

44. Die HAMMETT'sche Substituentenkonstanten für *m*- und *p*-ständige Phenylazogruppen

von M. Syz und Hch. Zollinger

(5. II. 65)

1) *Problemstellung*. Bis heute findet man in der Literatur nur einzelne Bestimmungen für die Substituentenkonstante einer *p*-Phenylazogruppe (*p*-Phaz) in der HAMMETT'schen Beziehung für Reaktionen an substituierten Benzolderivaten: HAMMETT [1]¹⁾ gibt den Wert $\sigma_{p\text{-Phaz}} = +0,640$ an, KALBERER [2] hat anhand der Reaktion von substituierten Brombenzolen mit Piperidin den wesentlich höhern Wert von $+0,82$ gefunden. Die Messungen an dieser Reaktion waren jedoch erheblichen Streuungen unterworfen.

Für Phenylazogruppen in *m*-Stellung sind unseres Wissens überhaupt noch keine Bestimmung von $\sigma_{m\text{-Phaz}}$ veröffentlicht worden.

In neuerer Zeit zeigte es sich bei einer Reihe von Untersuchungen verschiedener Gruppen – z. B. bei HEILBRONNER *et al.* [3], JAFFÉ *et al.* [4], LEWIS [5] und unseren eigenen Arbeiten [6] – dass bei gewissen Azobenzolderivaten (vor allem bei 4-Dimethylaminoazobenzol-Derivaten) noch z. T. unverständliche Phänomene beobachtet werden¹⁾. Ausserdem ist aus dem relativ spärlichen Beobachtungsmaterial über die Orientierungsregeln bei der elektrophilen aromatischen Substitution von Azobenzol nicht einmal bekannt, ob die Phenylazogruppe ein *o*, *p*- oder *m*-dirigierender Substituent ist [8].

Um den elektronischen Charakter des Phenylazosubstituenten abzuklären, haben wir die Substituentenkonstanten $\sigma_{m\text{-Phaz}}$ und $\sigma_{p\text{-Phaz}}$ für ausgewählte Benzolderivate bestimmt, da nach HAMMETT [1] – insbesondere nach den eingehenden Untersuchungen von WEPSTER [9] – damit entschieden werden kann, ob die Phenylazogruppe ein $+I$ - oder $-I$ -, ein $+M$ - oder $-M$ -Substituent in der Nomenklatur nach C. K. INGOLD ist.

2) *Bestimmung der σ -Konstanten*. Zur Berechnung der σ -Konstanten benutzten wir die Säure-Basen-Gleichgewichte der beiden *m*- bzw. *p*-substituierten Phenylazophenole, -aniline und -benzoesäuren. Diese Gleichgewichte sind schon von mehreren Autoren unter verschiedenen Reaktionsbedingungen für andere Substitutionsprodukte der 3 Grundkörper bestimmt worden. Für die Berechnung von Regressionsgeraden ist es aber wesentlich, dass die Reaktionsbedingungen für alle Messungen identisch sind. Aus diesem Grund haben wir bei der spektroskopischen pK_a' -Bestimmung²⁾ in der Phenol- und Anilinreihe nicht nur die uns direkt interessierenden *m*- und *p*-Phenylazoderivate untersucht, sondern auch weitere Derivate mit Substituenten, deren σ -Werte eindeutig definiert sind. Die Reaktionskonstante ρ wurde aus diesen Werten ermittelt und alsdann zur Berechnung der gesuchten σ -Werte eingesetzt. Die spektrophotometrische Methode eignet sich sehr gut für Anilin- und Phenol-Derivate, da die saure und basische Form stark verschiedene Absorptionsspektren

¹⁾ Vgl. Diskussion in [4] und [7].

²⁾ Da es sich um Messungen mit einer Glaselektrode in wässrigalkoholischer Lösung handelt, bezeichnen wir die gemessenen Gleichgewichtskonstanten mit K_a' und nicht mit K_a .

haben. Für die Derivate der Benzoesäure ist dies nicht der Fall, und wir griffen auf die Titration zurück. Wir verwendeten dazu die von SIMON [10] aufgestellte Tabelle scheinbarer Dissoziationskonstanten von Benzoesäuren im System Methylcellosolve/Wasser 4:1, nachdem die *p*- und *m*-Phenylazobenzoesäuren nach der genau gleichen Methodik untersucht worden waren.

Die erhaltenen pK_a' -Werte wurden in Funktion von σ auf eine Gerade aufgetragen, und die entsprechenden Werte für die Reaktionskonstante ϱ , die mittlere Streuung s , sowie des Korrelationskoeffizienten r berechnet. Die ermittelten σ -Werte sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

Tabelle 1. σ -Werte für die untersuchten Stoffklassen

Verbindungs- klasse (Lösungsmittel)	n ^{a)}	ϱ	r	s	σ - <i>p</i> -Phaz	σ - <i>m</i> -Phaz
Aniline (50% EtOH)	4	3,32	0,990	0,077	0,613	0,281
Phenole (50% EtOH)	3	2,27	0,965	0,061	0,695	0,248
Benzoesäuren (MCS) ^{b)}	4	1,63	0,991	0,059	0,349	0,299

^{a)} n = Anzahl der zur Berechnung der Regressionsgeraden benutzten Werte.

^{b)} MCS = Methylcellosolve/Wasser 4:1.

3) *Diskussion der Resultate.* Bei der Betrachtung obiger σ -Werte geht klar hervor, dass der Phenylazorest als $-M$ -Substituent zu betrachten ist. Die σ -Werte sind für den Substituenten in *p*-Stellung immer grösser als in *m*-Stellung. In Anbetracht der Diskussion über die Zuverlässigkeit von σ -Werten durch WEPSTER [9] sind unsere Werte für die *m*-Phenylazogruppe am besten mit der Acetylgruppe vergleichbar (Tab. 2).

Tabelle 2. σ -Werte für die *m*-Acetyl- und die *m*-Phenylazogruppe

Substituent	Durchschnittswert für σ_m	n	$\Delta\sigma$
<i>m</i> -COOCH ₃	0,321 ± 0,042	6	0,104
<i>m</i> -Phaz	0,276 ± 0,019	3	0,051

$\Delta\sigma$ = Differenz zwischen dem höchsten und tiefsten Wert.

Da für Substituenten in *m*-Stellung ein zusätzlicher Mesomerieeffekt ausgeschlossen ist, sind die σ -Werte gut definiert, und die Abweichungen betragen nach WEPSTER auch nur ± 0,025 bis 0,093 Einheiten. Die Streuung unseres σ -Wertes bewegt sich also im üblichen Rahmen.

Bei der *p*- σ -Konstanten ist zu berücksichtigen, dass in der Phenol- und Anilinreihe bei $-M$ -Gruppen eine verstärkte Wechselwirkung zwischen Substituenten und

Tabelle 3. $\sigma(\sigma^-)$ -Werte für die *p*-Acetyl- und die *p*-Phenylazogruppe

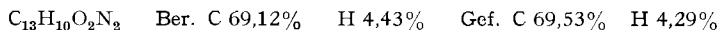
Substituent	σ			σ^-		
	Durchschnittswert	n	$\Delta\sigma$	Durchschnittswert	n	$\Delta\sigma$
<i>p</i> -COOCH ₃	+0,385 ± 0,140	2	0,198	+0,636	1	—
<i>p</i> -Phaz	+0,349	1	—	+0,654 ± 0,056	2	0,082

Reaktionszentrum vorliegt und deshalb σ^- -Werte auftreten. Dies ist bei der Phenylazogruppe deutlich der Fall. Auch hier kommt unser Wert dem des Acetylsubstituenten am nächsten (Tab. 3).

Der σ^- -Wert in der Phenolreihe liegt um 0,082 Einheiten höher als in der Anilinreihe. Dies verhält sich analog zu anderen σ^- -Werten dieser beiden Verbindungsreihen, da bei Phenolen der zusätzliche Mesomerieeffekt besonders ausgeprägt ist.

Aus dem positiven Wert für $\sigma_{m\text{-Phaz}}$ geht hervor, dass die Phenylazogruppe sich als $-I$ -Substituent verhält.

Experimentelles. – 3- und 4-Hydroxyazobenzol, 3- und 4-Aminoazobenzol sowie 3-Phenylazobenzoesäure wurden nach bekannten Methoden [11] hergestellt. 4-Phenylazobenzoesäure erhielten wir analog dem von BLOINK & PAUSACKER [12] beschriebenen Verfahren für das *m*-Isomere aus Nitrosobenzol und 4-Aminobenzoesäure in Eisessig. Nach Umkristallisation aus Äthanol 65% Ausbeute, Smp. 249°.



Spektrophotometrische pK_a' -Bestimmungen auf einem CARY-Spektrophotometer, Mod. 11 in Äthanol/Wasser 1:1 analog zu ZENHÄUSERN [13]. Die zur Ermittlung von ρ , s und r (Tab. 1) herangezogenen Phenol-, Anilin- und Benzoesäure-Derivate sowie deren pK_a' -Werte sind von SYZ [11] beschrieben worden.

Wir danken Herrn PD Dr. W. SIMON, Organisch-chemisches Laboratorium der ETH, für die Bestimmung der pK_a -Werte der Benzoesäuren nach [10].

SUMMARY

1. HAMMETT's σ -values for the phenylazo group in *meta* and *para* position have been determined from the acid-base equilibrium constants of the respective phenols, anilines and benzoic acids.

2. The phenylazo group is a $-M$, $-I$ -substituent.

Technisch-chemisches Laboratorium
Eidg. Techn. Hochschule, Zürich

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] L. P. HAMMETT, *Physical Organic Chemistry*, New York 1940, S. 186.
- [2] F. KALBERER, *Bull. Soc. fribourg. Sci. nat.* **44**, 225 (1954).
- [3] F. GERSON, E. HEILBRONNER, A. VAN VEEN & B. M. WEPSTER, *Helv.* **43**, 1889 (1960); F. GERSON & E. HEILBRONNER, *Helv.* **45**, 51 (1962), sowie weitere Arbeiten.
- [4] M. ISAKS & H. H. JAFFÉ, *J. Amer. chem. Soc.* **86**, 2209 (1964), und frühere Arbeiten.
- [5] G. E. LEWIS, *Tetrahedron* **10**, 129 (1960).
- [6] A. ZENHÄUSERN & HCH. ZOLLINGER, *Helv.* **45**, 1882, 1890 (1962), und frühere Arbeiten.
- [7] H. S. GREEN, F. JONES, M. SYZ & HCH. ZOLLINGER, *Helv.* **48**, 386 (1965).
- [8] Vgl. Diskussion in HCH. ZOLLINGER, *Diazo and Azo Chemistry*, New York 1961, S. 292–293.
- [9] H. v. BEKKUM, P. E. VERKADE & B. M. WEPSTER, *Rec. Trav. chim. Pays-Bas* **78**, 815 (1959).
- [10] W. SIMON, G. H. LYSSI, A. MÖRIKOFER & E. HEILBRONNER, Zusammenstellung von scheinbaren Dissoziationskonstanten im Lösungsmittelsystem Methylcellosolve/Wasser, I, S. 5, Juris Verlag, Zürich 1959.
- [11] Vgl. M. SYZ, *Diss. ETH.*, Zürich 1964.
- [12] G. J. BLOINK & K. H. PAUSACKER, *J. chem. Soc.* **1950**, 950.
- [13] A. ZENHÄUSERN, *Diss. Universität Basel* 1961; vgl. auch [6].