

Komplexbildung von *trans*-Azobenzol und seinen Derivaten mit Akzeptorhalogeniden in 1,2-Dichloräthan

Von

A. Steininger und V. Gutmann

Aus dem Institut für Anorganische und Allgemeine Chemie der Technischen Hochschule Wien

Mit 1 Abbildung

(Eingegangen am 16. Dezember 1965)

Die Bildung der Koordinationsverbindungen von $SbCl_5$, $SnCl_4$, $AlCl_3$, $AlBr_3$, $GaBr_3$ und $GaCl_3$ mit *trans*-Azobenzol, *p*-Chlorazobenzol und *p*-Nitroazobenzol wurde in 1,2-Dichloräthan quantitativ untersucht. Die UV-Spektren der Azoverbindung—Akzeptor-Komplexe sind auch in 1,2-Dichloräthan unabhängig von der Natur des Akzeptorhalogenids MeX_n .

Quantitative work is described on the formation of coordination compounds of $SbCl_5$, $SnCl_4$, $AlCl_3$, $AlBr_3$, $GaBr_3$ and $GaCl_3$ with *trans*-azobenzene, *p*-chloroazobenzene and *p*-nitroazobenzene in 1,2-dichloroethane. The UV-spectra of the compounds in 1,2-dichloroethane are independent from the nature of the acceptor halide MeX_n .

Einleitung

Vor kurzem¹ wurde die Komplexbildung von *trans*-Azobenzol (*AB*), *p*-Dimethylaminoazobenzol (*DAB*) und *p*-Methoxyazobenzol (*MAB*) mit 11 Akzeptorhalogeniden (MeX_n) in Acetonitril beschrieben. Im folgenden wird über Versuche in einem weniger stark koordinierenden Lösungsmittel, dem 1,2-Dichloräthan, berichtet, wobei das Verhalten von *AB*, *p*-Chlorazobenzol (*CAB*) und *p*-Nitroazobenzol (*NAB*) mit den Akzeptorhalogeniden $SbCl_5$, $SnCl_4$, $AlCl_3$, $AlBr_3$, $GaCl_3$ und $GaBr_3$ quantitativ studiert wurde.

¹ V. Gutmann und A. Steininger, Mh. Chem. **96**, 1173 (1965).

Struktur der Komplexe

$DAB \cdot MeX_n$ und $MAB \cdot MeX_n$ liegen in zwei tautomeren Formen vor¹: MeX_n kann sich entweder an die Azogruppe (chinoide Form) oder an die NR_2 - bzw. OR -Gruppe anlagern (azoide Form). Die azoiden Formen entsprechen in ihren Absorptionseigenschaften dem AB , weil durch Zerstören der auxochromen Wirkung der Substituenten das gleiche chromophore Gerüst vorliegt wie bei AB .

Analoge Verhältnisse trifft man in wäßrig-alkoholischer Lösung an. Die Literaturwerte für das Tautomeriegleichgewicht von $[DAB \cdot H]^+$ sind sehr unterschiedlich^{2, 3}, weil das Gleichgewicht vom pH abhängt⁴. In den protonenfreien Lösungsmitteln Acetonitril und 1,2-Dichloräthan sind dagegen die Tautomeriegleichgewichte von der „Azidität“ (Akzeptorkonzentrationen $c_{MeX_n} < 10^{-2}$ Mol/l) unabhängig. Die Gleichgewichtskonstanten $K_T = \frac{[\text{chinoid}]}{[\text{azoid}]}$ (Tab. 1) sind auch unabhängig von der

Tabelle 1. Tautomeriegleichgewichtskonstanten: $K_T = \frac{[\text{chinoid}]}{[\text{azoid}]}$
bei 20° C

	K_T in CH_3CN	K_T in 1,2-Dichloräthan
$DAB \cdot MeX_n$	4,3	8,5
$MAB \cdot MeX_n$	10	14

Tabelle 2. K-Banden ($\pi-\pi^*$ -Banden) der Azoverbindungen (A) und ihrer Komplexe $A \cdot MeX_n$ in CH_3CN und Dichloräthan

$A, A \cdot MeX_n$	λ_{\max} in nm ($\epsilon \cdot 10^{-3}$)	
	in CH_3CN	in Dichloräthan
AB	320 (19,5)	320 (21,5)
$AB \cdot MeX_n$	410 (28,5)	435 (29,5)
DAB	410 (28,5)	410 (28,5)
$DAB \cdot MeX_n$	515 (53,0); 325 (3,70)	530 (57,5); 330 (2,30)
$DAB \cdot 2 SbCl_5$	405 (28,8)	430 (30,0)
MAB	345 (25,8)	345 (26,0)
$MAB \cdot MeX_n$	460 (43,5); 320 (2,05)	485 (44,8); 325* (163)
CAB	325 (24,5)	325 (24,5)
$CAB \cdot MeX_n$	425 (33,5)	455 (34,0)
NAB	330 (25,4)	335 (25,6)
$NAB \cdot MeX_n$	410 (30,5)	435 (32,0)

* = Schulter

² E. Sawicki, J. org. Chem. **21**, 605 (1956).

³ Si-Jung Yeh und H. H. Jaffé, J. Amer. Chem. Soc. **81**, 3274 (1959).

⁴ M. Isaks und H. H. Jaffé, J. Amer. Chem. Soc. **86**, 2209 (1964).

Natur des Akzeptors, aber abhängig vom Lösungsmittel. Aus den spektroskopischen Daten wurde K_T unter der Annahme berechnet, daß die azoide Form gleiche Absorptionsintensität besitzt wie AB (Tab. 2).

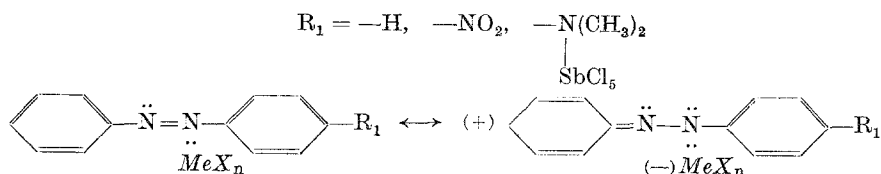
An Hand des IR-Spektrums von $AB \cdot SbCl_5$ wurde gezeigt¹, daß $SbCl_5$ (und somit alle MeX_n und auch H^+ , weil die UV-Spektren der Komplexe identisch sind) unsymmetrisch an die Azogruppe angelagert ist, was früher bezweifelt wurde^{5, 6}.

Bei unsymmetrischer Komplexbildung von $AB \cdot MeX_n$ ist es unwahrscheinlich, daß bei den chinoiden Formen von $DAB \cdot MeX_n$ und $MAB \cdot MeX_n$ sowie bei $CAB \cdot MeX_n$ und $NAB \cdot MeX_n$ das MeX_n symmetrisch an die Azogruppe angelagert ist, obwohl diese Meinung vertreten wurde^{3, 5}.

Die Azogruppe hat Anteil an der Mesomerie der Benzolringe (vergleiche die $-N=N-$ Bande im Ramanspektrum von Azomethan⁷ bei 1576 cm^{-1} und AB ⁸ bei 1442 cm^{-1} . Die Verschiebung weist auf teilweise Aufrichtung der $-N=N-$ Doppelbindung hin).

In substituierten Benzolen tritt an den Ringkohlenstoffatomen alternierende Ladungsverteilung auf. Bei p-substituiertem AB müßte daher der Substituent auch die Ladung der zwei Azostickstoffe alternierend beeinflussen. Demnach hätten DAB , MAB und CAB (+ M-Substitution) eine relative größere Basizität am β -Azostickstoff, NAB und $DAB \cdot SbCl_5$ [azoid] ($-M$ - bzw. $-I$ -Substitution) am α -Azostickstoff. Wenn man bedenkt, daß die Phenylazogruppe einen starken $-M$ -Effekt besitzt⁹, kommt man zu den gleichen Ergebnissen.

$AB \cdot MeX_n$, $NAB \cdot MeX_n$ und $DAB \cdot 2SbCl_5$ zeigen im gleichen Lösungsmittel sehr ähnliche Spektren (Abb. 1, Tab. 2) [in Dichloräthan (Abb. 1) sind alle drei K-Banden gegenüber CH_3CN um 25 nm bathochrom verschoben]. Somit haben die drei Komplexe ein sehr ähnliches chromophores Gerüst, das durch folgende zwei mesomere Grenzformen zum Ausdruck gebracht wird:



⁵ H. H. Jaffé und R. W. Gardner, J. Amer. Chem. Soc. **80**, 319 (1958).

⁶ A. Saupe, Z. Naturforsch. **18 a**, 336 (1963).

⁷ N. B. Colthup, L. H. Daly und St. E. Wiberley, „Introd. to Infrared and Raman Spectroscopy“, New York and London 1944.

⁸ R. Kübler, W. Lüttke und S. Weckherlin, Z. Elektrochem. (Ber. Bunsenges. Phys. Chem.) **64**, 650 (1960).

⁹ M. Syz und H. Zollinger, Helv. chim. Acta **48**, 383 (1965).

In *NAB* ist die K-Bande (335 nm) gegenüber *AB* (320 nm) bathochrom verschoben (Abb. 1), weil die Nitrogruppe merklich an der Mesomerie teilnimmt.

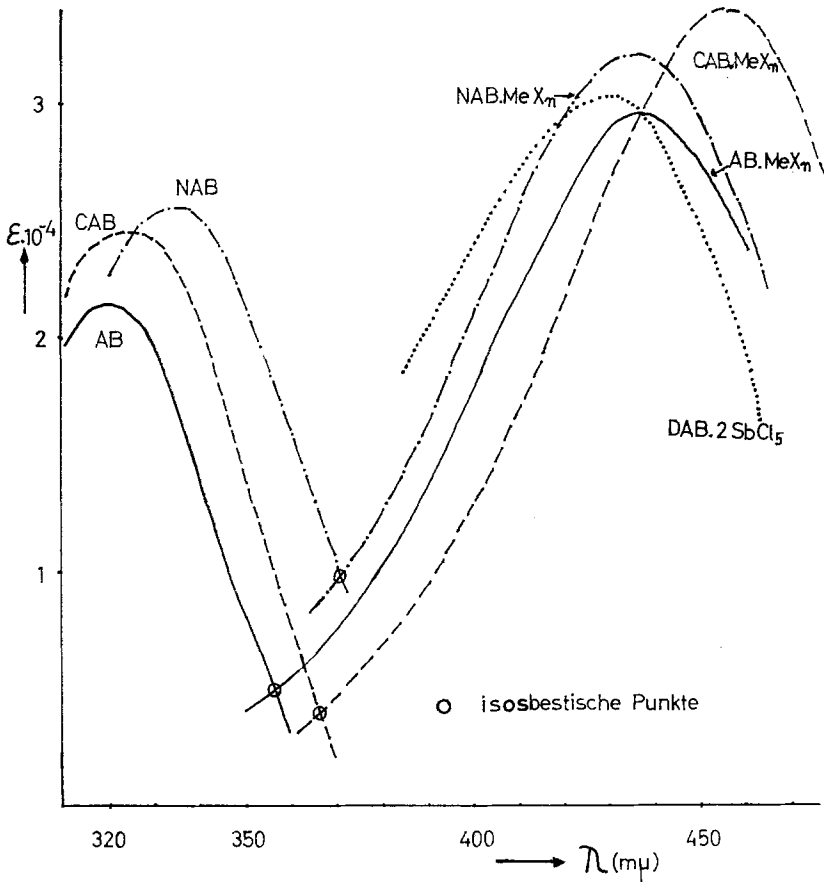
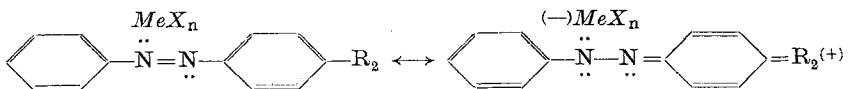
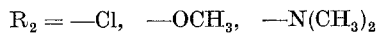


Abb. 1. K-Banden von *AB*, *CAB* und *NAB* und ihrer Akzeptorkomplexe sowie von *DAB* · 2 *SbCl₅* in 1,2-Dichloräthan

Die K-Banden der chinoiden Formen von *MAB* · *MeX_n* und *DAB* · *MeX_n* und die *CAB* · *MeX_n*-Bande sind dagegen gegenüber *AB* · *MeX_n* deutlich bathochrom verschoben (Tab. 2), weil die Substituenten Anteil an der Mesomerie haben. Am Grundzustand sind daher folgende zwei Grenzformen hauptsächlich beteiligt:



Die bathochrome Verschiebung der K-Bande von $AB \cdot MeX_n$ wächst mit zunehmendem +M-Effekt des p-Substituenten R_2 .

Dissoziationskonstanten in 1,2-Dichloräthan

Versuche mit AlX_3 lieferten im Gegensatz zu den Ergebnissen in Acetonitril reproduzierbare Werte, da es nicht zur Solvolyse der Al—X-Bindung kommt. Infolge der leichten Hydrolysierbarkeit der Al—X-Bindung konnten $K_{AB} \cdot AlX_3$ trotz niedrigen Rest-Wassergehaltes im Lösungsmittel ($c_{H_2O} \sim 1 \cdot 10^{-4}$ Mol/l) nicht bestimmt werden. Bei $AB \cdot SbCl_5$ und $CAB \cdot SbCl_5$ wurde die Restfeuchtigkeit durch eine Korrektur berücksichtigt. Bei allen anderen Versuchen wurde zur weitgehenden Ausschaltung des störenden Wassereinflusses bei möglichst großen Akzeptorüberschüssen gemessen.

Tabelle 3. $K_{A \cdot MeX_n}$ in 1,2-Dichloräthan (20° C); $K_{A \cdot MeX_n} = \frac{[A][MeX_n]}{[A \cdot MeX_n]}$

MeX_n	$K_{AB \cdot MeX_n}$	$K_{CAB \cdot MeX_n}$	$K_{NAB \cdot MeX_n}$
$SbCl_5$	$1 \cdot 10^{-6}$	$3 \cdot 10^{-6}$	$4 \cdot 10^{-5}$
$AlBr_3$	$\leq 10^{-5}$	$2 \cdot 10^{-5}$	$2,5 \cdot 10^{-4}$
$AlCl_3$	$\leq 10^{-5}$	$3 \cdot 10^{-5}$	$4 \cdot 10^{-4}$
$GaCl_3$	$2,5 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-3}$
$GaBr_3$	$3 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-4}$	$8 \cdot 10^{-4}$
$SnCl_4$	$3,3 \cdot 10^{-3}$	$1,3 \cdot 10^{-2}$	$> 10^{-1}$

Die *Hammett*-Beziehung¹⁰ wird annähernd erfüllt (Tab. 4).

$$\log K_{CAB \cdot MeX_n} - \log K_{AB \cdot MeX_n} = S_{CAB}$$

$$\log K_{NAB \cdot MeX_n} - \log K_{AB \cdot MeX_n} = S_{NAB}$$

Tabelle 4. $\Delta \log K_{A \cdot MeX_n}$

MeX_n	S_{CAB}	S_{NAB}	$S_{NAB} - S_{CAB}$
$SbCl_5$	0,48	1,60	1,12
$AlBr_3$	—	—	1,10
$AlCl_3$	—	—	1,12
$GaCl_3$	0,60	1,60	1,00
$GaBr_3$	0,52	1,42	0,90
$SnCl_4$	0,59	$> 1,48$	$> 0,89$

Es ergibt sich gegenüber Azoverbindungen in 1,2-Dichloräthan folgende Akzeptorreihe: $SbCl_5 > AlBr_3 > AlCl_3 > GaCl_3 \sim GaBr_3 \gg SnCl_4$. Auffallend ist, daß $K_{AB \cdot SnCl_4}$ in Dichloräthan ($3,3 \cdot 10^{-3}$) nur unwesent-

¹⁰ L. P. Hammett, J. Amer. Chem. Soc. **59**, 96 (1937); Übersicht: H. H. Jaffé, Chem. Rev. **53**, 191 (1953).

lich kleiner ist als in Acetonitril ($5,0 \cdot 10^{-3}$)¹¹, während bei den anderen Akzeptoren Unterschiede von 2—4 Zehnerpotenzen auftreten. Dies läßt auf eine spezifische Wechselwirkung von SnCl_4 mit 1,2-Dichloräthan schließen.

Präparative und IR-Untersuchungen

$\text{CAB} \cdot \text{BCl}_3$ (gelb, Zersetzung oberhalb 120°C) wurde isoliert, während $\text{NAB} \cdot \text{BCl}_3$ beim Trocknen im Vakuum BCl_3 abspaltet. Bei der Herstellung der SbCl_5 -Komplexe kommt es zu unübersichtlichen Nebenreaktionen.

Nach Kübler, Lüttke und Weckherlin⁸ liegt die Bande der $-\text{N}=\text{N}-$ Valenzschwingung von Azobenzolderivaten bei 1400 bis 1450 cm^{-1} . Die Zuordnung der Banden in Tab. 5 und 6 erfolgte im wesentlichen nach dieser Arbeit.

Tabelle 5. IR-Spektren von CAB , $\text{CAB} \cdot \text{BCl}_3$ und $\text{CAB} \cdot \text{SbCl}_5$

Bande von CAB (cm^{-1})	I	Bande von $\text{CAB} \cdot \text{BCl}_3$ ($\text{CAB} \cdot \text{SbCl}_5$)* (cm^{-1})	I	Zuordnung
1215	m	1220	sh	A_1NPh
		1242	ss	
1280	w	1300	w	—
1300	s	1310	w	B_1Ph
—	—	1330	w	—
1400	s	1410	m	Ph
1440	m	1387 (1380)*	ss	$\nu-\text{N}=\text{N}-$
1455	sh	1452	m	B_1Ph
1480	ss	1480	s	A_1Ph

* $\text{CAB} \cdot \text{BCl}_3$ und $\text{CAB} \cdot \text{SbCl}_5$ haben praktisch das gleiche Spektrum, nur die $-\text{N}=\text{N}-$ Valenzschwingung liegt bei $\text{CAB} \cdot \text{SbCl}_5$ bei etwas kleinerer Wellenzahl.

Tabelle 6. IR-Spektren von NAB und $\text{NAB} \cdot \text{SbCl}_5$

Bande von NAB (cm^{-1})	I	Bande von $\text{NAB} \cdot \text{SbCl}_5$ (cm^{-1})	I	Zuordnung
1220	m	1250	s	A_1NPh
1230	sh?	1275	m	A_1NPh
1310	m	1320	sh	B_1Ph
1330	sh	—	—	—
1345	ss	1342	ss	$\nu-\text{NO}_2$ sym.
1418	w	1418	w	Ph
1450	m	1390	s	$\nu-\text{N}=\text{N}-$
1470	w	1460	m	B_1Ph
1490	vw	1490	sh?	A_1Ph
1525	ss	1515	s	$\nu-\text{NO}_2$ asym.

¹¹ Dieser Wert stellt eine Berichtigung des früher angegebenen¹ dar ($3,5 \cdot 10^{-3}$).

Nach der zuletzt gewonnenen Erkenntnis¹, daß die —N=N-Bande bei Komplexbildung um rund 50 cm^{-1} zu kleineren Wellenzahlen verschoben wird, war die Zuordnung dieser Bande in den Spektren von *CAB* und *NAB* leicht vorzunehmen. Bei *CAB* kommt die 1400 cm^{-1} -Bande für die Zuordnung zur —N=N-Valenzschwingung nicht in Frage, weil sie auch im IR-Spektrum von 4,4'-Dichlorazobenzol auftritt⁷.

Experimenteller Teil

1,2-Dichloräthan (Riedel de Haën, Hannover) wurde über CaCl_2 stehen gelassen, filtriert, destilliert, 2mal je 24 Stdn. über P_2O_5 destilliert, über CaH_2 (+ wenig CaO) 24 Stdn. gekocht und schließlich fraktioniert. $\kappa < 10^{-8}\text{ Ohm}^{-1}\text{ cm}^{-1}$ (20° C).

p-Chlorazobenzol wurde durch Kondensation von *p*-Chloranilin und Nitrosobenzol in Eisessig hergestellt¹²; Schmp. $90\text{--}91^\circ\text{ C}$.

p-Nitroazobenzol analog *CAB*¹² aus *p*-Nitroanilin und Nitrosobenzol. Es mußte jedoch in größerer Verdünnung gearbeitet werden (*p*-Nitroanilin in Eisessig schwer löslich). Der Ansatz in Eisessig wurde nach 4täg. Stehen aufgearbeitet. 2mal aus Alkohol, 1mal aus Benzol umkristallisiert. Schmp. $135\text{--}136^\circ\text{ C}$.

Die Akzeptorhalogenide wurden vor ihrer Verwendung destilliert, bzw. sublimiert.

Bei allen Messungen wurde Feuchtigkeit streng abgehalten. Zur Vermeidung der Isomerisation zu den *cis*-Verbindungen der Azoverbindungen wurde unter Ausschluß des Tageslichtes gearbeitet.

Die sichtbaren Spektren wurden mit einem Beckman-DU-Spektrophotometer, die IR-Spektren mit dem Gerät Infracord 237 aufgenommen.

CAB · BCl_3 wurde aus einer Lösung von *CAB* in Dichloräthan (ca. $\frac{1}{3}$ der Sättigungskonzentration) durch Einleiten von BCl_3 ausgefällt. Der Niederschlag wurde mit wenig Dichloräthan gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Analyse: *CAB* photometrisch bestimmt.

Ber. für *CAB* · BCl_3 : Cl 42,5%, B 3,24%. *CAB* $\epsilon_{325} = 24\,500$.

Gef. für *CAB* · BCl_3 : Cl 43,0%, B 3,20%. *CAB* $\epsilon_{325} = 25\,500$.

Die IR-Spektren wurden nach der Kapillartechnik (Suspensionen in Hexachlorbutadien) hergestellt. Hexachlorbutadien besitzt im untersuchten Bereich von $1200\text{--}1550\text{ cm}^{-1}$ keine Eigenabsorption. Suspensionen von *CAB* · SbCl_5 und *NAB* · SbCl_5 , die schwer zu isolieren sind, wurden hergestellt, indem ein zweifacher Überschuß von SbCl_5 mit *CAB* bzw. *NAB* mit wenig Hexachlorbutadien vermahlen wurde.

¹² P. Jakobson und A. Loeb, Ber. dtsch. chem. Ges. 56, 4090, Fußnote 1 (1903).