

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] C. H. Eugster, R. Buchecker, Ch. Tschärner, G. Uhde & G. Ohloff, *Helv.* 52, 1729 (1969).
 [2] R. Buchecker, H. Yokoyama & C. H. Eugster, *Helv.* 53, 1210 (1970).
 [3] L. Bartlett, W. Klyne, W. P. Mose, P. M. Scopes, G. Galasko, A. K. Mallams, B. C. L. Weedon, J. Szabolcs & G. Tóth, *J. chem. Soc. (C)* 1969, 2527.
 [4] C. H. Eugster, *Angew. Chem.* 82, 259 (1970); D. Goodfellow, G. P. Moss & B. C. L. Weedon, *Chem. Commun.* 1970, 1578.
 [5] J. W. Porter & D. G. Anderson, *Arch. Biochemistry Biophysics* 97, 520 (1962); S. C. Kushwaha, Ginzaburo Suzue, S. Subbarayan & J. W. Porter, *J. biol. Chemistry* 245, 4708 (1970).
 [6] R. J. H. Williams, G. Britton & T. W. Goodwin, *Biochem. J.* 105, 99 (1967).
 [7] J. W. Porter & M. M. Murphey, *Arch. Biochemistry* 32, 21 (1951).
 [8] R. J. H. Williams, G. Britton, J. M. Charlton & T. W. Goodwin, *Biochem. J.* 104, 767 (1967).
 [9] J. D. Bu'Lock, D. J. Austin, G. Snatzke & L. Hruban, *Chem. Commun.* 1970, 255.

31. Über den Verteilungssatz der Auxochrome bei Azokörpern, I Di- und Tetramethoxy-azobenzole

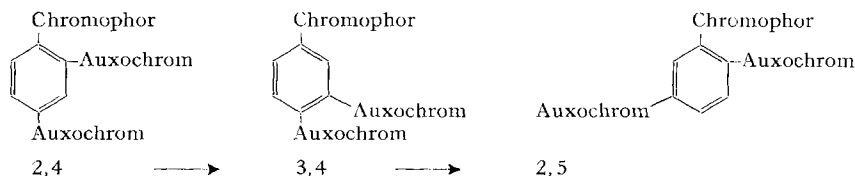
von K. Kokkinos¹⁾ und R. Wizinger

Institut für Farbenchemie der Universität Basel

(12. XI. 70)

Summary. The validity of the rule of repartition of the auxochromes is examined for some symmetric tetramethoxy-azobenzenes, dimethoxy-azobenzenes, and dimethoxy-4'-nitro-azobenzenes whose methoxy groups are in 2,4-, 3,4- and 2,5-position. The rule is confirmed with 2,4- and 2,5-derivatives. The long wave lengths absorption maxima of 3,4,3',4'-tetramethoxy-azobenzene and of 3,4-dimethoxy-4'-nitro-azobenzene are situated at shorter wave lengths than expected.

In den Jahren von 1906–1920 machte *Hugo Kauffmann* mehrfach [1–5] auf folgendes eigenartige Phänomen aufmerksam: Befinden sich an einem Benzolring ein Chromophor (im Sinne *O. N. Witts*) und zwei Auxochrome, so nimmt die Farbtiefe zu in der Reihenfolge



Diese Regel bezeichnete er als «Verteilungssatz der Auxochrome» [5].

Kauffmann belegte seine Regel mit Beispielen aus den Reihen der Nitrokörper [1], der symmetrischen Tetramethoxy-azokörper [2], der Kondensationsprodukte von Dimethoxybenzaldehyden mit methylenaktiven Verbindungen [4] und – besonders eindrucksvoll – der Halochromieerscheinungen der Polymethoxy-triphenylcarbinole und methoxylierten ungesättigten Ketone [3].

¹⁾ Greek Atomic Energy Commission, Aghia Parasuevi Attikis, Athens.

Die Darlegungen von *H. Kauffmann* fanden nicht die verdiente Beachtung und gerieten weitgehend in Vergessenheit. Später erkannte *Wizinger* [6], dass dem Verteilungssatz weitreichende Bedeutung zukommt. Das Thema ist inzwischen am Institut für Farbenchemie der Universität Basel eingehend bearbeitet worden. Eine zusammenfassende Darstellung erschien 1965 [7], doch ist die Mehrzahl der Experimentalarbeiten noch nicht veröffentlicht worden. Im folgenden teilen wir die Hauptergebnisse unserer Untersuchungen zu Azokörpern in knapper Form mit.

Kauffmann & Kugel [2] hatten den Verteilungssatz an folgenden Tetramethoxyazobenzolen überprüft:

I		Festkörperfarbe (Angaben nach <i>Kauffmann</i>) orangerot	Farbe in salzsaurer Lösung (Angaben nach <i>Kauffmann</i>) rot
II		orange gelb	carmoisinrot
III		dunkelrot	blau

Bei den Halochromiefarben in Salzsäure und bei den Festkörperfarben von I und III findet sich der Verteilungssatz bestätigt. Die nur orange gelbe Festkörperfarbe von II passt allerdings nicht ins Bild. *Kauffmann* äussert sich nicht über diese Störung.

Kauffmann musste sich damals mit subjektiven Farbangaben begnügen. Diese ermöglichen aber keine sicheren Schlüsse auf die Lage der Maxima. Wir haben daher die Spektren der Lösungen dieser drei Substanzen in Äthanol und in Eisessig ausgemessen²⁾.

Da wir uns zunächst zum Ziel setzten, zu prüfen, ob der Verteilungssatz sich in grossen Zügen bestätigt, besprechen wir in dieser und den beiden nächsten Abhandlungen nur die längstwelligsten Maxima. Die Diskussion der im experimentellen Teil angegebenen kürzerwelligsten Maxima stellen wir vorläufig zurück, desgleichen die Erörterung, inwieweit sterische Effekte Bandenform und Extinktion beeinflussen.

Kauffmanns Angaben über die Festkörperfarben können wir bestätigen. In Äthanol löst sich I orange gelb, II gelb, III orange. In diesem Lösungsmittel wurde für die längstwelligsten Maxima und $\log \epsilon$ ermittelt:

Stellung der CH_3O -Gruppen	I 2, 4, 2', 4'	II 3, 4, 3', 4'	III 2, 5, 2', 5'
λ_{max} in nm ($\log \epsilon$)	381 (4,01)	370 (4,382) 384 (4,378)	411 (3,89)

In Eisessiglösung treten die gleichen längstwelligsten Maxima auf (Verschiebungen höchstens 2 nm). Bei I macht sich auf dem nach längeren Wellen absteigenden Ast der

²⁾ Mit *Beckman*-Spektrophotometer DK-2.

Kurve eine sehr starke Schulter mit Maximum bei 508 (3,852) bemerkbar. Auch in grosser Verdünnung ist die Lösung orangefarben. Dies ist auf eine partielle Protonierung zurückzuführen. Das 2,4,2',4'-Tetramethoxy-azobenzol ist also schon ziemlich stark basisch.

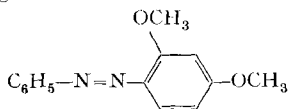
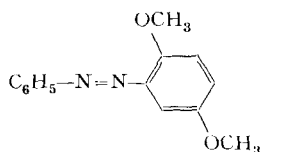
In äthanolischer Lösung ist bei I und III der Verteilungssatz erfüllt. Bemerkenswert ist das Absinken des $\log \epsilon$ von 4,01 auf 3,89 beim Übergang von I nach III. Diesem Phänomen begegnet man auch in anderen Reihen.

II zeigt zwei nahe beieinander liegende Maxima nahezu gleicher Intensität, die durch ein schwaches Minimum getrennt sind. Für das Maximum 384 gegenüber 381 bei I wäre der Verteilungssatz soeben erfüllt. Die ziemlich symmetrische Doppelbande von II ist sehr steil. Der absteigende Ast reicht nicht weit in das sichtbare Gebiet. Bei I dagegen sinkt die Kurve nach längeren Wellen viel langsamer ab. Bei 399 (3,97) und 430 (3,77) sind zwei Schultern zu beobachten. Infolgedessen sind Festkörper- und Lösungsfarbe tiefer als bei II, trotzdem das Maximum von I schwach hypsochrom verschoben ist.

Wir wollten nun die einfacher gebauten drei Dimethoxy-azobenzole mit Methoxygruppen in 2,4-, 3,4- und 2,5-Stellung in die Untersuchung einbeziehen. Bekannt war nur das 2,4-Derivat.

Das 3,4-Dimethoxy-azobenzol haben wir vergeblich versucht, durch Methylierung von 3-Methoxy-4-hydroxy-azobenzol zu erhalten. Bei allen Kuppelungsversuchen von Phenyldiazoniumchlorid mit Guajakol in alkoholischem Medium entstanden nur schmierige Produkte, aus denen weder durch Kristallisationsversuche noch durch Hochvakuumdestillation eine reine Substanz zu erhalten war. Negativ verliefen auch alle Versuche zur Methylierung von 3,4-Dihydroxy-azobenzol. Dagegen gelang die Darstellung des 2,5-Dimethoxy-azobenzols. Die Einwirkung von Phenyldiazoniumchlorid auf das Natriumsalz des Hydrochinonmonomethyläthers bei Gegenwart von Natriumacetat führte in guter Ausbeute zum 2-Hydroxy-5-methoxy-azobenzol (V), das in Methanol mit Methyljodid und Kaliumhydroxyd das 2,5-Dimethoxy-azobenzol (VI) ergab.

Beim 2,4- und 2,5-Dimethoxy-azobenzol tritt der Verteilungssatz sehr deutlich in Erscheinung:

IV		Festkörperfarbe Lösungsfarbe (Eg) λ_{max} ($\log \epsilon$) (Eg)	gelbbrot gelb 364 (4,29)
VI		Festkörperfarbe Lösungsfarbe (Eg) λ_{max} ($\log \epsilon$) (Eg)	rot orange 391 (3,58)

Wiederum sinkt beim 2,5-Derivat $\log \epsilon$ ab, und zwar um 0,7 Zehnerpotenzen.

Anschliessend untersuchten wir noch die 4'-Nitroderivate des 2,4-, 3,4- und 2,5-Dimethoxy-azobenzols, von denen nur das 2,4-Dimethoxy-4'-nitro-azobenzol (VII) bekannt war. 3,4-Dimethoxy-4'-nitro-azobenzol (VIII) und 2,5-Dimethoxy-4'-nitro-

azobenzol (IX) erhielten wir durch Methylieren von 3-Methoxy-4-hydroxy- [8] bzw. 2-Hydroxy-5-methoxy-4'-nitro-azobenzol [9] mit Methyljodid und Alkali.

VII		Festkörperfarbe Lösungsfarbe (A) λ_{max} (log ϵ) (A)	rot gelborange 407 (4,35)
VIII		Festkörperfarbe Lösungsfarbe (A) λ_{max} (log ϵ) (A)	orangerot orangegelb 393 (4,31)
IX		Festkörperfarbe Lösungsfarbe (A) λ_{max} (log ϵ) (A)	tiefrot orange 427 (3,86)

Auch in dieser Reihe stimmt das Verhalten des 2,4- und des 2,5-Derivates mit dem Verteilungssatz überein. Gegenüber dem 2,4-Dimethoxykörper ist beim 2,5-Isomeren log ϵ abermals abgesunken, nämlich um rund 0,5 Zehnerpotenzen.

Das 3,4-Derivat VIII dagegen fällt aus der Reihe: Gegenüber VII ist ein hypsochromer Effekt von 14 nm eingetreten. Solchen Ausnahmen sind wir auch in anderen Reihen mit schwachen Auxochromen begegnet. Die zusammenfassende Behandlung dieses Problems muss einer besonderen Abhandlung vorbehalten bleiben (s. hierzu [7], S. 343).

Experimentelles. – 2,4,2',4'-Tetramethoxy-azobenzol (I). Nach [2], S. 2387, durch Kuppeln von diazotiertem 4-Aminoresorcindimethyläther mit Resorcin und anschliessender Methylierung mit Dimethylsulfat und Natronlauge. Nach mehrfachem Umkristallisieren aus Alkohol unter Zusatz von Tierkohle, rotorangefarbene Kristalle, Smp. 181°. In Äthanol: λ_{max} 322 (3,80), 381 (4,01), Schultern bei 399 (3,97) und 430 (3,77); λ_{min} 355 (3,78). In Eisessig: λ_{max} 381 (4,33), 508 (3,852); λ_{min} 288 (3,50), 492 (3,845).

3,4,3',4'-Tetramethoxy-azobenzol (II). Nach [2], S. 2388, durch Reduktion von 4-Nitroveratrol mit Zinkstaub in alkoholischer Kalilauge. Umkristallisieren aus Äthanol unter Zusatz von Tierkohle. Gelbe Kriställchen, Smp. 163°. In Äthanol: λ_{max} 370 (4,382), 384 (4,378); λ_{min} 284 (3,64). In Eisessig: λ_{max} 372 (4,214), 385 (4,196); λ_{min} 293 (3,70).

2,5,2',5'-Tetramethoxy-azobenzol (III). Nach [2], S. 2389, analog dem vorigen aus Nitrohydrochinondimethyläther. Aus Äthanol dunkelrote Kristalle, Smp. 142°. In Äthanol: λ_{max} 315 (3,87), 411 (3,89); λ_{min} 353 (3,59). In Eisessig: λ_{max} 304 (3,77), 411 (3,76); λ_{min} 287 (3,73), 353 (3,51).

2,4-Dimethoxy-azobenzol (IV). Nach [10] durch Methylieren von 2,4-Dihydroxy-azobenzol mit Methyljodid und KOH in Methanol. Aus Äthanol rote Kristalle. In Eisessig: λ_{max} 364 (4,24); λ_{min} 288 (3,61).

2-Hydroxy-5-methoxy-azobenzol (V). Diazoniumlösung von 18,6 g (0,2 Mol) Anilin, 200 ml Wasser, 54 ml konz. Salzsäure und 14 g Natriumnitrit in 80 ml Wasser fließen lassen zu Lösung von 24,8 g (0,2 Mol) Hydrochinonmonomethyläther in 250 ml 10-proz. Natronlauge. Nach zwei Stunden Farbstoff mit verd. Salzsäure ausfällen. Aus Alkohol/Wasser (1:1) orangerote Nadeln, Smp. 72°. In Eisessig: λ_{max} 254, 323, 422; λ_{min} 277, 368. In Äthanol+NaOH: λ_{max} 322, 502; λ_{min} 380.

$C_{13}H_{12}N_2O_2$	Ber. C 68,41	H 5,30	N 12,27	O 14,02%
(228,5)	Gef. „ 68,10	„ 5,30	„ 12,30	„ 14,00%

2,5-Dimethoxy-azobenzol (VI). 11,4 g (0,05 Mol) V und 3,5 g KOH in möglichst wenig siedendem Methanol lösen. 9,2 g Methyljodid zugeben. 6 Std. unter Rückfluss erhitzen. Nach Stehen über Nacht Produkt aus Äthanol/Wasser 1:1 umkristallisieren. Smp. 76°. In Eisessig: λ_{max} 307 (3,89), 391 (3,58); λ_{min} 358 (3,47).

$C_{14}H_{14}N_2O_2$ (242,3) Ber. C 69,42 H 5,78 N 11,57% Gef. C 69,39 H 5,74 N 11,65%

2,4-Dimethoxy-4'-nitro-azobenzol (VII). Nach [11] durch Kuppeln von *p*-Nitrophenyldiazoniumsalz mit Resorcindimethyläther in Eisessig. Aus Alkohol rote Nadelchen, Smp. 152°. In Äthanol: λ_{max} 407 (4,35); λ_{min} 299 (3,51).

3,4-Dimethoxy-4'-nitro-azobenzol (VIII). Lösung von 13,6 g (0,05 Mol) 3-Methoxy-4-hydroxy-4'-nitro-azobenzol [8] in wenig Methanol mit 100 ml 2N Natronlauge bis zur Lösung erwärmen. 10 g Methyljodid zugeben und 6 Std. unter Rückfluss kochen. Nach Abkühlen Niederschlag abnutschen. Aus Äthanol orangefarbene Nadelchen, Smp. 158°. In Äthanol: λ_{max} 276 (3,92), 393 (4,31); λ_{min} 300 (3,79).

$C_{14}H_{13}N_3O_4$ Ber. C 58,53 H 4,56 N 14,63 O 22,28%
(287,3) Gef. „ 58,50 „ 4,70 „ 15,00 „ 21,93%

2,5-Dimethoxy-4'-nitro-azobenzol (IX). 6,8 g (0,025 Mol) 2-Hydroxy-5-methoxy-4'-nitroazobenzol [9] und 2 g KOH in wenig Methanol in der Wärme lösen. 5 g Methyljodid zugeben und 8 Std. unter Rückfluss kochen. Lösung weitgehend einengen. Kristallbrei abnutschen. Aus Äthanol tiefrote Nadelchen, Smp. 92/94°. In Äthanol: λ_{max} 328 (4,18), 427 (3,86); λ_{min} 380 (3,68).

$C_{14}H_{13}N_3O_4$ (287,3) Ber. C 58,53 H 4,56 N 14,63% Gef. C 58,30 H 4,80 N 14,70%

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] H. Kauffmann & W. Franck, Ber. deutsch. chem. Ges. 39, 2722 (1906).
 [2] H. Kauffmann & W. Vogel, Ber. deutsch. chem. Ges. 44, 2386 (1911).
 [3] H. Kauffmann & F. Kieser, Ber. deutsch. chem. Ges. 46, 3789 (1913).
 [4] H. Kauffmann, Ber. deutsch. chem. Ges. 52, 1422 (1919).
 [5] H. Kauffmann, «Die Beziehungen zwischen Fluoreszenz und chemischer Konstitution», S. 34, Enke Verlag, Stuttgart 1906; «Die Valenzlehre», S. 501, Enke Verlag, Stuttgart 1911; «Beziehungen zwischen physikalischen Eigenschaften und chemischer Konstitution», S. 295, Chemie in Einzeldarstellungen, Band X, Enke Verlag, Stuttgart 1920.
 [6] R. Wizinger, «Organische Farbstoffe», S. 43, 49, 52, Dümmler Verlag, Bonn 1933.
 [7] R. Wizinger, Chimia 9, 339 (1965).
 [8] Y. Yemura, M. Yokozima & L. Endo, Chem. Zbl. 1927 I, 3068.
 [9] G. Leonardi, R. A. L. [5] 16 II, 645.
 [10] J. Bechol, Ber. deutsch. chem. Ges. 22, 2375 (1889).
 [11] K. H. Meyer, Liebigs Ann. Chem. 398, 77 (1913).