

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] I. Mitt. Helv. 54, 330 (1971).
 [2] *St. v. Kostanecki*, Ber. deutsch. chem. Ges. 21, 3119 (1888).
 [3] *O. N. Witt & Fr. Mayer*, Ber. deutsch. chem. Ges. 26, 1073 (1893).
 [4] *O. N. Witt*, Ber. deutsch. chem. Ges. 26, 1908 (Fussnote), (1893).
 [5] *O. N. Witt & Ed. S. Johnson*, Ber. deutsch. chem. Ges. 26, 1908 (1893).
 [6] *R. Meldola*, J. chem. Soc. 47, 660 (1885).
 [7] *O. N. Witt & Fr. Mayer*, Ber. deutsch. chem. Ges. 26, 1074 (1893).
 [8] 'Organic Electronic Spectral Data', II, 484, und I, 657, Interscience Publishers, New York, London.

33. Über den Verteilungssatz der Auxochrome bei Azokörpern, III Azokörper mit zueinander *p*-ständigen Auxochromen

von **K. Kokkinos** und **R. Wizinger**

Institut für Farbenchemie der Universität Basel

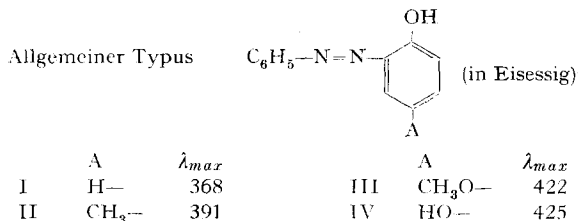
(12. XI. 70)

Summary. It is shown with some derivatives of 2-hydroxy-azobenzene and 2-hydroxy-4'-nitro-azobenzene that – in conformity with the rule of repartition – auxochromes in *p*-position have a strong bathochromic effect.

In den Mitteilungen I [1] und II [2] wurde gezeigt, dass Azokörper mit Auxochromen in 2,5-Stellung zur Azogruppe bei längeren Wellen absorbieren als die Isomeren mit Auxochromen in 2,4- oder 3,4-Stellung. Bei den dort angeführten Beispielen waren die zueinander *p*-ständigen Auxochrome stets gleich. Wir haben nun auch einige Azokörper mit zwei verschiedenen Auxochromen untersucht. Dabei interessierte uns die Frage, ob nicht schon schwache Auxochrome in 5-Stellung (*m*-Stellung zur Azogruppe) relativ stark bathochrom wirken können.

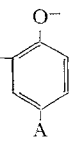
Zu diesem Zweck haben wir zunächst folgende Azokörper miteinander verglichen: 2-Hydroxy-azobenzol (I), 2-Hydroxy-5-methyl-azobenzol (II), 2-Hydroxy-5-methoxy-azobenzol (III) und 2,5-Dihydroxy-azobenzol (IV).

2-Hydroxy-azobenzol wurde nach *Bamberger* [3] aus dem bei der Kuppelung von Phenyldiazoniumchlorid mit Phenol entstehenden Rohprodukt durch Wasserdampfdestillation in einer Ausbeute von 0,8% isoliert. 2-Hydroxy-5-methyl-azobenzol (II) stellten wir dar nach *Noelting & Kohn* [4] aus Phenyldiazoniumchlorid und *p*-Kresolnatrium. III und IV sind in den Mitteilungen I [1] und II [2] beschrieben worden. Bei unserem Überblick betrachten wir, wie in Mitteilung I und II, nur die längstwelligen Maxima.



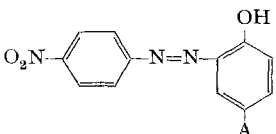
Der Grundkörper I (A = H) zeigt eine von einem Minimum bei 264 nm ($\log \epsilon = 3,72$) steil aufsteigende Bande mit Maximum bei 324 (4,07). Aus dem absteigenden Ast tritt eine deutliche Schulter hervor mit λ_{max} 368 (3,98). Bei den Substanzen II-IV mit je einem Auxochrom in 5-Stellung treffen wir ebenfalls eine steile Bande an mit scharfem praktisch gleichbleibendem Maximum (320-325). Dieser steilen Bande ist, von dieser durch ein deutliches Minimum (zwischen 364 und 370) getrennt, eine längerwellige niedrigere breitere Bande vorgelagert, deren Maximum sich mit der Natur des 5-ständigen Auxochroms stark ändert. Wir dürfen also annehmen, dass das Schultermaximum 368 nm beim Grundkörper ebenfalls einer zweiten längerwelligen Bande zuzuordnen ist, nur dass diese sich mit der kürzerwelligen Bande teilweise überschneidet.

Die bathochromen Effekte des 5-ständigen Auxochroms betragen 23 nm für die Methylgruppe, 54 nm für die CH_3O - und 57 nm für die HO-Gruppe. So starke Wirkungen durch Auxochrome in *m*-Stellung zur Azogruppe hätte man ohne Kenntnis des Verteilungssatzes sehr wahrscheinlich nicht vorausgesehen.

| | | | | | |
|-------------------|-----------------|--|-----|----------------------------|-------------------|
| Allgemeiner Typus | | $\text{C}_6\text{H}_5\text{-N=N-}$  | | Na^+ (in Äthanol) | |
| A | λ_{max} | Lösungs- farbe | A | λ_{max} | Lösungs- farbe |
| I | H— | orange | III | CH_3O — | rot |
| II | CH_3 — | rot | IV | O — | violett |

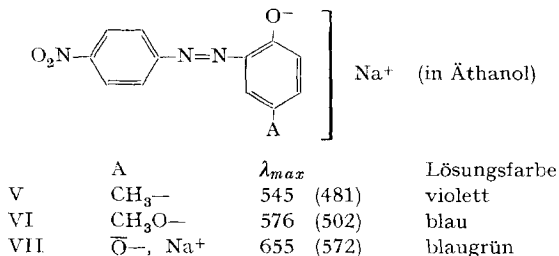
Hier befinden sich die längstwelligeren Banden zum grössten Teil im sichtbaren Gebiet. Daher sind die Unterschiede in den subjektiven Farbtönen wesentlich grösser als bei den freien Hydroxykörpern, deren Lösung in der gleichen Verdünnung (ca. $5 \cdot 10^{-5}\text{M}$) nur zitronengelb bis orangegelb sind. Beim Natriumsalz des 2-Hydroxyazobenzols ist die längstwellige Bande schon deutlich ausgebildet.

In der Meinung, dass wahrscheinlich die bathochromen Effekte noch deutlicher werden würden, haben wir noch soweit als möglich die analogen Azokörper mit einer Nitrogruppe in 4'-Stellung herangezogen. Leider ist der I entsprechende Grundkörper, das 2-Hydroxy-4'-nitro-azobenzol, noch nicht bekannt. Das 2-Hydroxy-5-methyl-4'-nitro-benzol (V) und das 2-Hydroxy-5-methoxy-4'-nitro-azobenzol (VI) stellten wir nach den Angaben der Literatur [5] [6] erneut dar durch Kuppeln von *p*-Nitrophenyldiazoniumchlorid mit *p*-Kresolnatrium bzw. mit Hydrochinonmonomethyläther in Acetatlösung. Das 2,5-Dihydroxy-4'-nitro-azobenzol haben wir in [2] beschrieben. Wie dort berichtet wurde, ist es in Eisessig so schwer löslich, dass das Spektrum in diesem Solvens nicht ausgemessen werden konnte. So mussten wir uns bei den freien Hydroxyazokörpern auf V und VI beschränken:

| | | | |
|---|-------------------------|---|--|
|  | | (in Eisessig) | |
| A | λ_{max} | Lösungsfarbe (ca. $5 \cdot 10^{-5}\text{M}$) | |
| V | CH_3 — | gelb | |
| VI | CH_3O — | orange | |

Bei den analogen Azokörpern ohne Nitrogruppe (II und III) waren die Maxima 391 und 422 nm (Δ 31 nm). Bei V und VI ist die bathochrome Wirkung des Ersatzes von CH_3 – durch CH_3O – auf 47 nm angestiegen.

Da das Natriumsalz von VII löslich ist, können wir bei den Lösungen in alkoholischer Natronlauge die drei Derivate V, VI und VII in Betracht ziehen.



Zum Vergleich sind in Klammern die Maxima der Farbsalze ohne Nitrogruppen angegeben. Die Effekte sind noch deutlicher geworden.

Gering ist die Zahl der soeben angeführten Beispiele. Mit dem unbedingt erforderlichen systematischen Ausbau ist begonnen (Untersuchung der 2,2'-Dimethoxy-, 2-Methoxy-2'-hydroxy-, 2,2'-Dihydroxy-azokörper u. a. [7]). Schon jetzt lässt sich mit Bestimmtheit sagen, dass normalerweise auch in der Azoreihe 2,5-ständige Auxochrome besonders stark bathochrom wirken. Allein das umfangreiche Sortiment der Naphtol-AS-Kombinationen weist eine beachtliche Zahl wichtiger Beispiele auf, welche diese Regel bestätigen.

Experimentelles. (Absorptionsmaxima und -minima in nm, $\log \epsilon$ in Klammern angegeben. Sch = Schulter). – 2-Hydroxy-azobenzol (I). Isolierung nach *Bamberger* [3]. Aus Äther orangefarbene Kriställchen, Smp. 80°. Ausbeute 0,8%. In Eisessig: λ_{max} 324 (4,07), 368 (3,98) Sch; λ_{min} 269 (3,92). In Äthanol: λ_{max} 324 (4,18), 370 (3,93) Sch; λ_{min} 264 (3,17). In Äthanol + NaOH: λ_{max} 318 (ca. 3,96), 463 (ca. 3,94); λ_{min} 364 (ca. 3,54) (s. theoret. Teil).

2-Hydroxy-5-methyl-azobenzol (II). Nach *Noelting & Kohn* [4]. Aus Benzol orangegelbe Nadelchen, Smp. 108°. In Eisessig: λ_{max} 320 (4,26), 390 (3,84); λ_{min} 364 (3,80). In Äthanol: λ_{max} 325 (4,27), 391 (3,89); λ_{min} 364 (3,82). In Äthanol + NaOH: λ_{max} 324 (4,03), 481 (3,99); λ_{min} 278 (3,60), 374 (3,28).

2-Hydroxy-5-methyl-4'-nitro-azobenzol (V). Nach *Mehner* [5]. Aus Alkohol braune Nadeln, Smp. 186°. In Eisessig: λ_{max} 336 (4,35), 418 (3,96); λ_{min} 385 (3,88). In Äthanol + NaOH: λ_{max} 353 (4,10), 545 (4,17); λ_{min} 419 (3,44).

2-Hydroxy-5-methoxy-4'-nitro-azobenzol (VI). Nach *Vemura, Yokozima & Endo* [6]. Aus Äthanol tiefrote Kristalle, Smp. 162°. In Eisessig: λ_{max} 334 (4,33), 465 (3,89); λ_{min} 392 (3,62). In Äthanol + NaOH: λ_{max} 352 (4,16), 576 (4,24); λ_{min} 431 (3,55).

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] 1. Mitt. *Helv.* 54, 330 (1971).
- [2] 2. Mitt. *Helv.* 54, 335 (1971).
- [3] *E. Bamberger*, *Ber. deutsch. chem. Ges.* 33, 3189 (1900).
- [4] *E. Noelting & O. Kohn*, *Ber. deutsch. chem. Ges.* 17, 351 (1884).
- [5] *H. Mehner*, *J. prakt. Chem.* [2] 65, 453 (1902).
- [6] *Y. Vemura, H. Yokozima & L. Endo*, *Chem. Zbl.* 1927 I, 3068.
- [7] *K. Kokkinos*, *Diss.* Basel 1964.