azo-azulen einen noch viel grösseren μ -Wert aufweisen, indem der Einschluss des leicht polarisierbaren Azulens-Kerns ins Azo-System das Dipolmoment stark erhöht.

moment der ortho-Methoxy-Gruppe das Partialmoment μ_0 in stärkerem Ausmasse, als dies in den beiden mit dem Phenyl-Rest koplanaren Konstellationen der para-Methoxygruppe in VIII(p-OCH₃) der Fall ist.

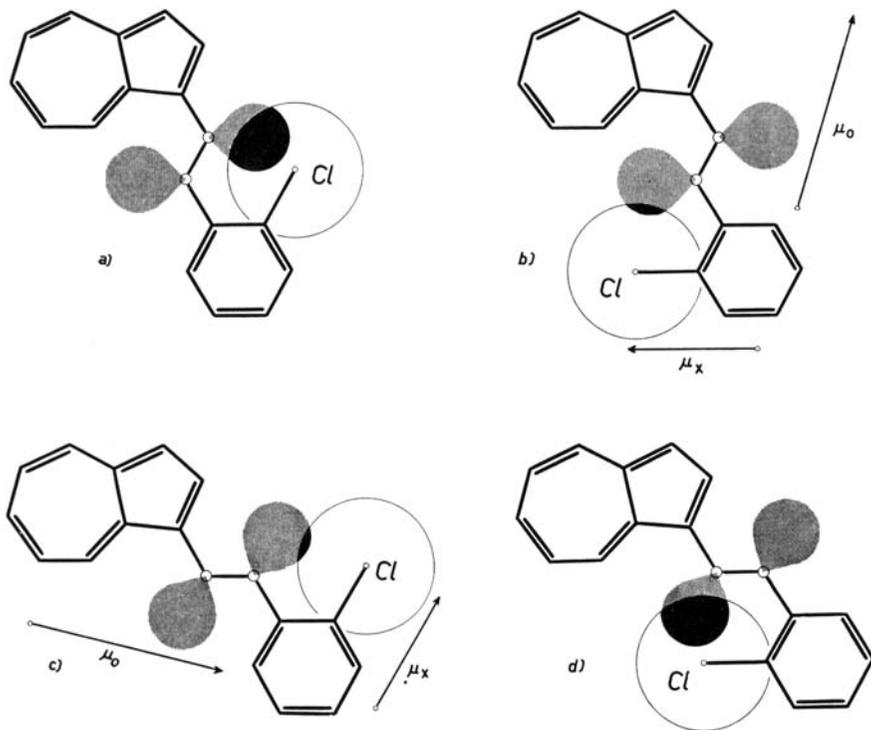
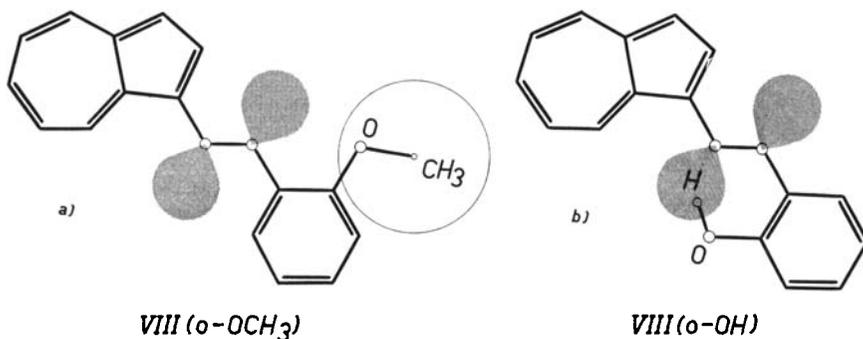


Fig. 3

Die 4 theoretisch möglichen Konstellationen des trans-o-Chlorphenyl-azo-azulens

Konstellation von	a)	b)	c)	d)
Azulen-Kern:	s-cis	s-cis	s-trans	s-trans
Chlor-Substituent:	s-cis	s-trans	s-trans	s-cis

VIII(o-OCH₃)

VIII(o-OH)

Fig. 4

a) o-Methoxyphenyl-azo-azulene b) o-Hydroxyphenyl-azo-azulene

Wie bereits erwähnt, war es nicht möglich, das Dipolmoment des p-Hydroxy-phenyl-azo-azulens VIII(p-OH) in Benzol-Lösung zu bestimmen. Sowohl die Schwerlöslichkeit von VIII(p-OH) als auch der extrem hohe Smp. (221°) deuten auf starke intermolekulare Wasserstoffbrücken hin, die beim Auflösen von VIII(p-OH) in Dioxan zerstört und durch neue Wasserstoffbrücken zum Lösungsmittel ersetzt werden. Dies hat die Erhöhung des Dipolmomentes von VIII(p-OH) relativ zu jenem von VIII(p-OCH₃) zur Folge, da man bei Abwesenheit solcher Wasserstoffbrücken für VIII(p-OH) ein kleineres Moment als für VIII(p-OCH₃) erwarten würde (vgl. z. B. μ (Phenol) = 1,52 D, μ (Anisol) = 1,23 D¹⁶).

Im o-Hydroxyphenyl-azo-azulen VIII(o-OH) beobachtet man ein relativ zu μ_0 erhöhtes Dipolmoment. Diese Tatsache sowie alle anderen physikalisch-chemischen Eigenschaften lassen sich dadurch erklären, dass man zwischen der Hydroxyl- und der Azo-Gruppe eine starke intramolekulare Wasserstoffbrücke annimmt, wie sie in Fig. 4b dargestellt ist. Im Gegensatz zu VIII(o-OCH₃) wirkt sich diese Fixierung der anderen Konstellation der Hydroxyl-Gruppe im Sinne einer Vergrößerung des Dipolmomentes aus. Es muss angenommen werden, dass diese intramolekulare Wasserstoffbrücke im Dioxan erhalten bleibt, da die Dipolmomente in Benzol und Dioxan bis auf eine kleine Differenz von 0,1 D identisch sind, was mit einem normalen Lösungsmittel-Effekt vereinbar ist²³).

F. GERSON und E. HEILBRONNER danken der CIBA AKTIENGESELLSCHAFT in Basel und T. GÄUMANN dem *Schweizerischen Nationalfonds* für die Unterstützung der vorliegenden Arbeit.

SUMMARY

The dipole moments of α -naphthyl-azo-azulene, β -naphthyl-azo-azulene, phenyl-azo-azulene, and substituted derivatives of the latter have been determined in benzene solution. A discussion of these moments under the assumption that partial moments add vectorially suggests that phenyl-azo-azulene has the *trans* configuration with the azulene nucleus in the *s-trans* constellation relative to the azo-bond.

Organisch-chemisches Laboratorium
der Eidg. Technischen Hochschule, Zürich

²³) Die Wasserstoffbrücke des o-Hydroxy-acetophenons zeigt ähnliches Verhalten. Die von B. C. CURRAN (J. Amer. chem. Soc. **67**, 1835 (1945)) gemessenen Dipolmomente betragen in Benzol 3,16 D, in Dioxan 3,23 D.
