

182. Elektronenstruktur und physikalisch-chemische Eigenschaften von Azo-Verbindungen, Teil XV¹⁾

Über die Struktur der protonierten Azobrücke in Azobenzolderivaten

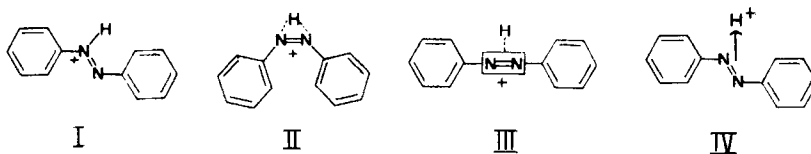
von E. Haselbach

Physikalisch-Chemisches Institut der Universität Basel

(25. III. 70)

Summary. The pK_a -values of a number of *para*- and *ortho*-substituted azobenzenes have been measured. The effects of the substituents have been parametrized using a modified *Hammelt*-equation. The results support the classical view that protonation of the azo-bridge takes place on a distinct N-atom with formation of a N-H σ -bond.

Einleitung. – *Trans*-Azobenzol, eine schwache Base, geht in Medien genügend hoher Protonenaktivität in seine konjugate Säure über.

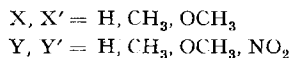
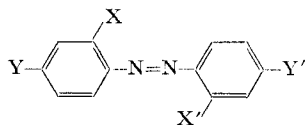


Verantwortlich für die Basizität der Molekel sind die beiden einsamen, sp_2 -hybridisierten Elektronenpaare der Stickstoffatome. Die Struktur des Azonium-Kations wird üblicherweise als der Formel I entsprechend wiedergegeben. Die auf pK -Messungen an *para*- und *meta*-substituierten Azoverbindungen gestützte Ansicht von *Jaffé, Si-Jung Yeh & Gardner* [2], wonach dem Azonium-Kation die Struktur II mit einem in der Ebene der drei Bindungen C–N=N–C über die symmetrische Linearkombination $(n_1 + n_2)/\sqrt{2}$ der beiden Stickstoff-AO's n_1 und n_2 gebundenen Proton zukommt, konnte durch Vergleich der UV.-Spektren der Kationen des *trans*- und des *cis*-Azobenzols widerlegt werden [3]. Eine eindeutige Klärung der Struktur der protonierten Azobrücke war aber aus der Analyse der Spektren nicht möglich²⁾. So wurde weiterhin die Ansicht vertreten, dass das Azoniumproton durch einen nicht näher beschriebenen Mechanismus an beide N-Atome der Azogruppe gebunden sei, die in ihrer Gesamtheit als ein einziges basisches Zentrum wirkt (III) [5]. Daneben besteht nach *Cilento* [6] die Möglichkeit der Bindung des Protons an die Azogruppe im Sinne eines π -Komplexes IV. Ein Vergleich der UV.-Spektren des protonierten Azobenzols mit den unter Annahme einer symmetrischen Protonierung errechneten Übergangsmomenten lässt nach *Saupe & Meier* [7] ebenfalls auf diesen Protonierungstyp schliessen.

¹⁾ Teil XIV siehe [1].

²⁾ Hingegen wurde im Falle des aliphatischen 2,2'-Azoisobutans die unsymmetrische N-Protonierung (entsprechend der Formel I) bewiesen [4].

In einer kürzlich veröffentlichten Arbeit haben *Hoefnagel, van Veen & Wepster* [8] die Basizität von 2-Methyl- und 2,2'-Dimethyl-azobenzol gemessen und mit derjenigen der entsprechenden 4- und 4,4'-Isomeren verglichen. Die dabei gewonnene Einsicht in die sterische Hinderung des Protonierungsmechanismus im Falle der *ortho*-substituierten Verbindungen weist auf eine unsymmetrische Struktur der Azoniumgruppe entsprechend der Formel I hin. Die gleiche Schlussfolgerung wurde anhand einer Reihe von 57 Azobenzolderivaten gezogen [9], welche in der vorliegenden Arbeit beschrieben werden. Von diesen entsprechen 32 dem allgemeinen Strukturtyp:



Der Umfang dieses Untersuchungsmaterials erlaubt, ganz abgesehen von den in [8] und [9] beschriebenen Schlussfolgerungen, eine neuartige statistische Analyse der Messdaten, die auf einer erweiterten *Hammett*-Gleichung basiert. Die damit mögliche Parametrisierung der Substituenteneffekte, speziell die numerische Erfassung des Einflusses von *ortho*-Substituenten auf die Basizität der Azogruppe, lässt sich nur unter der Annahme einer asymmetrischen Struktur der konjugaten Säure entsprechend der Formel I durchführen, was – umgekehrt – die Gültigkeit dieses Modells bestätigt. Darüber hinaus ergibt sich die Möglichkeit einer Voraussage von *pK*-Werten sterisch gehinderter Azoverbindungen.

Basizitätsmessungen

Problemstellung. Gegeben sei eine Azobenzolmolekel, die in den *para*-Stellungen einen Donator (D) und einen Akzeptorsubstituenten (A) trägt (vgl. Fig. 1). Dies bedingt eine Polarisation der π -Elektronen in Richtung auf den Akzeptor. Dabei lassen klassische Mesomerieüberlegungen wie auch quantenchemische Rechnungen mittels des HMO-Verfahrens eine Zunahme der π -Elektronendichte an $N_\alpha(\Delta q_{N_\alpha})$ und eine Abnahme derselben an $N_\beta(\Delta q_{N_\beta})$ erwarten. Bei den Protonierungsschemen III a, b, c (Fig. 1), die im Wesentlichen die spätere *Jaffé'sche* Ansicht darstellen [5], spielt diese Diskriminierung indessen keine Rolle; die Stabilisierung, bzw. Destabilisierung des durch Protonierung entstandenen Kations und die damit verbundene Änderung des *pK*-Wertes relativ zu Azobenzol ist nur eine Funktion der globalen Ladungsänderung $\Delta q_{N_\alpha} + \Delta q_{N_\beta}$.

Durch Einführung eines voluminösen *ortho*-Substituenten wird der *pK*-Wert geändert, da dies neben einem zusätzlichen elektronischen Effekt einen sterischen bedingt, dessen Grösse ein Vielfaches des erstgenannten betragen kann. Wenn die Azoniumgruppe nach III – welche auch ihre Geometrie sei – symmetrisch bezüglich der *ortho*-Stellungen der Ringe 1 und 2 ist, dann sollten gleiche sterische Hinderungen, ausgehend von diesen Stellungen, gleiche sterische Effekte zeitigen. Somit darf erwartet werden, dass

$$pK(\text{III a}) \neq pK(\text{III b}) \approx pK(\text{III c}). \quad (1)$$

Ganz anders liegen die Verhältnisse bei den Gleichgewichten Ia, b, c. Unter der soeben gemachten Annahme dürfte das Proton mit Vorliebe das dank seiner höheren

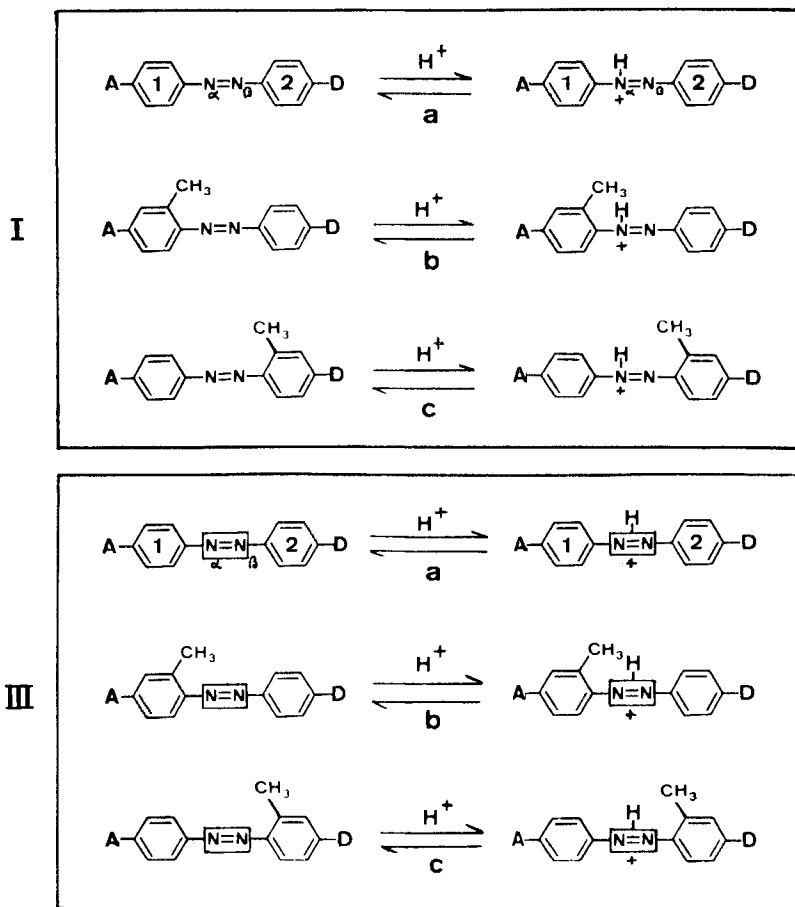


Fig. 1. Der Effekt von ortho-Substituenten auf die Protonierung unsymmetrischer Azoverbindungen

Ia, b, c: Azogruppe = zweibasisches Zentrum

IIIa, b, c: Azogruppe = einbasisches Zentrum

Ladung nucleophile N-Atom besetzen (N_a). Die dabei gewonnene grössere Stabilisierung der positiven Überschussladung führt zum energetisch günstigeren Kation. Dieser Protonierungsmechanismus ist jedoch nicht mehr «symmetrisch» bezüglich der genannten sterischen Effekte, wie dies Fig. 1 deutlich macht. Damit darf erwartet werden, dass

$$pK(\text{Ia}) \neq pK(\text{Ib}) \neq pK(\text{Ic}), \quad (2)$$

wobei über Vorzeichen und Grösse der Differenz $pK(\text{Ib}) - pK(\text{Ic})$ noch nichts ausgesagt werden kann. Diese sich aus den Messergebnissen ergebende Differenz dürfte Rückschlüsse auf den Mechanismus der sterischen Hinderung zulassen, mit Sicherheit müsste diese proportional der Differenz der *Hammett*'schen σ -Konstanten von A und D sein.

$$pK(\text{Ib}) - pK(\text{Ic}) = f(\sigma_D - \sigma_A). \quad (3)$$

Mit anderen Worten: Je stärker der Akzeptor und je stärker der Donator, desto stärker wird bei der Protonierung ein N-Atom bevorzugt und desto stärker wirkt sich der sterische Effekt eines der beiden *ortho*-Substituenten darauf aus.

Diskussion der Messergebnisse. Die gemessenen pK-Werte (vgl. Tab. 1 und experimenteller Teil) zeigen eine grosse Variationsbreite in Funktion der jeweiligen Substituenten. Generell ist zunehmende Basizität durch Einführung von Donatorsubstituenten bedingt, die die Ladungsdichte in der Azogruppe erhöhen, und damit die Bindung des Protons in der konjugaten Säure verstärken. Eine genauere Analyse der Resultate, vor allem der Effekte der *ortho*-Substituenten in Isomerenpaaren

Tabelle 1. *Struktur und Systemnummern, NMR.-Daten, pK-Werte und präparative Daten der Azoverbindungen*

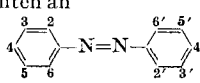


System Nr.	Substituenten an		NMR.-Signale ^{a)} der Methyl-, Methoxy*)- und Hydroxy**) - Gruppen							pK ^{b)}	Smp.	Synth. nach ^{c)}		
			1	2	3	4	5	6	1'				2'	3'
	-CH ₃	-OCH ₃	-OH	-NO ₂	2,2'	3,3'	4,4'	6,6'	2+6	2'+6'				
1	Azobenzol										-2,93	68°		
2					2,68						-2,59	fl.	e ₁	
3	4						2,36				-2,32	69°	e ₁	
4	2,2'				2,74						-2,97	54°	c ₂	
5	4,4'						2,40				-1,85	144°	a	
6	2,4				2,65		2,27				-1,75	fl.	e ₁	
7	2,4'				2,70		2,39				-2,09	72°	e ₂	
8	2,4,2'				{ 2,67 2,70		2,33				-2,97	52°	e ₂	
9	2,4,4'				2,68		{ 2,33 2,40				-1,54	62°	e ₃	
10	2,4,2',4'				2,70		2,38				-1,90	131°	a	
11	2,6							2,38			-3,64	fl.	e ₁	
12	2,4,6						2,31	2,41			-2,83	fl.	e ₁	
13	2,6,4'						2,39	2,35			-3,15	fl.	e ₃	
14	2,6,2'				2,67			2,40			-3,48	fl.	c ₂	
15	2,4,6,4'						2,29	2,36			-2,53	fl.	c ₃	
16	2,4,6,2'				2,65		{ 2,40 2,26	2,42			-2,87	fl.	e ₂	
17	2,6,2',6'							2,41	2,41		-3,44	50°	c	
18	2,4,6,2',4',6'						2,30	2,40	2,40		-2,38	75°	c	
19	3,3'						2,44					55°	a	
20	2,3,2',3'				2,70		2,41					112°	a	
21	3,6,3',6'				2,73		2,40					119°	a	
22	3,4,3',4'						2,34	2,34				140°	a	
23			2		12,58**)						-2,04	81°	g	
24	2'		2		{ 2,64 13,08**)						-2,04	85°	g	
25	6		2		13,24**)			2,68			-1,31	101°	c ₁	
26		2			3,95*)						-1,37	40°	c ₁	
27	2'	2			{ 2,72 3,92*)						-1,20	73°	e ₂	

Tabelle 1 (Fortsetzung)

System Nr.	Substituenten an		NMR.-Signale ^{a)} der Methyl-, Methoxy*- und Hydroxy**)-Gruppen						pK ^{b)}	Smp. Synth. nach c)			
			-CH ₃	-OCH ₃	-OH	-NO ₂	2, 2'	3, 3'			4, 4'	6, 6'	2+6
28	6	2					3,80*)		2,30			+ 0,03 fl.	
29	4'	2					3,93*)	2,41				- 1,16	55° e ₃
30		4						3,77*)				- 1,34	55° e ₁
31	2	4					2,68	3,72*)				- 0,59	60° e ₁
32	2'	4					2,68	3,77*)				- 1,66	58° e ₂
33	4'	4						2,40 { 3,80*)				- 1,10	112° e ₃
34	2, 2'	4					{ 2,68 2,70 4,02*)	3,73*)				- 1,43	63° e ₂
35		2, 2'										- 0,43	155° a
36		3, 3'						3,85*)					73° b
37		4, 4'							3,85*)			- 0,73	166° a
38		2, 4					3,97*)	3,80*)				+ 0,31	89° e ₁
39		2, 4'					3,90*)	3,75*)				- 0,91	39° f ₁
40		2, 6								3,75*)		+ 0,02	92° c ₁
41	2'	2, 4					{ 2,68 3,92*)	3,75*)				+ 0,34	63° e ₂
42	4'	2, 4					3,95*)	{ 2,40 3,79*)				+ 0,41	73° e ₃
43	2'	2, 6					2,62			3,76*)		+ 0,32 fl.	c ₂
44	4'	2, 6						2,41		3,76*)		+ 0,46	116° c ₃
45	2	4, 4'					2,73	{ 3,85*) 3,87*)				- 0,45	106° f ₁
46	2, 2'	4, 4'					2,70	3,81*)				- 0,73	149° f ₁
47		2, 4, 2', 4'					3,98*)	3,84*)				+ 1,42	182° a
48		2, 6, 2', 6'								3,66*)			131° c
49					4							- 4,02	135° c ₄
50	2				4	2,81						- 4,94	97° c ₅
51	2'				4	2,75						- 4,18	99° c ₄
52	4'				4							- 4,02	183° c ₄
53		4			4'		3,92*)					- 2,52	154° f ₁
54	2	4			4'	2,75	3,88*)					- 1,57	132° f ₂
55	2'	4			4'	2,75	3,90*)					- 3,47	155° f ₁
56	2, 2'	4			4'	2,76	3,88*)					- 2,56	132° f ₂
57	2, 2'				4, 4'								260° d

a) Die Diskussion dieser Daten soll im Zusammenhang mit Konformationsuntersuchungen an Azobenzol-Derivaten in einer weiteren Arbeit erfolgen. (Vgl. auch [9].) Die Aufnahme der Spektren erfolgte mittels eines Varian-A-60 Spektrometers. Sämtliche Messwerte beziehen sich auf Tetramethylsilan als internem Standard und sind in δ -Werten (ppm) angegeben. Für die Verbindungen mit den Nummern 33, 35, 36, 37, 40, 43, 44, 47-57 wurde Deuteriochloroform als Lösungsmittel verwendet; alle übrigen Spektren wurden in Tetrachlorkohlenstoff gemessen.

b) Der mittlere Fehler der pK-Werte liegt um $\pm 0,07$ pK-Einheiten.

c) Siehe experimentellen Teil.

(«*ortho*-Isomere»), führt zu den in den Tabellen 2, 3, 4 und 5 zusammengestellten wichtigen Tatsachen.

Tabelle 2. Vergleich der *pK*-Werte *para*-substituierter Azoverbindungen mit den *pK*-Werten der entsprechenden 2-Methyl- und 2'-Methylderivate (*pK*², bzw. *pK*^{2'})

Stammsystem		Isomerenpaar		<i>pK</i> – <i>pK</i> ² bzw. <i>pK</i> – <i>pK</i> ^{2'} a)	<i>pK</i> ² – <i>pK</i> ^{2'}	$\sigma_4^+ - \sigma_4^b$)
<i>para</i> - Substituenten	Nr.	<i>o</i> -Methyl- gruppe in Stellung	Nr.			
4-CH ₃	3	2	6	-0,57	+0,34	-0,331
		2'	7	-0,23		
4-OCH ₃	30	2	31	-0,75	+1,07	-0,778
		2'	32	+0,32		
4'-NO ₂	49	2	51	-0,75	+0,76	-0,778
		2'	50	+0,01		
4-OCH ₃ , 4'-NO ₂	53	2	54	-0,95	+1,90	-1,556
		2'	55	+0,95		

a) Negative *pK*-Differenzen bedeuten: Zunahme der Basizität.

b) $\sigma^+(\text{OCH}_3) = -0,778$; $\sigma^+(\text{CH}_3) = -0,331$; $\sigma(\text{NO}_2) = +0,778$ [10].

Tabelle 3. Der Effekt von *ortho*-Methylgruppen auf die Basizität in Abhängigkeit der *para*-Substituenteneffekte (X, Y)

	V	$\xrightarrow{\Delta pK}$	VI	$\xrightarrow{\Delta pK}$	VII	
a) für X = Y			Erhöhung		Erniedrigung	der Basizität
Beispiele (Nr.)	(1)	-0,34	(2)	+0,38	(4)	
	(5)	-0,31	(9)	+0,36	(10)	
	(37)	-0,28	(45)	+0,28	(46)	
b) für X stärkerer Donator als Y			Erhöhung		Erniedrigung	der Basizität
Beispiele (Nr.)	(3)	-0,57	(6)	+0,60	(8)	
	(30)	-0,75	(31)	+0,84	(34)	
	(53)	-0,95	(54)	+0,99	(56)	
c) für Y stärkerer Donator als X			Erniedrigung		Erhöhung	der Basizität
Beispiele (Nr.)	(30)	+0,32	(32)	-0,23	(34)	
	(53)	+0,95	(55)	-0,91	(56)	

Tabelle 2 zeigt, dass von einer Symmetrie der Azogruppe bezüglich der Effekte von Substituenten in *ortho*-Stellung keine Rede sein kann. Es gibt sogar Fälle, wo die *pK*-Änderung beim Einführen eines *o*-Substituenten für die beiden resultierenden Isomeren entgegengesetztes Vorzeichen aufweist. Am deutlichsten dafür spricht das letzte Beispiel von Tabelle 2. Wird hier die Methylgruppe in die *ortho*-Stellung des die Donatorgruppe tragenden Phenyls eingeführt, so nimmt die Basizität um eine *pK*-Einheit zu, was qualitativ auf Grund des zusätzlichen Elektronendruckes der Methylgruppe verständlich ist. Eine umgekehrte Basizitätsänderung tritt ein, wenn der

Tabelle 4. Vergleich der pK -Werte *ortho*-substituierter Azoverbindungen mit den pK -Werten von entsprechenden 4- und 4'-Derivaten (pK^4 , bzw. $pK^{4'}$)

Stammsystem <i>ortho</i> - Substituenten	Nr.	Isomerenpaar		$pK - pK^4$ bzw. $pK - pK^{4'}$	$pK^4 - pK^{4'}$
		neuer <i>p</i> -Substituent	Nr.		
2-CH ₃	2	4-CH ₃	6	-0,84	+0,34
		4'-CH ₃	7	-0,50	
2-CH ₃	2	4-OCH ₃	31	-2,00	+1,07
		4'-OCH ₃	32	-0,93	
2-CH ₃	2	4-NO ₂	50	+2,35	-0,76
		4'-NO ₂	51	+1,59	
2-OCH ₃	26	4-OCH ₃	38	-1,68	+1,22
		4'-OCH ₃	39	-0,46	

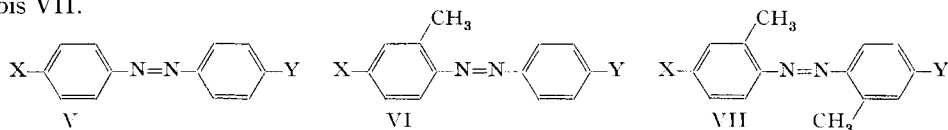
Tabelle 5. Spannweite der *para*-Substituenteneffekte von Methyl-, Methoxy- und Nitrogruppen auf die Basizität der Azoverbindungen

<i>para</i> -Substituent	Kleinster Effekt		Grösster Effekt	
	Molekelpaar Nr.	ΔpK	Molekelpaar Nr.	ΔpK
CH ₃	38/42	-0,10	49/52	-0,91
OCH ₃	31/45	-0,14	51/54	-2,61
NO ₂	31/54	+0,98	2/50	+2,35
(<i>ortho</i> -OCH ₃)	30/39	-0,43	32/41	-2,00

ortho-Substituent auf der Seite der als Akzeptor wirkenden Nitrogruppe liegt. Berücksichtigt man, dass dabei die Methylgruppe elektronisch immer noch eine Basizitätserhöhung bewirkt, so beweist die Abnahme der Basizität um eine Einheit, dass der sterische Effekt dominiert.

Die postulierte Abhängigkeit der pK -Differenz *ortho*-isomerer Verbindungen von der Differenz der Substituenteneffekte im Stammsystem, ausgedrückt durch deren *Hammett*'sche σ -Werte, ist ebenfalls erfüllt, wie die beiden letzten Spalten der Tabelle 2 zeigen.

Einen weiteren interessanten Aspekt bietet der Vergleich der Verbindungstypen V bis VII.



Die pK -Werte von V und VII (s. Tabelle 1) sind in sämtlichen Paaren etwa gleich (Nrn. der Paare: 1/4, 5/10, 3/8, 30/34, 37/46, 53/56). Dies bedeutet, dass die bei VII relativ zu V zusätzlich wirkenden elektronischen Effekte der beiden *ortho*-Methylgruppen durch deren sterische Effekte kompensiert werden. Beim Übergang von V nach VI erfolgt jedoch je nach Art von X und Y mitunter eine starke Änderung des pK -Wertes in Richtung stärkere, bzw. schwächere Basizität (Tab. 2). Es muss also beim Übergang von VI nach VII die gleiche Verschiebung in der umgekehrten Richtung (schwächere, bzw. stärkere Basizität) erfolgen, damit der Bruttoeffekt verschwindet.

Die Wirkung von *ortho*-Methylgruppen in den drei Substitutionstypen V, VI und VII entspricht demnach den in Tabelle 3 zusammengefassten Regeln.

Die Einführung von Substituenten in die *para*-Stellungen einer gegebenen Molekel («*para*-Isomere») ergibt insofern ein anderes Bild, als die Richtung der Basizitätsänderung stets durch den elektronischen Effekt festgelegt ist. So wird bei der Einführung einer Methyl- oder Methoxygruppe der pK -Wert stets erhöht. (Dasselbe gilt für *ortho*-Methoxygruppen, bei denen scheinbar kein sterischer Effekt vorliegt, siehe Tabelle 5.) Umgekehrt verhalten sich erwartungsgemäss Nitrogruppen. Erstaunlich ist aber auch hier wiederum die grosse Spannweite der Effekte, sowohl bezüglich der Substitutionsstelle 4 bzw. 4' (Tab. 4) als auch bezüglich des vorgelegten Stammsystems (Tabelle 5, in der die extremsten Beispiele aufgeführt sind).

In den Tabellen 2, 3, 4 und 5 ist nur ein Teil der möglichen Vergleiche zusammengestellt. Aus den Messwerten der Tabelle 1 lassen sich noch weitere, ähnliche Übersichten gewinnen, die alle bestätigen, dass die Azogruppe kein «Symmetriezentrum» bezüglich der Effekte von Substituenten in den beiden Phenylringen darstellt. Mit anderen Worten: Die Azoverbindungen zeigen keine Additivität von Substituenteneffekten wie sie z. B. bei substituierten Benzophenonen festgestellt wurde [10]. Dies kann bei *para*-Substituenten notfalls mit einer Nichtkonstanz der Substituenteneffekte im Sinne von *Wepster* [11] erklärt werden. Die sogar im Vorzeichen wechselnden Effekte von *ortho*-Methylgruppen aber führen bereits bei rein qualitativer Betrachtung zum Schluss, dass die Struktur der konjugaten Säure von Azobenzol *unsymmetrisch* ist.

Parametrisierung der Substituenteneffekte. Um auf Grund eines der N-Protonierung (I) entsprechenden Modelles die erwähnten Zusammenhänge auch quantitativ zu erfassen, wurde, basierend auf einer erweiterten *Hammett*-Beziehung [12] nach einem Parametersatz für die Wirkung der Substituenten gesucht, unter besonderer Berücksichtigung der bezüglich der Azogruppe «*unsymmetrisch*» wirkenden *ortho*-Methylgruppen.

Die *Hammett*'sche Beziehung für die Wirkung eines Substituenten (X) auf die Reaktivität eines Systems [12] lautet im Falle von Säure-Basen-Gleichgewichten

$$\log K/K_0 = \Delta pK = \rho \cdot \sigma. \quad (4)$$

In Anwendung der Beziehungen (5) und (6)

$$\Delta G = -RT \cdot \ln K, \quad (5)$$

$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S \quad (6)$$

kann (4) in folgender Form geschrieben werden:

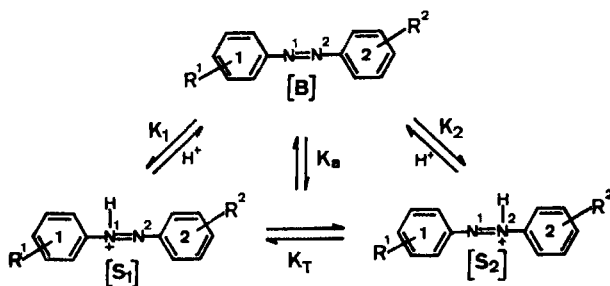
$$\Delta pK = -1/2,303 RT [(\Delta H - \Delta H_0) - T(\Delta S - \Delta S_0)] = -1/2,303 RT (\Delta \Delta H - T \cdot \Delta \Delta S). \quad (7)$$

Eine lineare Beziehung zwischen ΔpK und $\Delta \Delta H$ ist somit nur dann zu erwarten, wenn die Änderung von ΔS_0 beim Übergang vom unsubstituierten zum substituierten System vernachlässigbar ist. Dies ist gut erfüllt für Substituenten (X) in *para*- oder *meta*-Stellung zum Reaktionszentrum (Y). Für *ortho*-Substituenten, die sterische Wechselwirkung mit dem Reaktionszentrum aufweisen, kann man wegen der damit verbundenen Änderung des Entropiegliedes keine allgemeingültigen σ -Konstanten angeben.

Immerhin sind auch die σ -Werte für *p*-Substituenten deshalb nicht konstant, weil die *Hammett*-Gleichung jegliche direkte Wechselwirkung zwischen X und Y vernachlässigt. Diese kann aber vor allem dann beträchtlich sein, wenn z. B. X ein Akzeptor und Y ein Donator sind. Dasselbe gilt für

die Additivität der Substituenteneffekte in mehrfach substituierten Verbindungen. (So werden z. B. für die *p*-N(CH₃)₂-Gruppe in der Literatur (vgl. [10]) sieben σ -Werte zwischen $-0,206$ und $-1,049$ angegeben.) Es ist deshalb von Vorteil, gemäss einem Vorschlag von *Wepster* [11] nicht den σ -Wert, sondern das Produkt $\rho \cdot \sigma$, das dem Energieterm $\Delta\Delta H$ in (7) proportional ist, als charakteristisch für die Wirkung eines Substituenten zu betrachten. Diese Anschauungsweise sei den weiteren Ausführungen zugrunde gelegt.

In unsymmetrisch substituierten Azoverbindungen sind die Zentren N¹ und N² nicht äquivalent. Da jedes der beiden N-Atome das Proton addieren kann, bestehen zwei tautomere Formen S₁ und S₂ der konjugaten Säure.



Die Gleichgewichtskonstanten K_1 und K_2 sind gegeben durch (8).

$$K_1 = \frac{[B] \cdot [H]}{[S_1]}; \quad K_2 = \frac{[B] \cdot [H]}{[S_2]}. \quad (8)$$

Die messbare Gleichgewichtskonstante K_a bezieht sich auf die Summe der Konzentrationen von S₁ und S₂:

$$K_a = \frac{[B] \cdot [H]}{[S_1 + S_2]}. \quad (9)$$

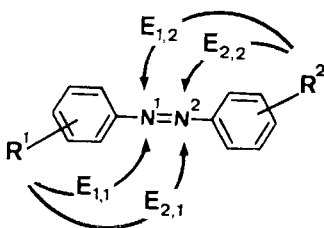
(8) in (9) eingesetzt ergibt

$$K_a = \frac{K_1 \cdot K_2}{K_1 + K_2}. \quad (10)$$

Für symmetrische Azoverbindungen, im speziellen für Azobenzol mit $K_1^0 = K_2^0$ gilt

$$K_a^0 = \frac{1}{2} K_1^0 = \frac{1}{2} K_2^0. \quad (11)$$

Für die Anwendung der *Hammert*-Gleichung auf das vorliegende Gleichgewicht benützen wir die in untenstehendem Schema angegebene Nomenklatur der Effekte (*E*), die von Substituenten an den Benzolringen 1 und 2 auf die N-Atome N¹ und N² ausgeübt werden.



Dabei beschreiben die Grössen $E_{1,1}$ und $E_{1,2}$ die Änderung des pK_1 -Wertes (Wirkung auf N^1) in Einheiten von $(1/2, 303 RT) \cdot \Delta\Delta H$, im Falle von *ortho*-Substituenten in Einheiten von $(1/2, 303 RT) \cdot (\Delta\Delta H - T \cdot \Delta\Delta S)$. Die Grössen $E_{2,1}$ und $E_{2,2}$ beschreiben analog die Effekte eines oder mehrerer Substituenten R^1 bzw. R^2 auf N^2 . Vorausgesetzt wird weiter die Additivität der Substituenteneffekte auf jedes der beiden basischen Zentren.

Die Gleichgewichtskonstanten K_1 und K_2 können nun wie folgt geschrieben werden:

$$K_1 = K_1^o \cdot 10^{(E_{1,1} + E_{1,2})}; \quad K_2 = K_2^o \cdot 10^{(E_{2,1} + E_{2,2})}. \quad (12)$$

Die Summe $(E_{1,1} + E_{1,2})$ enthält somit alle von den Substituenten ausgehenden elektronischen und sterischen Effekte, die das N-Atom N^1 und damit K_1 beeinflussen. Dasselbe gilt für $(E_{2,1} + E_{2,2})$ bezüglich K_2 .

Die Verknüpfung der Gleichungen (10), (11) und (12) unter Berücksichtigung der Abkürzungen

$$E_{1,1} + E_{1,2} = E_1; \quad E_{2,1} + E_{2,2} = E_2 \quad (13)$$

ergibt die Beziehung (14).

$$\frac{K_a}{K_a^o} = 2 \frac{10^{E_1} \cdot 10^{E_2}}{10^{E_1} + 10^{E_2}}. \quad (14)$$

Logarithmierung von (14) und Einführung der Vereinfachungen (15)

$$\Delta pK_a = \Delta pK = pK_a^o - pK_a; \quad \Delta E = E_1 - E_2 \quad (15)$$

führt schliesslich zur Gleichung (16).

$$\Delta pK = E_1 - \log \left(\frac{1 + 10^{\Delta E}}{2} \right). \quad (16)$$

Nach (16) ist somit die Änderung der Basizität in Funktion der Substituenteneffekte in unsymmetrisch substituierten Azoverbindungen in 1. Näherung gegeben durch den Einfluss der Substituenten auf eines der beiden N-Atome (N^1). Wählt man vernünftigerweise E_1 als den stärker negativen der Substituenteneffekte³⁾, so korri-

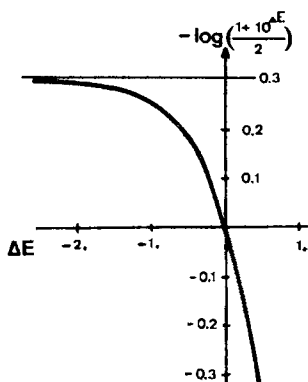


Fig. 2. Graphische Darstellung des logarithmischen Terms in Gleichung (16)

³⁾ Da ΔpK für basizitätserhöhende Substituenten negativ ist, muss E_1 im Falle von S_1 stabiler als S_2 einen negativen Wert besitzen, dessen absoluter Betrag grösser als E_2 ist.

giert der zweite Term in (16), der als Funktion von ΔE die «Substitutions-Asymmetrie» der Molekeln beschreibt, diese Näherung um einen Betrag, der gemäss Figur 2 für $\Delta E < 0$ zwischen 0 und 0,3 pK-Einheiten liegt.

Folgende Extremfälle sind denkbar:

$$1. \quad E_1 = E_2, \quad \Delta E = 0: \Delta pK = E_1 \quad (17)$$

(symmetrisch substituierte Azoverbindung)

$$2. \quad E_1 - E_2 = \Delta E < -2: \Delta pK = E_1 + 0,3 \quad (18)$$

(Azoverbindung, mit einem starken Akzeptorsubstituenten in Ring 1 und einem starken Donatorsubstituenten in Ring 2.)

Der logarithmische Term in (16) ist statistischen Ursprungs. In symmetrischen Verbindungen (Fall 1) stehen dem eintretenden Proton zwei äquivalente basische Haftstellen zur Verfügung, während die Rückreaktion nur von einer Haftstelle weg erfolgt. Die aus dem Quotienten der beiden Reaktionskonstanten erhaltene Gleichgewichtskonstante ist somit um den Faktor 2 grösser im Vergleich zu jener, die die Protonierung einer hypothetischen, elektronisch äquivalenten Molekel mit nur einer Haftstelle beschreibt. Eine extrem asymmetrische Substitution mit $\Delta E \rightarrow -\infty$ (Fall 2) zerstört die Äquivalenz der beiden Haftstellen, so dass das eintretende Proton ausschliesslich jenes N-Atom besetzt, das zum energetisch günstigeren Produkt führt (N^1). Die daraus resultierende Gleichgewichtskonstante K_a muss somit bei der Quotientenbildung mit der Bezugskonstanten K_a^0 der symmetrischen, unsubstituierten Azobenzolmolekel um den Faktor 2, bzw. nach der Logarithmierung um 0,3 korrigiert werden. Neben diesen Extremfällen beschreibt der zweite Term in (16) auch die Korrekturen für asymmetrische Molekeln mit endlichem ΔE . Der logarithmische Term in (16) ist auch ein Grund dafür, dass keine Additivität der Substituenteneffekte auf die Azogruppe als Gesamtheit, wie sie in [2] postuliert wurde, erwartet werden kann.

Die Wahl von E_1 mit $E_1 < E_2$ ist nicht notwendig. Mit $E_1 > E_2$ bekommt der statistische Term die Ordinatenwerte in Figur 2 für den Abszissenbereich $\Delta E > 0$. Die Gleichung (16) führt wiederum zu den gleichen Resultaten für ΔpK , da sie total-symmetrisch bezüglich der Indices 1, bzw. 2 ist. Allerdings ist sie dann weniger anschaulich.

Das Gleichgewicht zwischen S_1 und S_2 wird durch die Tautomeriekonstante K_T beschrieben (19).

$$K_T = \frac{S_1}{S_2} = \frac{K_2}{K_1}. \quad (19)$$

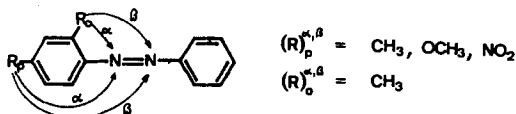
Durch Einsetzen von (12), (13) und (15) in (19) erhält man K_T in Funktion der asymmetrischen Substitution:

$$K_T = 10^{-\Delta E}. \quad (20)$$

Die numerische Bestimmung von allgemeingültigen Konstanten für die Substituenteneffekte in der vorliegenden Verbindungsklasse erfolgt über eine Ausgleichsrechnung, basierend auf Gleichung (16). Zuerst wurden gemäss untenstehendem Schema für jeden Substituenten R jeweils eine durch zwei Indizes charakterisierte Unbekannte (R) definiert:

Die Stellung am Phenylring wird durch den *untenstehenden* Index *o* (*ortho*) oder *p* (*para*) bezeichnet.

– Der Effekt auf die N-Atome wird durch die *obenstehenden* Indices α (auf das nähere N) und β (auf das entferntere N) bezeichnet.



Für die *para*-Substituenten der Tabelle 1 sind somit folgende sechs Unbekannte erforderlich:



Die in den *ortho*-Stellungen einzig auftretende Methylgruppe ergibt zwei weitere Unbekannte:



In gewissen Rechnungen wurde versuchsweise der Effekt einer *ortho*-Methylgruppe in einen elektronischen und einen sterischen Anteil (rechter unterer Index *st*) zerlegt. Unter der Voraussetzung, dass der rein elektronische Effekt eines *ortho*-Substituenten durch den Effekt dieses Substituenten in *para*-Stellung approximiert werden darf (was für eine CH_3 -Gruppe etwa zulässig sein dürfte, vgl. [13]), ergeben sich daraus zwei weitere Unbekannte:



Diese Unbekannten (R) wurden für jede Verbindung in Abhängigkeit von Anzahl, Art und Stellung der vorkommenden Substituenten zu den individuellen Termen E_1 , bzw. E_2 aufsummiert (vgl. (13)). Diese Grössen wurden in Gleichung (16) eingesetzt und mit dem experimentell bestimmten ΔpK -Wert verglichen. Das resultierende System von m Gleichungen ($m = \text{Zahl der Verbindungen}$) mit n Unbekannten ($n = \text{Zahl der verschiedenen Substituenten } (R), n < m$) wurde nach der Methode der kleinsten Quadrate ausgeglichen. Wegen des in (16) auftretenden logarithmischen Termes mussten die Lösungen durch Iteration erhalten werden. Obiger Term wurde deshalb wie folgt linearisiert:

$$f(E_1, E_2) = f(E_1^0 + \Delta E_1, E_2^0 + \Delta E_2) = f(E_1^0, E_2^0) + \frac{\partial}{\partial E_1} f(E_1, E_2) \Big|_{E_1^0} \cdot \Delta E_1 + \frac{\partial}{\partial E_2} f(E_1, E_2) \Big|_{E_2^0} \cdot \Delta E_2. \quad (21)$$

Mit $f(E_1, E_2)$ gleich (16) folgt aus (21):

$$\Delta pK = \left(\frac{10^{E_1^0}}{10^{E_1^0} + 10^{E_2^0}} \right) \cdot \Delta E_1 + \left(\frac{10^{E_2^0}}{10^{E_1^0} + 10^{E_2^0}} \right) \cdot \Delta E_2 + \log \left(2 \frac{10^{E_1^0} \cdot 10^{E_2^0}}{10^{E_1^0} + 10^{E_2^0}} \right). \quad (22)$$

Die Näherungswerte E_1^0 und E_2^0 , die für die iterative Lösung von (22) angesetzt werden müssen, wurden durch Summation «vernünftiger» Werte für die individuellen Substituentenkonstanten (R^0) erhalten, wobei Grössenordnung und relatives Verhältnis der bei anderen Verbindungsklassen gewonnenen *Hammettschen* σ -Werte

richtungsgebend waren. Die Iterationen wurden so lange fortgesetzt, bis die individuellen Korrekturterme ΔR (aufsummiert ΔE_1 , bzw. ΔE_2 in (22)) verschwindend klein wurden ($< 10^{-3}$). Es erhebt sich dabei die Frage, ob die Lösungen (R) von den ersten Näherungen (R^0) abhängig sind, da für n Variable mehr als nur ein Minimum auf der n -dimensionalen Hyperfläche zu erwarten wäre. Deshalb wurden Versuche mit verschiedenen Sätzen von Verbindungen und verschiedenen Näherungen (R^0) durchgeführt. Die Ergebnisse sind:

1. Das Verfahren scheint immer zu konvergieren.
2. Innerhalb eines Parameterfeldes von $+2$ bis -2 für die (R^0) findet man nur ein Konvergenzminimum, unabhängig davon, ob diese Werte in Betrag oder Vorzeichen chemisch sinnvoll sind.
3. Das Minimum wurde stets nach spätestens 12 Iterationsschritten erreicht. Die ausgeglichenen Werte für die Substituenteneffekte (R) wurden dann mit Hilfe von Gleichung (16) zu den theoretisch errechneten pK -Werten (pK^{th}) aufsummiert und diese den experimentellen pK -Werten (pK^{ex}) graphisch gegenübergestellt.

Die Standardabweichung SD der pK^{th} -Werte von der 45° -Geraden erhält man mit

$$SD(pK^{\text{th}}) = \left[\frac{1}{m-n} \sum_{i=1}^m (pK_i^{\text{th}} - pK_i^{\text{ex}})^2 \right]^{1/2} \quad (m \text{ Gleichungen}). \quad (23)$$

Eine Abschätzung der Standardabweichung für einen der n Substituenteneffekte (R_i) erhält man durch die Beziehung (24).

$$SD(R_i) = SD(pK^{\text{th}}) \cdot \sqrt{N_{ii}^{-1}} \quad (24)$$

mit: N_{ii}^{-1} = Element ii der inversen, n -dimensionalen Koeffizientenmatrix der Normalgleichungen im letzten Iterationsschritt.

Der Korrelationskoeffizient (Korr.) ist gegeben durch den Cosinus des Winkels zwischen den Regressionsgeraden $pK^{\text{th}} = f(pK^{\text{ex}})$ und $pK^{\text{ex}} = f(pK^{\text{th}})$.

Eine erste Rechnung wurde anhand von neun methylsubstituierten Verbindungen (Nr. 2–10) mit vier Parametern durchgeführt (Tab. 6, A). Der verschwindend kleine Wert für die sterische Beeinflussung des entfernteren N-Atoms durch eine *ortho*-ständige Methylgruppe ($(\text{CH}_3)_{st}^\beta$) berechtigt zur Vernachlässigung dieses Parameters, so dass in der folgenden Regression $(\text{CH}_3)_o^\beta = (\text{CH}_3)_p^\beta$ gesetzt wurde (B). Die statistische Auswertung B zeigt, dass der Effekt von Methylgruppen mit nur drei Parametern ausgezeichnet beschrieben werden kann⁴). Zum Vergleich wurde dieser Satz von Verbindungen auch noch mit zwei Parametern gerechnet, was der Annahme entsprechen würde, dass die Azogruppe als ein *einziges* basisches Zentrum (vgl. Formel III) aufzufassen ist (C). Aus der Standardabweichung für die theoretischen pK -Werte und dem schlechten Korrelationskoeffizienten muss gefolgert werden, dass dieses Modell dem vorliegenden Protonierungsmechanismus nicht entspricht.

In D (Tab. 7) wurde der obige Satz von Verbindungen um acht methoxysubstituierte Verbindungen erweitert. Die in diesem Fall für die Methylgruppeneffekte erhaltenen Werte decken sich praktisch völlig mit den unter A und B angegebenen, was darauf hinweist, dass zwischen den Methyl- und den Methoxygruppen keine starke Wechselwirkung besteht.

⁴) Alle folgenden Sätze von Verbindungen wurden auch unter Einschluss von $(\text{CH}_3)_o^\beta$ gerechnet, doch zeigte sich stets dasselbe Ergebnis wie bei A (Tab. 6).

Tabelle 6. *Ergebnisse und graphische Darstellung der Ausgleichsrechnung von neun methylsubstituierten Azoverbindungen mit vier (A), drei (B) und zwei (C) Parametern*

Die Verbindungen sind durch ihre Systemnummer gekennzeichnet, vgl. Tab. 1.

	R	Effekt v. R.	SD (R)	$-pK^{th}$
A	9 Verbindungen	$(CH_3)_\beta^\alpha$	-0,328	0,059
	(Nr. 2–10)	$(CH_3)_\beta^\beta$	-0,750	0,056
		$(CH_3)_\beta^\alpha$	+0,705	0,059
	4 Parameter	$(CH_3)_{st}^\alpha$	+1,033	
		$(CH_3)_\beta^\beta$	-0,676	0,047
		$(CH_3)_{st}^\beta$	+0,074	
		SD (pK^{th}):	0,054	
	Korr.:	0,994		
B	9 Verbindungen	$(CH_3)_\beta^\alpha$	-0,351	0,050
	(Nr. 2–10)	$(CH_3)_\beta^\beta$	-0,705	0,028
		$(CH_3)_\beta^\alpha$	+0,722	0,064
	3 Parameter	$(CH_3)_{st}^\alpha$	+1,073	
		SD (pK^{th}):	0,059	
	Korr.:	0,993		
C	9 Verbindungen	$(CH_3)_\beta^{N=N}$	-0,606	0,090
	(Nr. 2–10)	$(CH_3)_\beta^{N=N}$	-0,658	0,090
	2 Parameter	$(CH_3)_{st}^{N=N}$	-0,052	
		SD (pK^{th}):	0,265	
	Korr.:	0,846		

In E (Tab. 7) sind zusätzlich noch acht Nitro-Derivate in den Ausgleich einbezogen. Die Vergrößerung von $SD(pK^{th})$, die Verkleinerung der α - und die Vergrößerung der β -Effekte der Methylgruppen deuten auf eine Ladungstransfer-Wechselwirkung derselben mit den als Akzeptor wirkenden Nitrogruppen hin.

Schlussendlich wurden zusätzlich zu E noch sieben *ortho*-methoxysubstituierte Azoverbindungen in den Ausgleich einbezogen (F). (Eine separate Ausgleichsrechnung für diese sieben Verbindungen zeigt, dass die beiden Parameter für die *ortho*-Methoxygruppe zufälligerweise gleich gross sind wie die für eine *para*-Methoxygruppe.) Die statistische Auswertung zeigt, dass selbst ein so umfangreiches Material noch zu einer guten Korrelation zwischen pK^{th} und pK^{ex} bei nur sieben Parametern führt (vgl. Fig. 3), was das der Rechnung zugrundeliegende Modell einer *asymmetrischen* N-Protonierung von Azobenzol und seiner Derivate entsprechend der Formel I stark stützt.

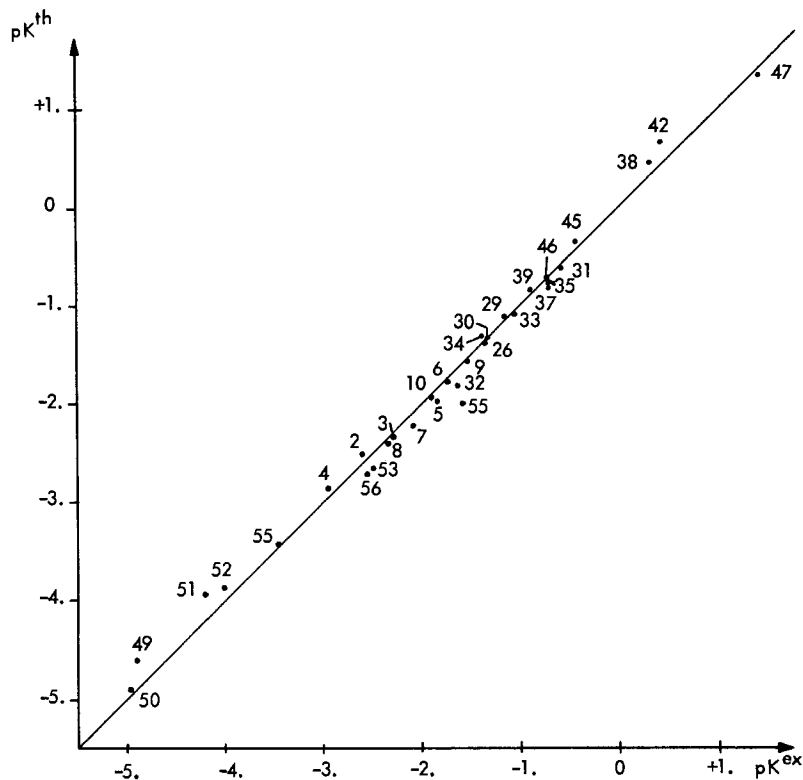


Fig. 3. Graphische Darstellung der Ausgleichsrechnung F (Tab.7)

Tabelle 7. Ergebnisse der Ausgleichsrechnung für 17 Verbindungen mit 5 Parametern (D), 25 Verbindungen mit 7 Parametern (E) und 32 Verbindungen mit 7 Parametern (F)

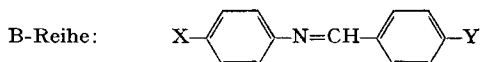
Die Verbindungen sind durch ihre Systemnummer gekennzeichnet, vgl. Tab.1.

Anzahl Verbindungen	Systemnummern	$(\text{CH}_3)_p^\alpha$	$(\text{CH}_3)_p^\beta$	$(\text{CH}_3)_o^\alpha$	$(\text{CH}_3)_{st}^\alpha$	$(\text{OCH}_3)_p^\alpha$	$(\text{OCH}_3)_p^\beta$	$(\text{NO}_2)_p^\alpha$	$(\text{NO}_2)_p^\beta$	SD (pK^{th}) Korr.
D 17	2–10, 30–34, 37, 45, 46	–0,319	–0,710	+0,701	+1,020	–0,320	–1,851			0,077
		$\pm 0,052$	$\pm 0,030$	$\pm 0,066$		$\pm 0,070$	$\pm 0,048$			0,995
E 25	D+	–0,276	–0,726	+0,725	+1,001	–0,141	–2,017	+1,452	+2,659	0,141
	49–56	$\pm 0,090$	$\pm 0,049$	$\pm 0,115$		$\pm 0,122$	$\pm 0,075$	$\pm 0,079$	$\pm 0,264$	0,994
F 32	E+	–0,208	–0,746	+0,690	+0,898	–0,306	–1,845	+1,374	+2,765	0,156
	26, 29, 35 38, 39, 42									
	47	$\pm 0,086$	$\pm 0,046$	$\pm 0,109$		$\pm 0,078$	$\pm 0,050$	$\pm 0,072$	$\pm 0,344$	0,994

Wie früher angedeutet wurde, sind die oben erhaltenen Werte für die Substituenteneffekte (R_i) in der Sprache der *Hammett*-Gleichung (vgl. (4)) als Produkte $\rho_\alpha \cdot \sigma_\alpha$ bzw. $\rho_\beta \cdot \sigma_\beta$ aufzufassen (die Indices α bzw. β bezeichnen weiterhin die Wirkung eines Substituenten auf das nähere, bzw. entferntere N-Atom der Azogruppe). Eine Aufspaltung dieser Produkte in die individuellen Faktoren ist nicht trivial, ausser man setze für die Grössen σ_α und σ_β Werte ein, die an anderen Verbindungsklassen geübt worden sind⁵⁾.

Auf die Fragwürdigkeit eines solchen Vorgehens wurde schon früher hingewiesen (vgl. auch [11]). Da aber die Kenntnis der relativen Grösse der beiden ρ -Werte (ρ_α , bzw. ρ_β) vor allem im Zusammenhang mit MO-theoretischen Überlegungen über die Transmission von Substituenteneffekten in Azobenzol von einigem Interesse ist, wurde zur Abschätzung dieser beiden Grössen folgender Weg eingeschlagen.

Untersuchungen von *Weinstein* [14] über die Nucleophilie des N-Atoms in substituierten Benzalanilinen (im folgenden als B-Reihe bezeichnet), haben gezeigt, dass der Effekt eines Substituenten X auf das N-Atom (α -Effekt) recht gut mit dessen



σ -Wert, jener von Y (β -Effekt) im Falle von Donatoren mit dessen σ^+ -Wert [10] beschrieben werden kann. Die entsprechenden ρ -Werte in der *Hammett*-Gleichung für α - und β -Effekte sind: $\rho_\alpha = 0,543$, $\rho_\beta = 0,934$. In Anbetracht der elektronisch ähnlichen Struktur dieser Verbindungen mit den hier diskutierten Azoverbindungen (im folgenden als A-Reihe bezeichnet) liegt es nahe, die für die B-Reihe [14] erhaltenen Produkte $\rho_\alpha \cdot \sigma_\alpha$, bzw. $\rho_\beta \cdot \sigma_\beta$ mit den für die A-Reihe berechneten zu vergleichen. Unter der vernünftigen Voraussetzung, dass der in der B-Reihe gültige Quotient $\rho_\beta/\rho_\alpha = 1,72$ auch näherungsweise in der A-Reihe gilt, sollte man deshalb für beide Verbindungsklassen Produkte von obiger Form finden, die sich nur um einen konstanten Faktor K unterscheiden.

Wie aus Tabelle 8 und der Regression zwischen $\rho_\alpha \cdot \sigma_\alpha$, bzw. $\rho_\beta \cdot \sigma_\beta$ der B-Reihe als unabhängige und $(R)_\beta^\alpha$, bzw. $(R)_\beta^\beta$ der A-Reihe als abhängige Variablen (Fig. 4) zu entnehmen ist, ist der Quotient ρ_α/ρ_β für beide Verbindungsreihen in guter Näherung gleich. Die Kenntnis der Steigung K erlaubt somit, in der Azobenzolreihe die ρ -Werte für α - und β -Effekte abzuschätzen. Es ergibt sich

$$\rho_\alpha(A) = \rho_\beta(B) \cdot K \approx +1,74; \quad \rho_\beta(A) = \rho_\beta(B) \cdot K \approx +2,99. \quad (24)$$

Abschliessend sei der oben erwähnte Befund, dass der sterische Effekt einer *ortho*-ständigen Methylgruppe auf das entferntere N-Atom der Azogruppe in Azobenzol verschwindend klein, auf das näherliegende aber sehr gross ist, im Licht neuerer

Tabelle 8. Vergleich der Produkte $\rho_\alpha \cdot \sigma_\alpha$, bzw. $\rho_\beta \cdot \sigma_\beta$ der Benzalanilinreihe (B-Reihe) mit den Substituenteneffekten $(R)_\beta^\alpha$, bzw. $(R)_\beta^\beta$ der Azobenzolreihe (A-Reihe) aus Ausgleich F, Tab. 7

	α -Effekte			β -Effekte		
	CH ₃	OCH ₃	NO ₂	CH ₃	OCH ₃	NO ₂
B-Reihe	-0,092	-0,146	+0,422	-0,286	-0,704	+0,719
A-Reihe	-0,208	-0,306	+1,374	-0,746	-1,845	+2,765

⁵⁾ So wurde beispielsweise in [2] σ_α durch die in [10] standardisierten normalen σ -Werte, σ_β durch die sog. σ^+ -Werte ausgedrückt.

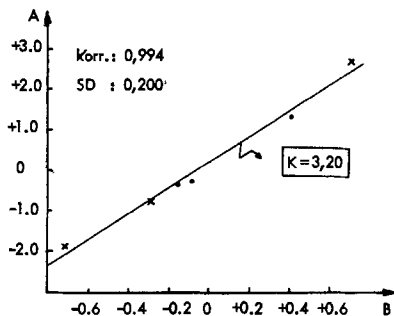
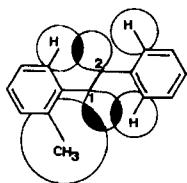


Fig. 4. Regressionsgerade zwischen den Produkten $\rho_\alpha \cdot \sigma_\alpha$, bzw. $\rho_\beta \cdot \sigma_\beta$ der Benzalanilinreihe (B-Reihe) und den Substituenteneffekten $(R)_p^\alpha$, bzw. $(R)_p^\beta$ der Azobenzolreihe (A-Reihe) (vgl. Tab.8)

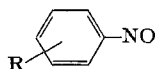
NMR.-Untersuchungen bei dieser Substanzklasse diskutiert [15]. Dabei konnte für den *ortho*-methyl-substituierten Phenylring folgende Konformation abgeleitet werden:



Diese beiden Ergebnisse sind ausgezeichnet miteinander vereinbar; sie liefern eine plausible Erklärung der sterischen Effekte bei der Protonierung der Azogruppe. Die Methylgruppe übt beim Eintritt des Protons an N² einen rein elektronischen, mit der Wirkung einer *para*-ständigen Methylgruppe vergleichbaren Effekt aus. Findet die Protonierung hingegen an N¹ statt, so ist die Solvatisierung des entstandenen Kations sterisch stark behindert. Die daraus resultierende Destabilisierung der konjugaten Säure relativ zu derjenigen des *p*-Methylazobenzols bedingt eine Verschiebung des Protonierungsgleichgewichtes in Richtung der freien Base, was seinen Ausdruck in einem stark positiven Substituenteneffekt für die *ortho*-Methylgruppe findet.

Experimentelles. – 1. Synthese der Verbindungen.

- 1.1. Die Azoverbindungen der Tab.1 wurden auf folgenden Wegen dargestellt:
 - a) Kathodische Reduktion aromatischer Nitroverbindungen [16].
 - b) Alkalische Reduktion aromatischer Nitroverbindungen mit Zink [17].
 - c) Oxydation aromatischer Amine mit Kaliumferricyanid in alkalischem Milieu (für sterisch gehinderte Azoverbindungen) [18].
 - d) Oxydation aromatischer Amine mit Natriumhypochlorit [19].
 - e) Kondensation aromatischer Amine mit Nitrosoverbindungen [20].

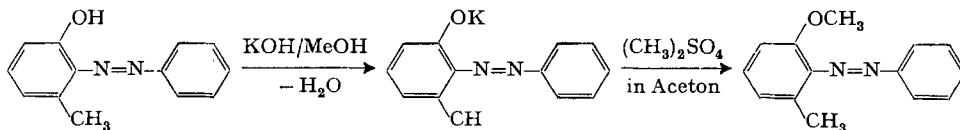


- R = H (e₁)
 2-CH₃ (e₂)
 4-CH₃ (e₃)
 4-NO₂ (e₄)
 2-CH₃, 4-NO₂ (e₅)

f) Kupplung diazotierter Amine mit Phenol-(f₁) und Anisol-Derivaten (f₂) [21]. (*p*-Azophenole wurden mit Dimethylsulfat in alkalischem Milieu methyliert.)

g) Katalytische Spaltung der Methylätherbindung in *o*-Methoxyazobenzolderivaten mittels Aluminiumchlorid (für die *o*-Hydroxyazobenzolderivate mit Ausnahme von Nr. 23, 24 und 25) [22].

1.2. 2-Methyl-6-methoxyazobenzol (Nr. 28) wurde durch Methylierung von 2-Methyl-6-hydroxyazobenzol (Nr. 25) nach einem Verfahren, das für sterisch stark gehinderte Phenole entwickelt wurde, dargestellt [23].



(Methylierungsversuche mit Dimethylsulfat in Natronlauge, Diazomethan in Methanol und Trimethyloxoniumfluoroborat (*Meerwein*-Salz) in Methylenchlorid waren erfolglos.)

1.3. *Reinigung*. Alle Azoverbindungen wurden mehrmals an aktiviertem Aluminiumoxid (neutral, Aktivitätsstufe I) chromatographiert. Reinheitskriterien: NMR.-Spektren, Mikroanalyse, Dünnschichtchromatogramm.

2. *Messung der pK_a -Werte*. Die pK_a -Werte der Tab.1 (= pK -Werte der konjugaten Säuren) wurden nach [2] spektrophotometrisch in Äthanol/wässrige Schwefelsäure-(20:80 Vol.-%)-Gemischen bestimmt, wobei sich die pK_a -Werte auf die in [2] erstellte, für dieses Lösungsmittelsystem gültige *Hammett*'sche H_0 -Skala beziehen. Der genaue Gehalt der Lösungen an Schwefelsäure wurde jeweils titrimetrisch bestimmt. Die Spektren wurden auf einem registrierenden *Zeiss*-Spektrophotometer (Typ RPQ 20 A) aufgenommen. Die alkoholische Stammlösung der Azoverbindungen wurde mit den jeweiligen Schwefelsäuregemischen unter Kühlung und im Dunkeln gemischt, da in einigen Fällen bei zu starker Erwärmung oder Lichteinfall Reaktionen eintraten.

Die vorliegende Arbeit ist Teil des Projekts Nr. 2.120.69 SR des *Schweizerischen Nationalfonds*. Die experimentellen Untersuchungen wurden im Laboratorium für organische Chemie der ETH Zürich durchgeführt. Den Firmen *J. R. Geigy S.A.* und *CIBA Aktiengesellschaft* (Basel) danke ich für ihre Unterstützung.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] *E. Haselbach & E. Heilbronner*, *Helv.* 51, 16 (1968).
- [2] *H. H. Jaffé & R. W. Gardner*, *J. Amer. chem. Soc.* 80, 319 (1958); *Si-Jung Yeh & H. H. Jaffé*, *ibid.* 81, 3279, 3283 (1959).
- [3] *F. Gerson, E. Heilbronner, A. van Veen & B. M. Wepster*, *Helv.* 43, 1889 (1960).
- [4] *E. Haselbach & E. Heilbronner*, *Tetrahedron Letters*, 1967, 4531.
- [5] *J. H. Collins & H. H. Jaffé*, *J. Amer. chem. Soc.* 84, 4708 (1962); *M. Isaks & H. H. Jaffé*, *ibid.* 86, 2209 (1964).
- [6] *G. Cilento*, *J. org. Chemistry* 24, 2015 (1959).
- [7] *G. Saupe & H. Maier*, *Z. Naturf.* 18a, 336 (1963).
- [8] *M. A. Hoefnagel, A. van Veen & B. M. Wepster*, *Rec. Trav. chim. Pays-Bas* 88, 562 (1969).
- [9] *E. Haselbach*, Dissertation Nr. 3968, ETH Zürich, 1967.
- [10] *H. H. Jaffé*, *Chem. Rev.* 53, 191 (1953).
- [11] *B. M. Wepster*, *Rec. Trav. chim. Pays-Bas*, 78, 815 (1959).
- [12] *L. P. Hammett*, *J. Amer. chem. Soc.* 59, 96 (1937).
- [13] *R. W. Taft Jr.*, «Separation of Polar, Steric and Resonance Effects in Reactivity» in «Steric Effects in Org. Chemistry», *John Wiley & Sons*, New York 1956.
- [14] *J. Weinstein & E. McInich*, *J. Amer. chem. Soc.* 82, 6064 (1960).
- [15] *E. Haselbach*, unveröffentlichte Resultate, vgl. auch [9].
- [16] *K. Elbs & B. Schwarz*, *Z. Elektrochem.* 7, 134, 146 (1900).
- [17] *E. Bamberger*, *Ber. deutsch. chem. Ges.* 59, 423 (1926).
- [18] *G. Schultz*, *Ber. deutsch. chem. Ges.* 17, 476 (1884).
- [19] *A. G. Green & F. M. Rowe*, *J. chem. Soc.* 101, 2443 (1912).
- [20] *E. Bamberger*, *Ber. deutsch. chem. Ges.* 29, 102 (1896); *E. Bamberger & R. Hübner*, *ibid.* 36, 3803 (1903).
- [21] *B. Krause*, *Ber. deutsch. chem. Ges.* 32, 125 (1899); *A. Medola*, *J. chem. Soc.* 47, 658 (1885).
- [22] *M. Martinoff*, *C. r. hebd. Séances Acad. Sci.* 223, 747 (1946); *P. Jakobsen & F. Hömigsberger*, *Ber. deutsch. chem. Ges.* 36, 4102 (1903).
- [23] *B. Muxfeldt*, *Chem. Ber.* 92, 3142 (1959); *L. Ruchti*, Diplomarbeit ETH, Zürich 1965.