

ZUSAMMENFASSUNG

Es wurde der Austausch von ^3H zwischen zwei damit markierten Hydroxiden $[\text{Ni}(\text{OH})_2$ und $\alpha\text{-FeOOH}]$ und flüssigem und gasförmigem Wasser untersucht, ferner der Austausch von ^{63}Ni zwischen einem damit markierten $\text{Ni}(\text{OH})_2$ und einer NiCl_2 -Lösung. Die Austauschkurven lassen sich deuten durch die Annahme eines Oberflächenaustausches und einer Diffusion im Gitter der Festkörper. Der Oberflächenaustausch ist bei weitem die raschere Reaktion. Sein Ausmass hängt von der spezifischen Oberfläche des Festkörpers wie auch von der Ausbildung der Kristalloberfläche ab.

Es wird die Berechnungsmethode erläutert, nach der die Diffusionskoeffizienten für ^3H und ^{63}Ni in den Hydroxiden erhalten werden können. Die Temperaturabhängigkeit der Diffusionskoeffizienten wurde bestimmt zu:

$$^3\text{H in Ni}(\text{OH})_2: D = 1,9 \cdot 10^{-7} \exp. (-23100/RT) \text{ cm}^2/\text{s}$$

$$^3\text{H in } \alpha\text{-FeOOH}: D = 1,9 \cdot 10^{-11} \exp. (-16500/RT) \text{ cm}^2/\text{s}$$

$$^{63}\text{Ni in Ni}(\text{OH})_2: D = 2,5 \cdot 10^{-13} \exp. (-14100/RT) \text{ cm}^2/\text{s}$$

Es konnte gezeigt werden, dass der heterogene Isotopenaustausch ein brauchbares Mittel darstellt, um die sehr kleinen Diffusionskoeffizienten von 10^{-17} bis $10^{-21} \text{ cm}^2/\text{s}$ zu messen, die zwischen Zimmertemperatur und 175° auftreten.

Radiochemisches Laboratorium
Institut für anorganische, analytische und
physikalische Chemie der Universität Bern

52. Elektronenstruktur und physikalisch-chemische Eigenschaften von Azo-Verbindungen

Teil IX¹⁾: Die Absorptionsspektren der Benzologen des Azobenzols, des Benzalanilins und des Stilbens

von J. Schulze, F. Gerson, J. N. Murrell²⁾ und E. Heilbronner

(9. I. 61)

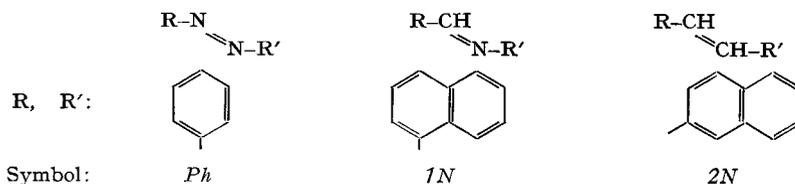
Die Zuordnung der UV-Absorptionsbanden einfacher, unsubstituierter Azo-Verbindungen $\text{R-N=N-R}'$ ($\text{R}, \text{R}' = \text{Arylreste}$) zu bestimmten Typen von Elektronenübergängen ist die Voraussetzung für ein vertieftes Verständnis der Zusammenhänge zwischen Konstitution und Lichtabsorption von Azo-Farbstoffen, die sich durch Substitution von $\text{R-N=N-R}'$ ableiten. Ein Weg, der zu solch einer Zuordnung führen kann, besteht in der vergleichenden Untersuchung der Absorptionsspektren der Verbindungen $\text{R-N=N-R}'$, $\text{R-CH=N-R}'$ und $\text{R-CH=CH-R}'$, deren π -Elektronensysteme untereinander isoelektronisch sind. Eine Analyse jener Änderungen, die auf

¹⁾ Teil VIII: F. GERSON, E. HEILBRONNER, A. VAN VEEN & B. M. WEPSTER, *Helv.* 43, 1889 (1960).

²⁾ University Chemical Laboratory, The University of Sheffield, Sheffield, England.

treten wenn man formal erst eines, dann beide Stickstoffatome in $R-N=N-R'$ durch Methingruppen ersetzt, und ihr Vergleich mit den Ergebnissen der Theorie erlauben eine Deutung der Spektren im oben genannten Sinne.

In der vorliegenden Arbeit werden die Absorptionsspektren derjenigen Diarylazo-Verbindungen $R-N=N-R'$, Diarylazomethin-Verbindungen $R-CH=N-R'$ und Diaryläthylen-Verbindungen $R-CH=CH-R'$ beschrieben, in denen die beiden Arylreste R und R' alle Kombinationen von $R, R' = \text{Phenyl, 1-Naphtyl und 2-Naphtyl}$ durchlaufen. Soweit bekannt, weisen ausserdem alle untersuchten Verbindungen die *trans*-Konfiguration auf. (Betreffend die Reihe $R-CH=N-R'$, siehe weiter unten).



Über den Versuch einer Zuordnung der beobachteten Banden zu bestimmten Elektronenübergängen vom LE (= *locally excited*) und CR (= *charge resonance*) Typus – wie dies für eine Reihe locker gekoppelter Systeme geschehen ist ³⁾ – soll in einer späteren Arbeit berichtet werden. Es schien uns aber opportun, bereits jetzt das experimentelle Material an dieser Stelle zu veröffentlichen.

Im Gegensatz zu den Verbindungen selbst, sind unseres Wissens ihre Absorptionsspektren nur zum Teil bekannt. Spektren der ganzen Reihe liegen einzig für $R-N=N-R'$ vor. Von den beiden anderen Reihen $R-CH=N-R'$ und $R-CH=CH-R'$ waren nur die Spektren des Benzalanilins ($Ph-CH=N-Ph$), des Benzal-2-naphtylamins ($Ph-CH=N-2N$) und des Stilbens ($Ph-CH=CH-Ph$) in der Literatur zu finden⁴⁾.

$R-N=N-R'$. – BADGER & BUTTERY⁵⁾ untersuchten die Abhängigkeit der Lage des längstwelligen $\pi \rightarrow \pi^*$ -Überganges⁶⁾ vom Typus der Arylreste R und R' . Auf Grund ihrer Daten, sowie der kinetischen Untersuchung der Oxydation der Verbindungen $R-N=N-R'$ ⁷⁾, kamen sie unter anderem zum Schluss, dass die Koplanarität im 1,1'-Azonaphtalin ($1N-N=N-1N$) sterisch eingeschränkt ist. Der Einfluss von Substituenten auf das Spektrum des Azobenzols und einiger anderer Vertreter der Reihe $R-N=N-R'$ ⁸⁾, sowie die Abhängigkeit dieses Spektrums von der Protonisierung der Azogruppe in stark sauren Medien, wurden verschiedentlich untersucht^{1) 9) 10)}.

In allen genannten Fällen liegen die Verbindungen $R-N=N-R'$ in der *trans*-Konfiguration vor. Nachdem HARTLEY das *cis*-Azobenzol erstmals isoliert hatte¹¹⁾, ist auch das Spektrum

³⁾ J. N. MURRELL & H. C. LONGUET-HIGGINS, Proc. physic. Soc. *A* 68, 329 (1955); J. N. MURRELL, Quart. Rev. (im Druck).

⁴⁾ Die nachstehende Literaturübersicht erhebt keinen Anspruch auf Vollständigkeit.

⁵⁾ G. M. BADGER & R. G. BUTTERY, J. chem. Soc. 1953, 2156.

⁶⁾ Von A. BURAWOY (J. chem. Soc. 1937, 1865) als K-Bande bezeichnet.

⁷⁾ G. M. BADGER & G. E. LEWIS, Nature 167, 403 (1951); J. chem. Soc. 1953, 2151.

⁸⁾ A. PONGRATZ, G. MARKGRAF & E. MAYER-PITSCH, Ber. deutsch. chem. Ges. 71, 1287 (1938); A. H. COOK, D. G. JONES & J. B. POLYA, J. chem. Soc. 1939, 1315; P. RAMART-LUCAS & M. MARTYNOFF, Bull. Soc. chim. France 1947, 986; M. MARTYNOFF, C. r. hebd. Séances Acad. Sci. 236, 87 (1953); W. R. BRODE, J. H. GOULD & G. M. WYMAN, J. Amer. chem. Soc. 74, 4645 (1952).

⁹⁾ G. KORTÜM, Z. physikal. Chem. B 50, 361 (1941).

¹⁰⁾ H. H. JAFFÉ, SI-JUNG YEH & R. W. GARDNER, J. molec. Spectroscopy 2, 120 (1958).

¹¹⁾ G. S. HARTLEY, J. chem. Soc. 1938, 633.

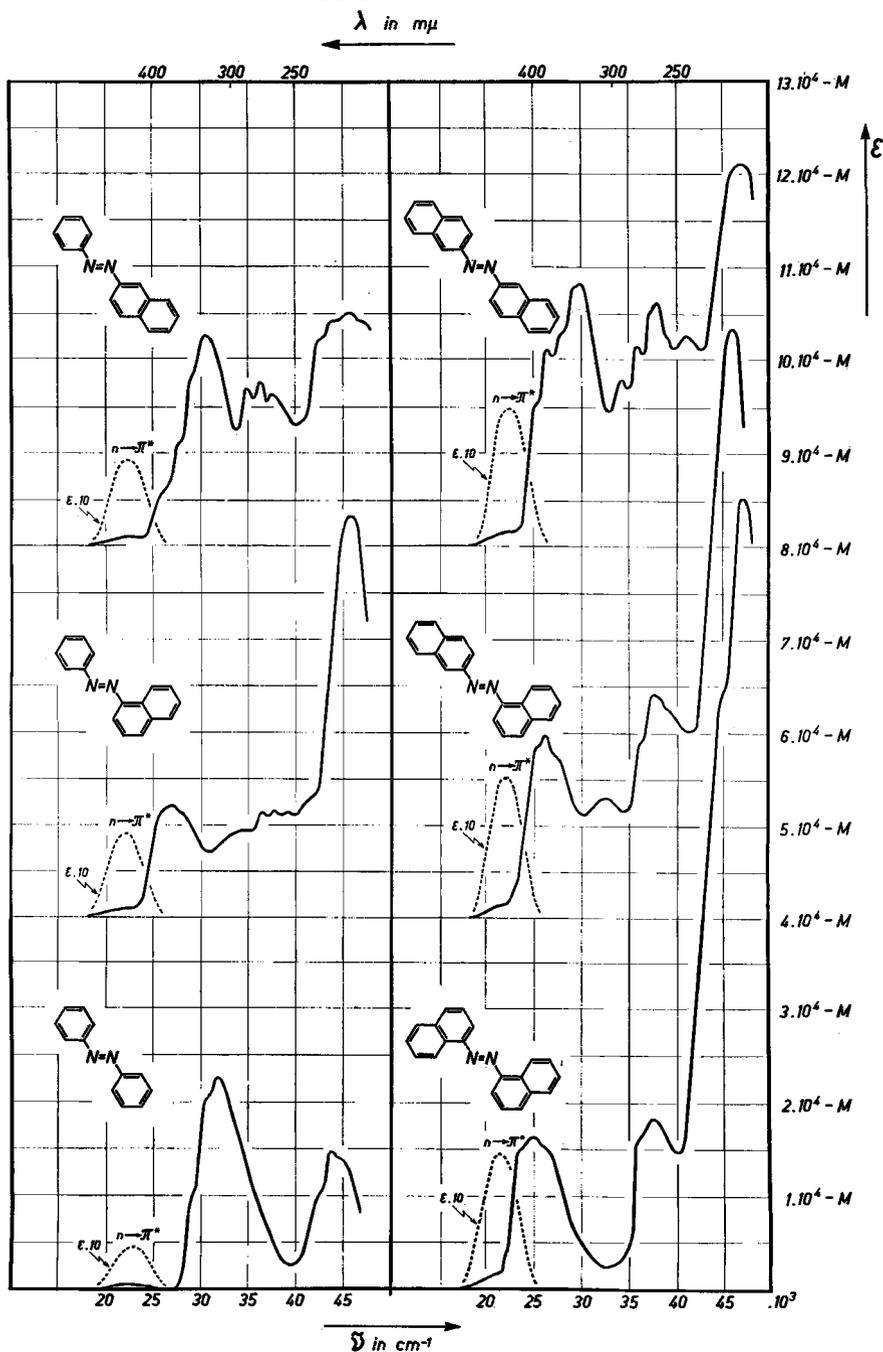


Fig. 1. Absorptionsspektren der Diarylazo-Verbindungen $R-N=N-R'$
 Lösungsmittel: Cyclohexan. Charakteristische Daten siehe Tab. 2.

Die einzelnen Spektren sind um folgende Beträge gegeneinander verschoben:
 $Ph-N=N-2N$ und $2N-N=N-2N$ $m = 8 \cdot 10^4$ $Ph-N=N-1N$ und $1N-N=N-2N$ $m = 4 \cdot 10^4$
 $Ph-N=N-Ph$ und $1N-N=N-1N$ $m = 0$

dieser Verbindung wiederholt beschrieben worden¹²). Die Spektren der höheren Glieder der *cis*-Reihe sind ebenfalls bekannt¹³). Schliesslich gelang es vor kurzem, die Absorptionskurve der protonisierten Form des *cis*-Azobenzols aufzunehmen¹⁴).

R-CH=N-R'. – Aus dieser Reihe war, wie erwähnt, nur das Spektrum von *Ph-CH=N-Ph*¹⁴) und von *Ph-CH=N-2N*¹⁵) bekannt. Die Absorptionskurven des Benzalanilins (*Ph-CH=N-Ph*) und vieler seiner Substitutionsprodukte weichen stark von den Kurven des Azobenzols (*Ph-N=N-Ph*) und des Stilbens (*Ph-CH=CH-Ph*) ab, die ihrerseits eine auffallende Ähnlichkeit aufweisen. Dies gab zu zahlreichen Spekulationen über die Struktur des Benzalanilins Anlass¹⁶). Die *trans*-Konfiguration dieser Verbindung dürfte aber heute als gesichert gelten¹⁷) und wir haben deshalb angenommen, dass sie, und mit ihr sämtliche Vertreter der Reihe R-CH=N-R', die gleiche Konfiguration besitzen.

R-CH=CH-R'. – Abgesehen vom Stilben (*Ph-CH=CH-Ph*), dessen Spektrum im Zusammenhang mit Arbeiten über ω, ω' -Diphenylpolyene und Stilböstrol-Abkömmlinge¹⁸) eingehend studiert worden ist (einschliesslich der Absorptionskurve des *cis*-Stilbens¹⁹) und des Tieftemperatur-Spektrums²⁰), scheinen die höheren Glieder der Reihe R-CH=CH-R' nicht spektroskopisch untersucht worden zu sein.

Die Absorptionsspektren von *Ph-N=N-Ph*, *Ph-CH=N-Ph* und *Ph-CH=CH-Ph* wurden auch in der Gasphase aufgenommen²¹).

Von theoretischer Seite sind die MO-Modelle (meist in der Näherung nach E. HÜCKEL) oder die Elektronengas-Modelle für die Vertreter der Reihe der Diaryläthylene R-CH=CH-R' berechnet und diskutiert worden²²). Azobenzol *Ph-N=N-Ph* und Benzalanilin *Ph-CH=N-Ph*

¹²) A. H. COOK, D. G. JONES & J. B. POLYA, J. chem. Soc. 1939, 1315; A. WINKEL & H. SIEBERT, Ber. deutsch. chem. Ges. 74, 670 (1941); I. HAUSSER, Z. Naturforsch. 5a, 56 (1950); P. P. BIRNBAUM, J. H. LINFORD & D. W. G. STYLE, Trans. Farad. Soc. 49, 735 (1953); G. ZIMMERMANN, LUE-YUNG CHOW & UN-JIN PAIK, J. Amer. chem. Soc. 80, 3528 (1958).

¹³) M. FRANKEL, R. WOLOVSKY & E. FISCHER, J. chem. Soc. 1955, 3441; E. FISCHER, M. FRANKEL & R. WOLOVSKY, J. chem. Physics 23, 1367 (1955).

¹⁴) E. HERTEL & M. SCHINZEL, Z. physikal. Chem. B48, 289 (1941); A. v. KISS & G. AUER, *ibid.* A 189, 344 (1941); A. v. KISS, G. BACSKAI & E. VARGA, Acta Univ. Szegediensis, Acta chem. et physica [N. S.] 1, 155 (1943); G. SMETS & A. DELVAUX, Bull. Soc. chim. Belg. 56, 106 (1947); V. A. ISMAILSKIJ & E. A. SMIRNOV, Ž. obšč. Chim. 26, 3042 (1956), Chem. Abstr. 51, 7145e (1957); P. GRAMMATICAKIS, C. r. hebd. Séances Acad. Sci. 243, 1887 (1956).

¹⁵) E. HERTEL & U. SIEGEL, Z. physikal. Chem. B52, 167 (1942).

¹⁶) V. DE GAOUCK & R. J. W. LE FÈVRE, J. chem. Soc. 1938, 741; 1939, 1392; K. A. JENSEN & N. HOFMAN BANG, Liebigs Ann. Chem. 548, 106 (1941); CH. WIEGAND & E. MERKEL, *ibid.* 550, 175 (1942); M. BRANDSTÄTTER, Z. physikal. Chem. 192, 76 (1943).

¹⁷) Private Mitteilungen von Prof. Dr. J. D. DUNITZ und von Dr. F. FEICHTMAYR. Vgl. F. FEICHTMAYR & F. WÜSTLIN, Dipolmomentmessungen an Azomethinderivaten, Festschrift CARL WURSTER, Ludwigshafen 1960, Seite 177.

¹⁸) K. W. HAUSSER, R. KUHN & A. SMAKULA, Z. physikal. Chem. B29, 384 (1935); E. HERTEL & H. LÜHRMANN, *ibid.*, B44, 261 (1939); M. CALVIN & H. W. ALTER, J. chem. Physics 19, 765 (1951); J. R. PLATT, J. Amer. chem. Soc. 74, 2376 (1952); R. N. JONES, *ibid.* 65, 1818 (1943); U. V. SOLMSEN, *ibid.* 65, 2370 (1943); W. B. BLACK & R. E. LUTZ, *ibid.* 75, 5990 (1953); E. MERKEL & CH. WIEGAND, Naturwiss. 34, 122 (1947); CH. WIEGAND & E. MERKEL, Liebigs Ann. Chem. 557, 242 (1947).

¹⁹) A. SMAKULA & A. WASSERMANN, Z. physikal. Chem. A 155, 353 (1931).

²⁰) R. N. BEALE & E. M. F. ROE, J. chem. Soc. 1953, 2755.

²¹) Y. KANDA, Mem. Fac. Sci. Kyushu Univ., Ser. C., Chemistry 1, 179 (1950); Chem. Abstr. 46, 9982i (1952).

²²) C. A. COULSON & J. JACOBS, J. chem. Soc. 1949, 1983; V. GOLD & F. L. TYE, *ibid.*, 1952, 2184; G. BERTHIER & B. PULLMAN, C. r. hebd. Séances Acad. Sci. 228, 397 (1949); R. DAUDEL, *ibid.* 231, 908 (1950); G. BERTHIER, H. BERTHOD, M. MAYOT & A. PULLMAN, *ibid.* 231, 1149 (1950); C. VROBLANT, *ibid.* 235, 958 (1952); W. DRENTH, Rec. Trav. chim. Pays-Bas 73, 249 (1954); CH. W. SCHERR, J. chem. Physics 21, 1582 (1953); N. S. HAM & K. RUEDENBERG, *ibid.* 29, 1199 (1958).

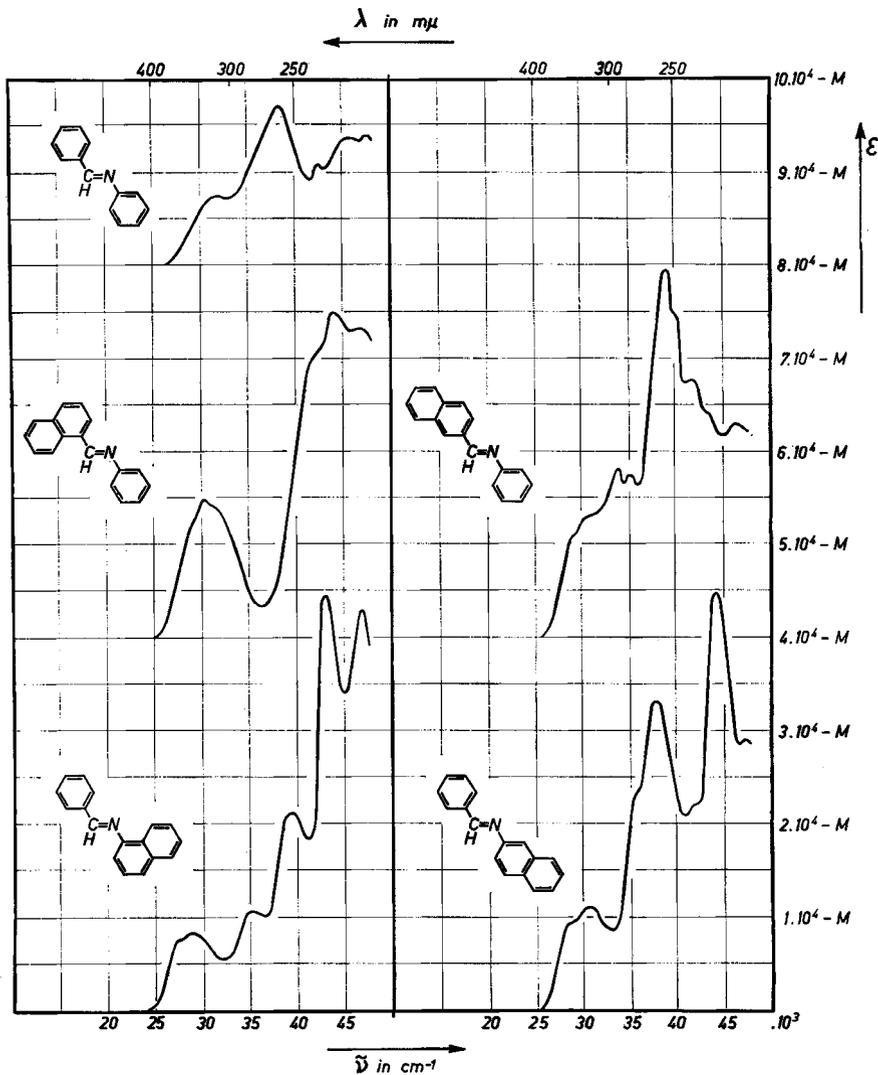


Fig. 2a, 2b. Absorptionsspektren der Diarylazomethin-Verbindungen $R-CH=N-R'$.
 Lösungsmittel: Cyclohexan. Charakteristische Daten siehe Tab. 3
 Die einzelnen Spektren sind um folgende Beträge gegeneinander verschoben:

Fig. 2a

$Ph-CH=N-Ph$	$M = 8 \cdot 10^4$
$1N-CH=N-Ph$ und $2N-CH=N-Ph$	$M = 4 \cdot 10^4$
$Ph-CH=N-1N$ und $Ph-CH=N-2N$	$M = 0$

sind Gegenstand zweier theoretischer Arbeiten gewesen, in denen MO-Modelle dieser Verbindungen beschrieben werden^{10) 23)}.

In den Fig. 1 bis 4 sind die Absorptionsspektren der Verbindungen $R-N=N-R'$, $R-CH=N-R'$ und $R-CH=CH-R'$, sowie der konjugaten Säuren $(R-N=N-R')H^+$ der

²³⁾ W. MAIER, A. SAUPE & A. ENGLERT, Z. physikal. Chem. (Neue Folge) 10, 273 (1957).

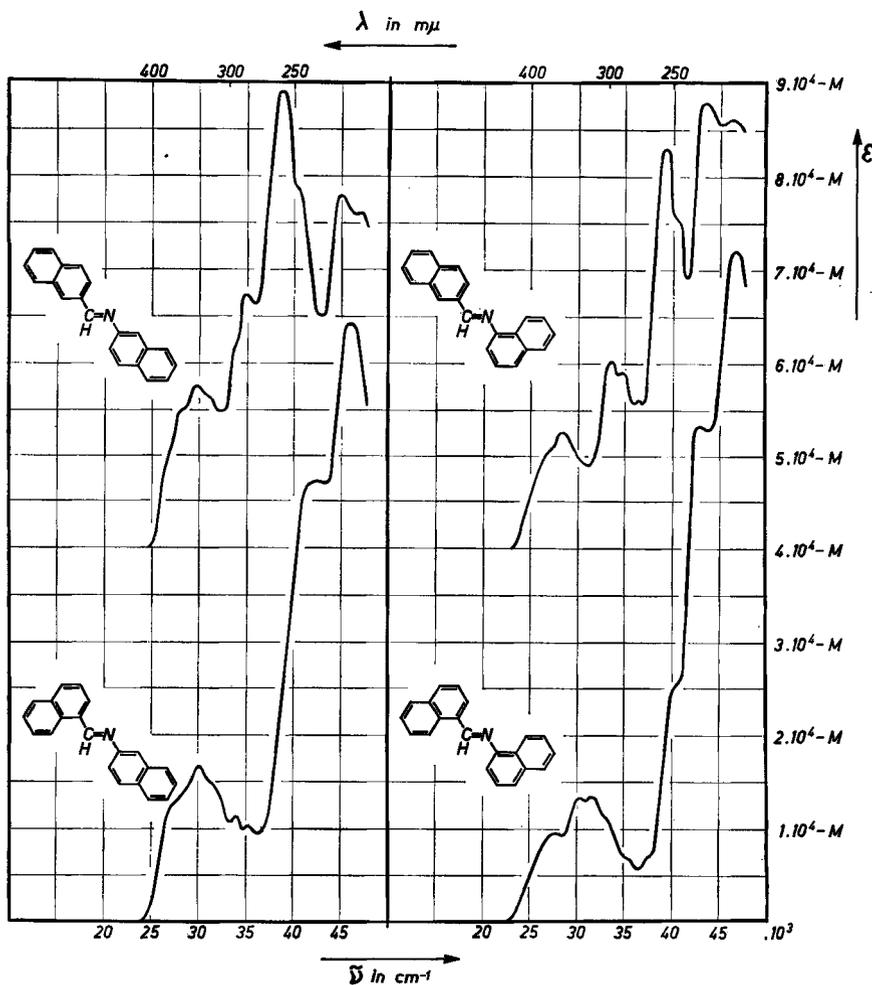


Fig. 2b

$2N-CH=N-2N$ und $2N-CH=N-1N$ $m = 4 \cdot 10^4$
 $1N-CH=N-2N$ und $1N-CH=N-1N$ $m = 0$

Azo-Verbindungen $R-N=N-R'$ dargestellt. Über die charakteristischen Daten (λ_{max} , ϵ_{max}) orientiert der experimentelle Teil (Tab. 2 bis 5). Da eine eingehendere Analyse der Daten für eine spätere Arbeit dieser Reihe geplant ist, soll an dieser Stelle nur eine kurze, qualitative Diskussion der Resultate gegeben werden.

Man kann zunächst annehmen, dass sich die Elektronenzustände der Vertreter der Reihen $R-CH=N-R'$ und $R-N=N-R'$ aus den Zuständen der Verbindungen $R-CH=CH-R'$ ableiten lassen, indem man einzig jene induktiven Störungen berücksichtigt, die durch den sukzessiven Ersatz von CH durch N hervorgerufen werden. Eine Ausnahme bilden die $n \rightarrow \pi^*$ -Zustände, in denen ein Elektron aus einem einsamen Elektronenpaar des Stickstoffs in das niedrigste, unbesetzte π^* -Orbital pro-

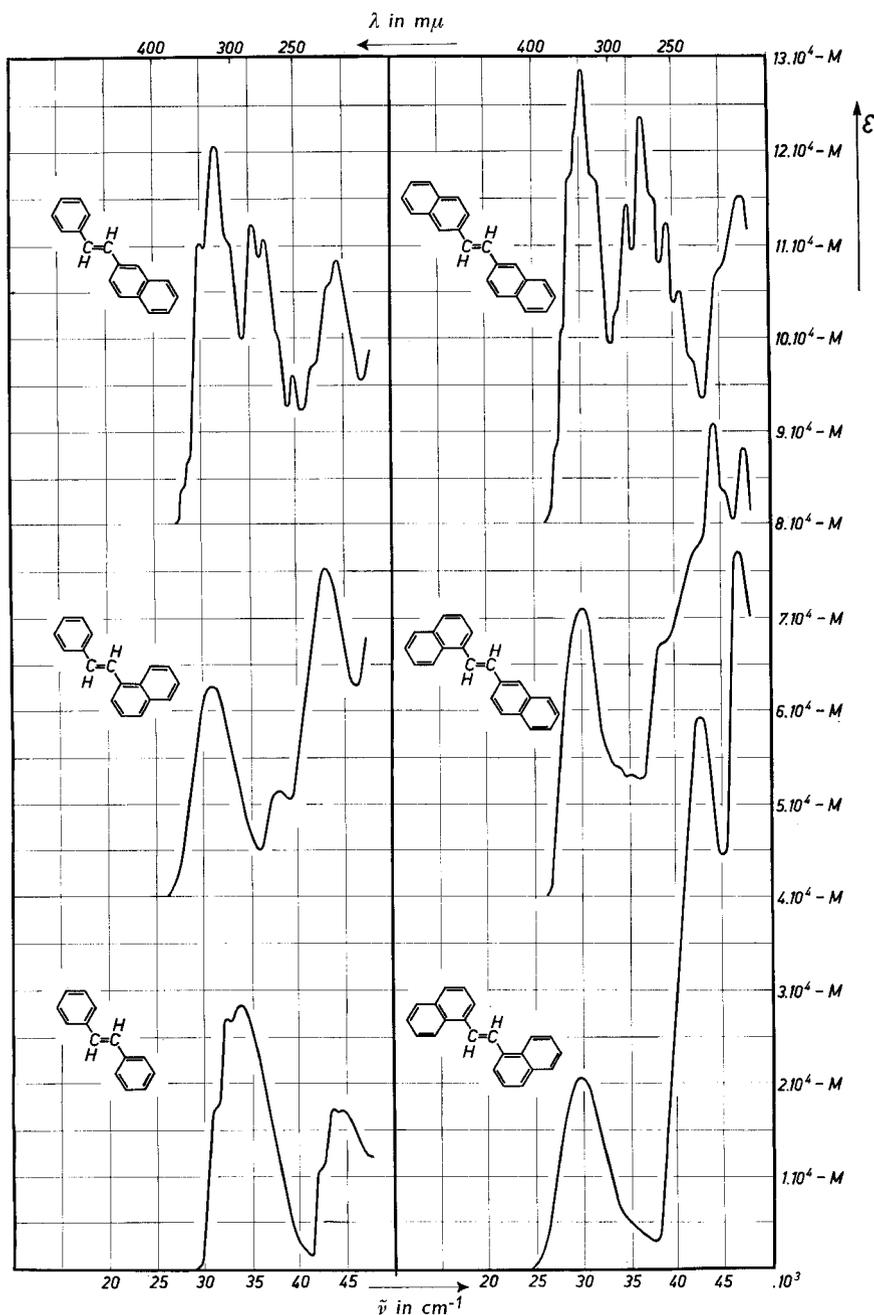


Fig. 3. Absorptionsspektren der Diaryläthylen-Verbindungen $R-CH=CH-R'$
 Lösungsmittel: Cyclohexan. Charakteristische Daten siehe Tab. 4
 Die einzelnen Spektren sind um folgende Beträge gegeneinander verschoben:
 $Ph-CH=CH-2N$ und $2N-CH=CH-2N$ $M = 8 \cdot 10^4$
 $Ph-CH=CH-1N$ und $1N-CH=CH-2N$ $M = 4 \cdot 10^4$
 $Ph-CH=CH-Ph$ und $1N-CH=CH-1N$ $M = 0$

moviert worden ist²⁴). Die Übergänge vom Grundzustand zu diesen $n \rightarrow \pi^*$ -Zuständen geben zu langwelligen Absorptionsbanden niedriger Intensität Anlass, die den intensiven $\pi \rightarrow \pi^*$ -Banden der Reihe $R-N=N-R'$ vorgelagert sind (vgl. Fig. 1). In den Verbindungen der Reihe $R-CH=N-R'$ sind diese $n \rightarrow \pi^*$ -Banden von den nachfolgenden $\pi \rightarrow \pi^*$ -Banden überdeckt (vgl. Fig. 2a und 2b).

Auf Grund theoretischer Überlegungen ist zu erwarten, dass der Grundzustand und die niedrigsten, elektronisch angeregten $\pi \rightarrow \pi^*$ -Zustände der Verbindungen $R-CH=CH-R'$ die gleiche, uniforme Elektronendichte-Verteilung aufweisen²⁵). Daraus folgt aber, dass in erster Näherung die induktive Störung, die den Ersatz von CH durch N begleitet, sich auf den Grundzustand und die niedrigsten angeregten Zustände gleich auswirkt, und somit die Übergangsenergien davon nicht betroffen werden. Infolgedessen wird die augenfälligste Änderung, die man beim genannten Ersatz von CH durch N in den entsprechenden Spektren beobachten kann, eine solche in den Intensitäten der betreffenden Banden sein, während ihre Lage im grossen ganzen erhalten bleibt.

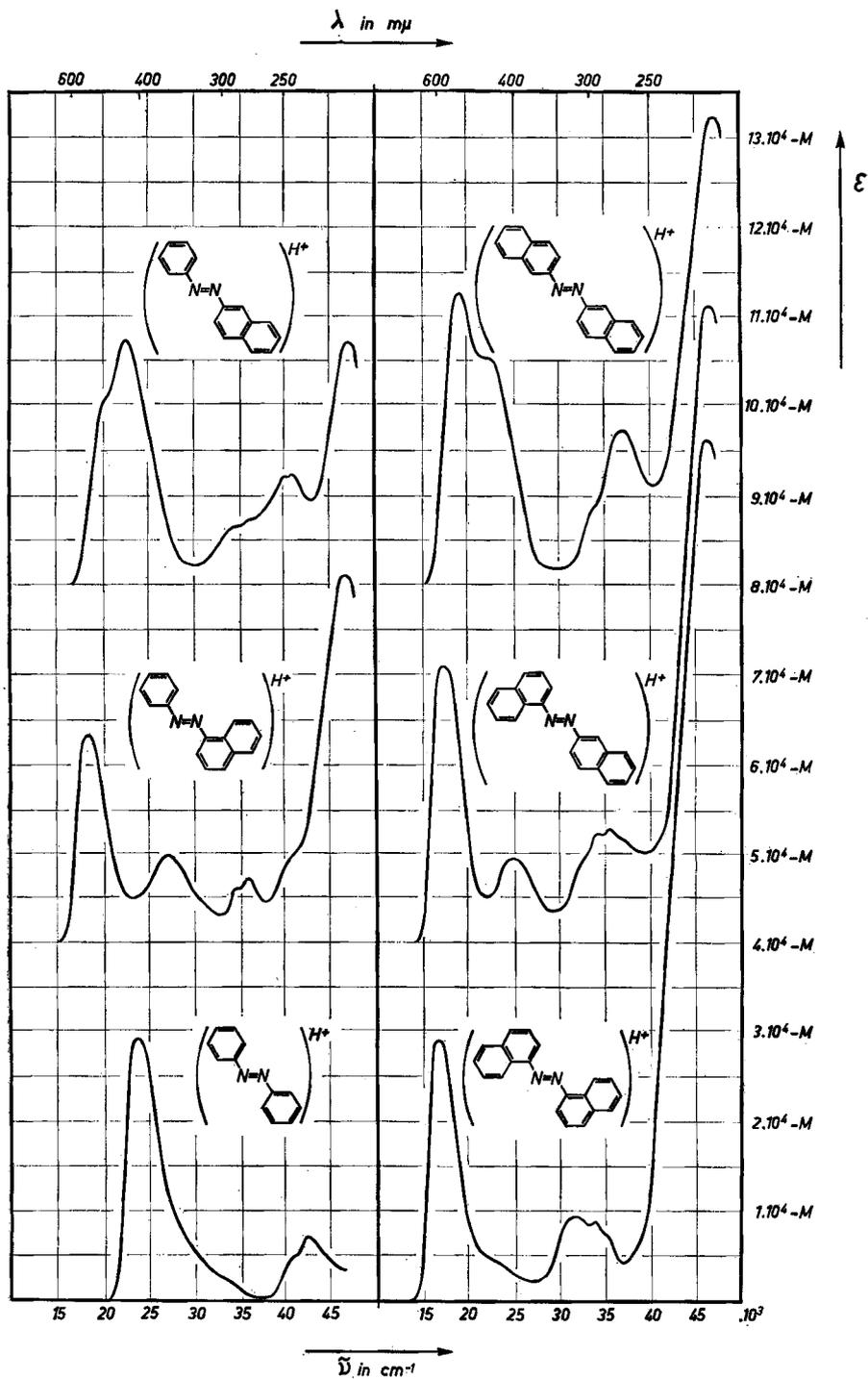
Dieses Phänomen zeigen am deutlichsten die Spektren des Stilbens ($Ph-CH=CH-Ph$) und des Azobenzols ($Ph-N=N-Ph$), deren Banden praktisch bei der gleichen Wellenlänge, aber in der letztgenannten Verbindung mit etwas geringerer Intensität auftreten. Auch die anderen Paare $R-CH=CH-R'$ und $R-N=N-R'$ erlauben weitgehend in ihren Absorptionskurven die erwartete Übereinstimmung der Lage der Banden, bei leicht veränderter Intensität, zu beobachten.

Das Spektrum des Benzalanilins ($Ph-CH=N-Ph$) scheint nun zunächst die oben aufgestellte Behauptung zu widerlegen. Die Absorptionskurve ist nämlich von jener des Azobenzols oder des Stilbens so verschieden, dass man lange daran gezweifelt hat, ob das Benzalanilin eine dem Stilben oder dem Azobenzol entsprechende Struktur besitzt¹⁶). Wie erwähnt, deuten neuere Untersuchungen darauf hin, dass dieser Verbindung die «normale» Struktur mit *trans*-Konfiguration an der $CH=N$ -Doppelbindung zukommt¹⁷). Wie bereits von JAFFÉ, SI-JUNG YEH & GARDNER¹⁰) vorgeschlagen worden ist, besteht nun eine mögliche Deutung des Spektrums darin, den auffallenden Unterschied im Typus der Absorptionskurve als Resultat des Einflusses der asymmetrischen $CH=N$ -Brücke auf die Intensitäten der Banden zu erklären. In der Tat besitzt auch $Ph-CH=N-Ph$ zunächst zwei Banden gleicher Lage wie $Ph-N=N-Ph$ und $Ph-CH=CH-Ph$ (bei $315 m\mu$ und bei $220 m\mu$), die aber mit einer Inversion des Intensitätsverhältnisses relativ zu den entsprechenden Banden der symmetrischen Verbindungen behaftet sind. Der hauptsächlichste Unterschied im Spektrum von $Ph-CH=N-Ph$ bezüglich denjenigen von $Ph-N=N-Ph$ und $Ph-CH=CH-Ph$ liegt im Auftreten einer dominierenden Bande bei $262 m\mu$, die in den letztgenannten Spektren völlig zu fehlen scheint. Die plausibelste Erklärung dafür wäre, dass diese Bande in den symmetrischen Verbindungen einem verbotenen Übergang entspricht, der in der asymmetrischen Verbindung $Ph-CH=N-Ph$ erlaubt ist.

Als Hinweis dafür, dass diese Deutung für das Auftreten der Bande bei $262 m\mu$ des Benzalanilins $Ph-CH=N-Ph$ nicht abwegig ist, mögen die beiden folgenden Beobachtungen dienen. Substituiert man *trans*-Stilben einseitig in den Stellungen 3 oder 4 durch Amino-, Dimethylamino- oder Methoxy-Gruppen, so beobachtet man in den Spektren ein deutliches Ansteigen der

²⁴) J. W. SIDMAN, Chem. Reviews 58, 689 (1958).

²⁵) C. A. COULSON & G. S. RUSHBROOKE, Proc. Cambridge philos. Soc. 36, 193 (1940).



Extinktion im Bereich um 260 $m\mu$, relativ zum Spektrum des unsubstituierten *trans*-Stilbens²⁶⁾. Nach ROE ist dies auf das Auftreten einer, von den Nachbarbanden teilweise überdeckten Bande zurückzuführen²⁶⁾, deren hohe Extinktion entsprechend obiger Anschauung auf die substitutionsbedingte Asymmetrie der Molekel zurückzuführen wäre. Während aber, der Theorie entsprechend, eine einseitig auf den Rest R bzw. R' beschränkte Substitution nur einen geringen Einfluss auf die Intensität des Überganges bei 260 $m\mu$, im Sinne einer Zunahme ausüben kann, erhält man einen wesentlich deutlicheren Effekt durch die Asymmetrisierung der Brücke zwischen den beiden Resten R und R'. So unterscheidet sich zum Beispiel das Spektrum des Azoxybenzols von jenem des Azobenzols (beide in *trans*-Konfiguration) durch eine zusätzliche Bande bei 260 $m\mu$ ($\epsilon \approx 8000$) und eine verringerte Intensität der langwelligen Bande bei 320 $m\mu$ ($\epsilon \approx 16000$)²⁷⁾.

Beide Beispiele stützen die Annahme, dass die, das Spektrum des Benzalanilins $Ph-CH=N-Ph$ beherrschende Bande bei 262 $m\mu$ in den Verbindungen $Ph-N=N-Ph$ und $Ph-CH=CH-Ph$ aus Symmetriegründen verboten ist. Ob ein ähnliches Phänomen in den Spektren der höheren Glieder der Reihe $R-CH=N-R'$ auftritt ist schwer zu entscheiden, da in ihnen neue, zusätzliche Banden nicht leicht von den schwingungsbedingten Feinstruktur-Maxima abzutrennen sind.

Dass die längstwellige Bande bei 315 $m\mu$ des Benzalanilins $Ph-CH=N-Ph$ trotz reduzierter Intensität den Banden des Azobenzols bei 316 $m\mu$ und des Stilbens bei 295 $m\mu$ entspricht, kann man auch aus dem Verhalten dieser Bande unter dem Einfluss der zusätzlichen Anellierung eines der Phenylreste Ph ablesen. Die bathochromen Verschiebungen welche sie beim Ersatz von Ph durch $1N$ oder $2N$ erleidet, lassen sich mit den entsprechenden Verschiebungen in den symmetrischen Verbindungen $Ph-N=N-Ph$ und $Ph-CH=CH-Ph$ wie folgt vergleichen:

Verschiebungen der längstwelligen Bande in $m\mu$ ²⁸⁾:

Ersatz von	$Ph-CH=CH-Ph$	$Ph-CH=N-Ph$		$Ph-N=N-Ph$
		CH-Seite	N-Seite	
Ph durch $1N$	28	15	35	55
Ph durch $2N$	23	12	11	13

Wie ersichtlich, hängt der Umfang der Verschiebungen davon ab, auf welcher Seite von $Ph-CH=N-Ph$ der Ersatz des Phenylrestes erfolgt. Während der $1N$ -Rest auf der CH-Seite eine fast gleich grosse Verschiebung bewirkt wie der Rest $2N$, ist die Verschiebung, die $1N$ auf der N-Seite bedingt, viel grösser als die durch $2N$ verursachte. Dieser Effekt lässt sich auch bei den höheren Vertretern der Reihe $R-CH=N-R'$ beobachten: $2N-CH=N-1N$ absorbiert längerwellig als $1N-CH=N-2N$.

²⁶⁾ E. M. F. ROE, Colloquium Spectroscopicum Internationale VI, (Amsterdam 1956), S. 515.

²⁷⁾ I. A. PEARL & A. R. RONZIO, J. org. Chemistry 12, 785 (1947); J. N. SMITHE & R. T. WILLIAMS, Biochem. J. 44, 242 (1949).

²⁸⁾ Bei Banden mit Feinstruktur beziehen sich die Angaben jeweils auf das höchste Maximum.

Fig. 4. Absorptionsspektren der Diarylazo-Verbindungen $R-N=N-R'$

Lösungsmittel: Feinsprit/Perchlorsäure 70-proz. (Volumenverhältnis 1:4). In diesem Lösungsmittel liegen die konjugaten Säuren $(R-N=N-R')H^+$ der Verbindungen $R-N=N-R'$ vor, eventuell als Gemisch der möglichen Isomeren. Charakteristische Daten siehe Tab. 5.

Die einzelnen Spektren sind um folgende Beträge gegeneinander verschoben:

$$(Ph-N=N-2N)H^+ \text{ und } (2N-N=N-2N)H^+ \quad m = 8 \cdot 10^4$$

$$(Ph-N=N-1N)H^+ \text{ und } (1N-N=N-2N)H^+ \quad m = 4 \cdot 10^4$$

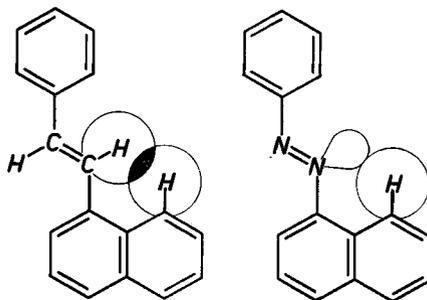
$$(Ph-N=N-Ph)H^+ \text{ und } (1N-N=N-1N)H^+ \quad m = 0$$

Tabelle 1. Schmelzpunkte und Analysen der dargestellten Verbindungen

Verbindung	Smp. °C	Dargestellt nach Lit.:	Gefunden			Berechnet		
			C	H	% N	C	H	% N
<i>Ph-N=N-Ph</i>	68	—	78,89	5,74	15,58	79,09	5,53	15,38
<i>Ph-N=N-1N</i>	70	?) ²⁹⁾	82,68	5,14	12,25	82,73	5,21	12,06
<i>Ph-N=N-2N</i>	83	?) ³⁰⁾	82,73	5,24	12,09			
<i>1N-N=N-1N</i>	191	?) ³¹⁾	85,09	5,01	9,82			
<i>1N-N=N-2N</i>	145	?) ³²⁾	85,19	5,12	9,96	85,08	5,00	9,92
<i>2N-N=N-2N</i>	209	?) ³¹⁾	85,01	5,06	9,83			
<i>Ph-CH=N-Ph</i>	53	(Siehe Text)	86,21	6,18	7,70	86,16	6,12	7,73
<i>Ph-CH=N-1N</i>	75		88,06	5,60	6,03	88,28	5,67	6,06
<i>Ph-CH=N-2N</i>	102		88,17	5,54	6,05			
<i>1N-CH=N-Ph</i>	71		88,18	5,58	5,98			
<i>2N-CH=N-Ph</i>	116		88,20	5,51	5,94	89,65	5,37	4,98
<i>1N-CH=N-1N</i>	117		89,54	5,48	4,92			
<i>1N-CH=N-2N</i>	90		89,37	5,44	4,90			
<i>2N-CH=N-1N</i>	144		89,78	5,61	4,95			
<i>2N-CH=N-2N</i>	178		89,60	5,46	5,07			
<i>Ph-CH=CH-Ph</i>	125	—	93,26	6,68	—	93,29	6,71	—
<i>Ph-CH=CH-1N</i>	72	33)	93,63	5,94	—	93,87	6,13	—
<i>Ph-CH=CH-2N</i>	147	33)	93,91	6,06	—			
<i>1N-CH=CH-1N</i>	167	34)	94,09	5,64	—	94,25	5,75	—
<i>1N-CH=CH-2N</i>	191	33) 35)	94,13	5,84	—			
<i>2N-CH=CH-2N</i>	260	34)	94,18	5,70	—			

Die weitgehende qualitative Übereinstimmung dieser Beobachtung mit den an den symmetrischen Verbindungen *Ph-CH=CH-Ph* und *Ph-N=N-Ph* als Folge der Anellierung gemessenen Verschiebungen der längstwelligeren Absorptionsbande, bestätigt die getroffene Zuordnung.

Eine detailliertere Analyse der beobachteten Verschiebungen zeigt, dass in jenen Verbindungen, in denen ein *1N*-Rest an eine Methingruppe gebunden ist, die Ver-



²⁹⁾ M. MARTYNOFF, Bull. Soc. chim. France 1951, 214.

³⁰⁾ P. RAMART-LUCAS, T. GUILLMART & M. MARTYNOFF, Bull. Soc. chim. France 1947, 415.

³¹⁾ S. COHEN & R. E. OESPER, Ind. Engng. Chem. (Analyt. Ed.) 8, 306 (1936).

³²⁾ R. NIETZKI & J. GÖTTIG, Ber. deutsch. chem. Ges. 20, 612 (1887).

³³⁾ J. L. EVERETT & G. A. R. KON, J. chem. Soc. 1948, 1601.

³⁴⁾ J. H. WOOD, J. A. BACON, A. W. MEIBOHM, W. H. THROCKMORTON & G. P. TURNER, J. Amer. chem. Soc. 63, 1334 (1941).

³⁵⁾ G. M. BADGER, J. chem. Soc. 1941, 535.

Tabelle 2. *Bandenmaxima der Azodiaryle (R-N = N-R')*. Lösungsmittel: Cyclohexan; Wellenlänge λ in $m\mu$

Verbindung	$\pi \rightarrow \pi^*$								
	λ_{max}	ϵ_{max}							
<i>Ph-N = N-Ph</i>	444		346	329	316		235	229	225
	450		960	2020	22900		10300	14900	14400
<i>Ph-N = N-1N</i>	454		371	358			290	274	265
	890		12000	11200			9300	11200	11400
<i>Ph-N = N-2N</i>	446		383	363	347	329	287	276	266
	910		5800	10800	17600	22500	16800	17500	16200
<i>1N-N = N-1N</i>	464		449	424	397	383	277	267	267
	1470		3500	14900	16500	15500	16000	18400	
<i>1N-N = N-2N</i>	455		393	381	366		307	274	265
	1500		18400	19600	17300		12800	19000	23900
<i>2N-N = N-2N</i>	445		393	377	357	334	290	278	267
	1490		15100	20900	22700	27800	17800	21300	25200

Tabelle 3. *Bandenmaxima der Diarylazomethine (R-CH = N-R')*. Lösungsmittel: Cyclohexan; Wellenlänge λ in $m\mu$

Verbindung	λ_{max}		ϵ_{max}							
	λ_{max}	ϵ_{max}	λ_{max}	ϵ_{max}						
<i>Ph-CH = N-Ph</i>	315		262				236	220	211	
	7360		17000				10800	13800	14000	
<i>Ph-CH = N-1N</i>	368		287				232	213		
	7500		10700				44500	43000		
<i>Ph-CH = N-2N</i>	348		278				239	225	212	
	9400		23600				22700	44800	29000	
<i>1N-CH = N-Ph</i>	346		295				239	228	214	
	11800		19500				30100	34800	33000	
<i>2N-CH = N-Ph</i>	343		285				240	232	217	
	10900		19100				29100	26100	24000	
<i>1N-CH = N-1N</i>	360		300				233	214		
	9600		10900				53200	72000		
<i>1N-CH = N-2N</i>	363		295				237	218		
	12500		11200				47200	64000		
<i>2N-CH = N-1N</i>	371		297				230	216		
	10600		20200				47800	46000		
<i>2N-CH = N-2N</i>	354		294				222	213		
	14900		21300				37800	36000		

Tabelle 4. *Bandenmaxima der Diaryläthylene (R-CH=CH-R')*. Lösungsmittel: Cyclohexan; Wellenlänge λ in $m\mu$

Verbindung	λ_{\max} ϵ_{\max}	320 17500	308 26800	295 28400	320 17500	308 26800	295 28400	237 10600	229 17200	224 16800
<i>Ph-CH=CH-Ph</i>	λ_{\max} ϵ_{\max}	323 22600	263 11300	210 29000						
<i>Ph-CH=CH-1N</i>	λ_{\max} ϵ_{\max}	353 3900	346 6900	318 30100	305 40600	30700	282 32200	272 30600	262 20400	252 16000
<i>Ph-CH=CH-2N</i>	λ_{\max} ϵ_{\max}	334 20700						234 59200	214 76000	
<i>1N-CH=CH-1N</i>	λ_{\max} ϵ_{\max}	332 30800					295 13800	284 12900	260 27100	212 48000
<i>1N-CH=CH-2N</i>	λ_{\max} ϵ_{\max}	365 8200	357 20600	344 37000	330 48600	318 37000	295 22600	285 34100	274 43500	256 32300
<i>2N-CH=CH-2N</i>	λ_{\max} ϵ_{\max}						239 17400	247 17400	223 27500	214 35000

Tabelle 5. *Bandenmaxima der konjugierten Säuren der Azodiaryle ((R-N=N-R')H⁺)*. Lösungsmittel: Feinsprit / 70-proz. Perchlorsäure (Vol.-Verh. 1:4); Wellenlänge λ in $m\mu$

Verbindung	λ_{\max} ϵ_{\max}	421 29300	302 2400	245 4700	236 7000
<i>(Ph-N=N-Ph)H⁺</i>	λ_{\max} ϵ_{\max}	545 23100	371 9700	289 6100	246 9400
<i>(Ph-N=N-1N)H⁺</i>	λ_{\max} ϵ_{\max}	490 20900	442 27200	292 6300	246 12200
<i>(Ph-N=N-2N)H⁺</i>	λ_{\max} ϵ_{\max}	596 29100	449 4600	316 9400	246 96000
<i>(1N-N=N-1N)H⁺</i>	λ_{\max} ϵ_{\max}	572 30900	397 9400	290 12200	215 71000
<i>(1N-N=N-2N)H⁺</i>	λ_{\max} ϵ_{\max}	528 32400	450 25300	294 8600	213 52000

schiebung unerwartet klein ausfällt, wenn man sie mit dem für eine koplanare Molekel geltenden Erwartungswert vergleicht. Dies beruht voraussichtlich darauf, dass in diesen Verbindungen die Koplanarität zwischen dem $1N$ -Rest und der Methingruppe stärker behindert ist, als diejenige zwischen dem gleichen Rest und einer Azogruppe. Der sterische Einfluss der einsamen Elektronenpaare am Stickstoffatom wäre demzufolge kleiner als jener einer CH-Bindung, so wie es schematisch in den Formeln auf S. 438 dargestellt ist.

Die Zahl der, einzelnen Elektronenübergängen zuzuordnenden Banden in den höheren Vertretern der drei untersuchten Reihen, lässt sich nicht eindeutig festlegen. Es wird Aufgabe einer detaillierten theoretischen Behandlung sein, eine befriedigende Deutung dieser Spektren zu geben.

Der CIBA AKTIENGESELLSCHAFT in Basel und dem SCHWEIZERISCHEN NATIONALFONDS (Projekt Nr. 1918) danken wir für die Unterstützung der vorliegenden Arbeit. Ausserdem möchten wir Herrn Prof. Dr. J. D. DUNITZ (Organisch-chemisches Laboratorium der Eidg. Technischen Hochschule) und Herrn Dr. F. FEICHTMAYR (Ludwigshafen) für ihre persönlichen Mitteilungen danken.

Experimenteller Teil

1. *Darstellung der Verbindungen.* Mit Ausnahme des Stilbens ($Ph-CH=CH-Ph$) und des Azobenzols ($Ph-N=N-Ph$), für welche gereinigte Handelsprodukte verwendet werden konnten, wurden die zur Aufnahme gelangenden Verbindungen nach bekannten Methoden dargestellt. Für die Darstellungsmethoden der Benzologen ($R-CH=C-R'$ und $R-N=N-R'$) des Stilbens und des Azobenzols sind die Literaturangaben in der vorstehenden Tab. 1 zusammengefasst. Die Azomethine ($R-CH=N-R'$) wurden durch Kondensation der entsprechenden Aldehyde ($R-CHO$) und Amine ($R'-NH_2$) in siedender alkoholischer Lösung erhalten.

2. *Aufnahme der Absorptionsspektren.* Die Absorptionsspektren wurden mittels eines selbstregistrierenden ZEISS-Spektrophotometers (Modell RPQ 20 AV) aufgenommen, wobei als Lösungsmittel optisch reines Cyclohexan der Firma BRITISH DRUG HOUSES LTD. (Poole, England) zur Anwendung kam. Der mittlere Messfehler in den angegebenen Daten beträgt für $\lambda_{max} \pm 1 \mu\mu$, für ϵ_{max} 5% des Absolutwertes.

Für die Aufnahme der Spektren der konjugaten Säuren ($R-N=N-R'$) H^+ wurde zu den Feinspritzlösungen von $R-N=N-R'$ reinste 70-proz. Perchlorsäure (MERCK, Darmstadt) unter Kühlung und Lichtausschluss zugegeben.

SUMMARY

The absorption spectra of azobenzene, benzalaniline, stilbene, and of their benzo-
logues $R-N=N-R'$, $R-CH=N-R'$, $R-CH=CH-R'$ ($R, R' =$ phenyl, 1-naphthyl, 2-
naphthyl), have been compared from a qualitative point of view.

Organisch-chemisches Laboratorium
der Eidg. Technischen Hochschule, Zürich
University Chemical Laboratory
The University of Sheffield, England