

Notiz zur Solvatochromie von Azo-Farbstoffen

VON F. GERSON, E. HEILBRONNER, O. NEUNHOEFFER UND H. PAUL

Inhaltsübersicht

Die Lage (λ_{\max}) und die Intensität (ϵ_{\max}) des langwelligsten $\pi \rightarrow \pi^*$ -Überganges einer früher beschriebenen Reihe von Azo-Verbindungen wurden auf ihre Lösungsmittelabhängigkeit hin neu untersucht, wobei sich signifikante Abweichungen zu den seinerzeit veröffentlichten Werten ergaben.

In einer kürzlich erschienenen Arbeit von O. NEUNHOEFFER u. H. PAUL¹⁾ wurden für die Farbstoffe I bis VIII, die den langwelligsten $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergang betreffenden absorptions-spektroskopischen Daten (λ_{\max} , ϵ_{\max}) veröffentlicht. Diese Größen zeigten eine deutliche Abhängigkeit vom verwendeten Lösungsmittel (Hexan, Benzol, Methanol, Benzylalkohol), wobei vor allem der beträchtliche bathochrome und hypochrome Einfluß des Lösungsmittels Benzylalkohol auf Lage und Extinktion der untersuchten Absorptions-Bande bemerkenswert war. Da für Verbindungen vom Typus I bis VIII das Auftreten eines solchen, den Erwartungswert²⁾ weit übersteigenden Effektes, im Zusammenhang mit Arbeiten über Elektronenstruktur und physikalisch-chemische Eigenschaften von Azo-Verbindungen³⁾ von besonderem Interesse war, wurden die Messungen wiederholt und durch neue ergänzt. In der vorliegenden Arbeit sollen die Resultate dieser Messungen, die gegenüber den ursprünglichen Daten¹⁾ einige Abweichungen ergaben, zusammengefaßt werden.

Sämtliche Messungen wurden mittels eines registrierenden Spektrophotometers (BECKMAN, Modell DK 1) aufgenommen. Die Auswertung der Absorptionskurven geschah nach einem, an anderer Stelle zu beschreibenden Verfahren⁴⁾, welches im Prinzip darin besteht, daß die Kurve in der Nähe des Maximums durch orthogonale Polynome approxi-

¹⁾ O. NEUNHOEFFER u. H. PAUL, J. prakt. Chem. [4] **5**, 212 (1958).

²⁾ Vgl. z. B. S. HÜNIG u. K. REQUARDT, Liebigs Ann. Chem. **592**, 180 (1955); K. DIMROTH, Angew. Chem. **60**, 70 (1948).

³⁾ F. GERSON u. E. HEILBRONNER, Helv. chim. Acta **41**, 1445 (1958); F. GERSON, J. SCHULZE u. E. HEILBRONNER, Helv. chim. Acta **41**, 1463 (1958); F. GERSON, T. GÄUMANN u. E. HEILBRONNER, Helv. chim. Acta **41**, 1481 (1958).

⁴⁾ E. HEILBRONNER, J. of applied Statistics (im Druck).

miert und der Scheitelwert dieser Näherungsfunktion bestimmt wird. Auf diese Art erhält man bei flachen oder stark asymmetrischen Maxima eine objektivere Schätzung für λ_{\max} .

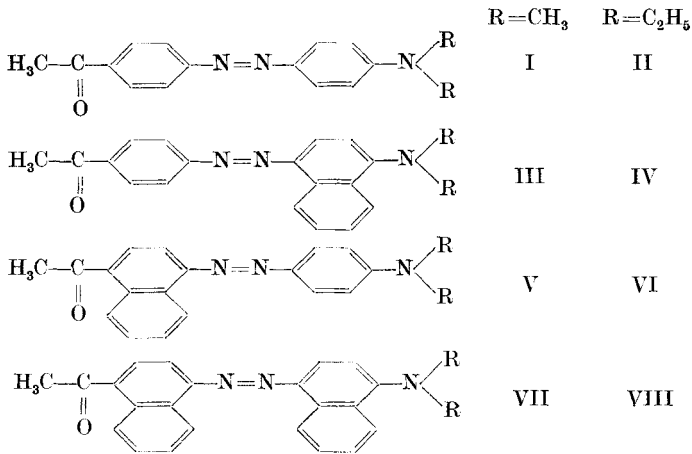


Tabelle 1

Lage (λ_{\max} in $m\mu$) und Intensität (ϵ_{\max}) des Maximums der langwelligsten Absorptionsbande der Verbindungen I bis VIII in Gemischen von Benzol/Methanol.

x = Molenbruch Methanol. Standardabweichung der Wellenlängen-Angaben = 0,4 $m\mu$.
Standardabweichung der Intensitäts-Angaben = 300 Einheiten

Verbd.	x				
	0,00	0,25	0,50	0,75	1,00
I	440,8	448,2	450,7	451,4	444,6
	29 500	29 000	30 300	30 800	32 000
II	450,1	461,2	465,2	466,3	460,6
	29 800	30 000	31 500	32 300	34 300
III	453,3	457,3	457,7	455,3	449,2
	19 200	19 100	19 100	18 900	19 600
IV	453,0	457,0	457,8	455,7	449,8
	18 000	17 700	17 700	17 600	18 600
V	461,3	467,6	470,6	471,5	464,8
	28 800	28 400	28 700	29 300	31 200
VI	471,4	478,3	482,2	483,1	478,7
	31 300	30 700	31 100	31 900	34 500
VII	468,9	472,3	473,1	471,5	466,7
	19 100	19 000	19 000	19 300	20 700
VIII	467,6	471,1	472,6	471,5	467,1
	18 900	18 400	18 500	18 900	20 500

In Tab. 1 ist λ_{\max} und ϵ_{\max} der uns interessierenden Bande für die Verbindungen I bis VIII in Funktion des Molenbruches x an Methanol im Lösungsmittelsystem Benzol/Methanol angegeben. Die in reinem Benzol ($x = 0$) und in reinem Methanol ($x = 1,00$) gemessenen Werte, die eine Wiederholung der bereits veröffentlichten Daten darstellen, stimmen mit jenen im großen ganzen überein, wenn man die Verschiedenheit der Aufnahmegeräte und der Auswerte-Methodik berücksichtigt.

In Tab. 2 wurden die entsprechenden Messungen an Hand von Lösungen in Cyclohexan, Benzylalkohol, β -Phenyl-äthylalkohol und in γ -Phenyl-propylalkohol aufgenommen, wobei Meßreihen in den beiden

Tabelle 2

Lage (λ_{\max} in $m\mu$) und Intensität (ϵ_{\max}) des Maximums der langwelligsten Absorptionsbande der Verbindungen I bis VIII in Cyclohexan und in den Alkoholen $C_6H_5-(CH_2)_n-OH$ mit $n = 1, 2, 3$. ($n = 1$: Benzylalkohol, $n = 2$: β -Phenyläthylalkohol, $n = 3$: γ -Phenylpropylalkohol.)

Standardabweichung der Wellenlängen-Angaben = $0,4 m\mu$. Standardabweichung der Intensitäts-Angaben = 300 Einheiten

Verbindung	Cyclohexan	$C_6H_5-(CH_2)_n-OH$		
		$n = 1$	$n = 2$	$n = 3$
I	424,4	472,5	465,1	463,2
	31 000	30 800	29 600	28 600
II	435,7	483,7	478,4	477,2
	31 800	33 600	32 800	31 300
III	439,5	471,0	467,0	466,5
	20 700	18 200	18 300	17 600
IV	441,6	470,9	466,8	466,2
	19 100	17 300	17 100	16 300
V	442,2	488,1	482,8	480,9
	29 500	28 900	28 200	28 000
VI	451,8	498,8	494,3	493,4
	32 400	31 300	30 600	29 800
VII	453,3	485,3	483,5	482,5
	20 400	18 400	18 300	18 100
VIII	453,3	483,9	482,6	481,5
	20 300	18 300	18 000	17 900

erstgenannten Lösungsmitteln schon in der zitierten Arbeit¹⁾ zu finden sind. Während die sich auf Cyclohexan-Lösungen beziehenden Daten mit einer Ausnahme (VII) gut reproduzierbar waren, ergaben sich für

die in Benzylalkohol bestimmten λ_{\max} - und ϵ_{\max} -Werte zum Teil beträchtliche Abweichungen. Die früheren Werte, die in λ_{\max} bis zu $90 \text{ m}\mu$ und in ϵ_{\max} bis zu einem Faktor 3 von den oben stehenden differieren, täuschten den scheinbar außergewöhnlichen Umfang des Einflusses von Benzylalkohol auf Lage und Intensität der untersuchten Bande in den Verbindungen I bis VIII vor. Daß Benzylalkohol aber dennoch eine Ausnahmestellung innerhalb der verwendeten Lösungsmittel hat, ergibt sich aus dem Vergleich der λ_{\max} -Werte der acht Azo-Farbstoffe, gelöst in den Alkoholen der homologen Reihe $\text{C}_6\text{H}_5-(\text{CH}_2)_n\text{-OH}$ (Tab. 2) sowie in Methanol und in Benzol (Tab. 1).

Eine bemerkenswerte Tatsache ist, daß die Verschiebung von λ_{\max} in Abhängigkeit des Molenbruches κ an Methanol (Tab. 1) keine monotone Funktion von κ darstellt, sondern ein Extremum durchläuft, dessen Lage auf der Abszisse κ in der Gegend von $\kappa = 1/2$ liegt. Eine eingehendere Analyse der in Tab. 1 und 2 vereinigten Daten soll später⁵⁾ veröffentlicht werden.

Der CIBA Aktiengesellschaft in Basel danken F. GERSON und E. HEILBRONNER für die Unterstützung der vorliegenden Arbeit.

⁵⁾ F. GERSON u. E. HEILBRONNER, *Helv. chim. Acta* (in Vorbereitung).

Zürich, Organisch-chemisches Laboratorium der Eidg. Technischen Hochschule und

Berlin, Chemisches Institut der Humboldt-Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 2. Juni 1959.