

Zusammenfassung

1. An Viscosegarn und Nyloncord wurde der zeitliche Dehnungsverlauf unter konstanter Belastung bis zum Bruch geprüft. Es wurde festgestellt, dass die Funktion Zeit/Dehnung für Viscosegarn und Nyloncord ähnlich ist.

2. Der Zusammenhang von Bruchlast und Bruchzeit kann am besten durch die folgende Gleichung

$$\log f'_t = b - a \log t_b$$

wiedergegeben werden.

Chem. Laboratorium der STECKBORN KUNSTSEIDE AG.

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

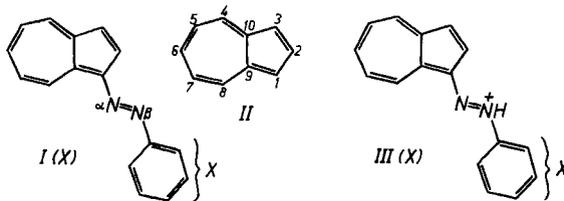
Teil V¹⁾: Über den Einfluss von Substituenten auf das Absorptionsspektrum des Phenyl-azo-azulens, ein Beitrag zur Kenntnis der PLATTNER'schen Verschiebungsregel

von F. Gerson und E. Heilbronner

(29. VII. 59)

In der vorliegenden Arbeit soll versucht werden, mittels der im Teil IV¹⁾ berechneten MO-theoretischen Grössen die experimentellen Daten der Teile I²⁾, II³⁾ und III⁴⁾ qualitativ zu deuten. Im Vordergrund des Interesses stehen:

1. Das Verhalten der langwelligsten Bande I des Phenyl-azo-azulens I(H) unter dem Einfluss von Substituenten X des Benzol-Kerns (vgl. Fig. 1 und Tab. 1).



2. Die durch Substituenten des Benzol-Kerns bedingte Abhängigkeit des Umfanges der bathochromen Verschiebung, welche die intensive Bande II bei der Protonisierung der Azo-Gruppe erleidet (vgl. Fig. 1 und Tab. 2).

¹⁾ Teil IV: F. GERSON & E. HEILBRONNER, *Helv.* **41**, 2332 (1958).

²⁾ Teil I: F. GERSON & E. HEILBRONNER, *Helv.* **41**, 1444 (1958).

³⁾ Teil II: F. GERSON, J. SCHULZE & E. HEILBRONNER, *Helv.* **41**, 1463 (1958).

⁴⁾ Teil III: F. GERSON, T. GÄUMANN & E. HEILBRONNER, *Helv.* **41**, 1482 (1958).

Dabei ist von allgemeinerem Interesse, dass abgesehen vom Beitrag zur Kenntnis der spektroskopischen Eigenschaften der Azo-Verbindungen, die für 1. und 2. gefundenen Regelmässigkeiten die experimentelle Bestätigung einer Verallgemeinerung der PLATTNER'schen Verschiebungsregeln⁵⁾ liefern.

3. Daneben sollen noch die Lage der Bande II der substituierten Phenyl-azo-azulene I(X) (vgl. Tab. 1) und

4. die Basizität dieser Verbindungen (vgl. Tab. 2) diskutiert werden.

Ferner wurden für die vorliegende Arbeit eine Reihe zusätzlicher para-substituierter Phenyl-azo-azulene I(p-X) mit X = COOH, COOC₂H₅, COCH₃, CN und N₂-C₆H₅ dargestellt, deren Daten im Anhang 1 angegeben sind.

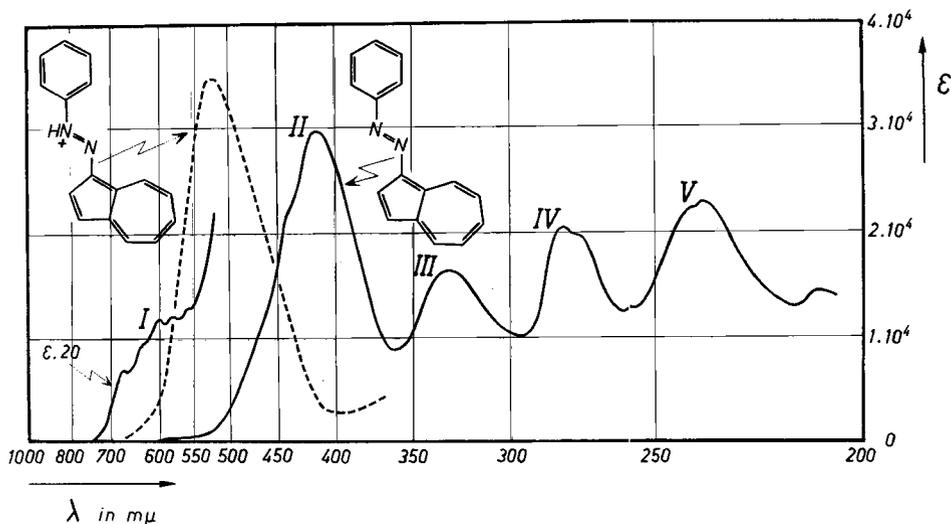


Fig. 1. Absorptions-Spektrum des Phenyl-azo-azulens und seiner korrespondierenden Säure

Schliesslich ist, gestützt auf 15 Indikatoren, eine HAMMETT'sche H₀'-Skala⁶⁾ für das System Feinsprit (4–20% H₂O)/HCl (10⁻⁵ bis 1 n.) nach einer kürzlich beschriebenen Methode⁷⁾ berechnet worden, so dass früher gemessene ΔpC_{1/2}-Werte⁸⁾ auf ΔpK'-Werte umgerechnet werden konnten. Eine kurze Beschreibung der Bestimmung der H₀'-Skala findet sich im Anhang 2.

1. Absorptions-Spektrum des Phenyl-azo-azulens. – In Fig. 1 ist das Absorptions-Spektrum des unsubstituierten Phenyl-azo-azulens I(H), gelöst in Cyclohexan, dargestellt. Dieses Spektrum besteht im Spektralbereich 200–800 mμ

⁵⁾ PL. A. PLATTNER, *Helv.* **24**, 283 E (1941).

⁶⁾ L. P. HAMMETT, *Physical Organic Chemistry*, New York 1940.

⁷⁾ A. MÖRIKOFER, W. SIMON & E. HEILBRONNER, *Helv.* **42**, 1737 (1959).

⁸⁾ Die Erklärung für die Bedeutung der Grössen ΔpC_{1/2} findet sich im Teil I²⁾. Betreffend die ΔpK'-Werte siehe Anhang 2.

Tabelle 1. Verschiebungen $\delta\tilde{\nu}_{B.I}(X)$ und $\delta\tilde{\nu}_{B.II}(X)$ der Banden I und II der substituierten Phenyl-azo-azulene I(X) relativ zu den entsprechenden Banden der unsubstituierten Verbindung I(H) (Vgl. Tab. 2 bis 5 des Teiles II³⁾)

X = Substituent; Lösungsmittel: Cyclohexan
Wellenlängen λ in $m\mu$, Wellenzahlen $\tilde{\nu}$ in cm^{-1}

$$\delta\tilde{\nu}_{B.I}(X) = \tilde{\nu}_{B.I}(X) - \tilde{\nu}_{B.I}(H)$$

$$\delta\tilde{\nu}_{B.II}(X) = \tilde{\nu}_{B.II}(X) - \tilde{\nu}_{B.II}(H)$$

Für die Berechnung der Verschiebungen $\delta\tilde{\nu}_{B.I}(X)$ der Bande I wurde aus technischen Gründen das mittlere der fünf beobachtbaren Maxima verwendet. Bei den kursiv gedruckten Wellenlängen $\lambda_{B.II}(X)$ der Bande II handelt es sich um Bandenschwerpunkte (diese wurden gewählt, wenn die Bande II Feinstruktur besitzt oder stark asymmetrisch ist)

I(X)	Bande I			Bande II			$\sigma_X^{10)}$
	$\lambda_{B.I}(X)$	$\tilde{\nu}_{B.I}(X)$	$\delta\tilde{\nu}_{B.I}(X)$	$\lambda_{B.II}(X)$	$\tilde{\nu}_{B.II}(X)$	$\delta\tilde{\nu}_{B.II}(X)$	
H	608	16450	0	415	24100	0	0,000
p-N(CH ₃) ₂	642	15580	- 870	<i>460</i>	21740	- 2360	- 0,972
p-OH	619	16160	- 290	<i>430</i>	23260	- 840	- 0,357
p-OCH ₃	620	16130	- 320	<i>431</i>	23200	- 900	- 0,268
p-CH ₃	614	16290	- 160	417	23980	- 120	- 0,170
p-Cl	602	16610	+ 160	424	23590	- 510	+ 0,227
p-Br	602	16610	+ 160	425	23530	- 570	+ 0,232
p-J	602	16610	+ 160	429	23310	- 790	+ 0,276
p-COOH	600	16670	+ 220	428 ⁹⁾	23360	- 740	+ 0,265
p-COOC ₂ H ₅	595	16810	+ 360	434	23040	- 1060	+ 0,522
p-COCH ₃	596	16780	+ 330	439	22780	- 1320	+ 0,516
p-CN	590	16950	+ 500	442	22620	- 1480	+ 0,628
p-NO ₂	586	17060	+ 610	454	22030	- 2070	+ 0,778
p-N ₂ -C ₆ H ₅	612	16340	- 110	465	21510	- 2590	+ 0,640
o-OH	617	16210	- 240	<i>458</i>	21830	- 2270	
o-OCH ₃	618	16180	- 270	<i>426</i>	23470	- 630	
o-CH ₃	613	16310	- 140	418	23920	- 180	
o-Cl	600	16670	+ 220	427	23420	- 680	
o-Br	600	16670	+ 220	428	23360	- 740	
o-J	600	16670	+ 220	432	23150	- 950	
o-NO ₂	584	17120	+ 670	435	22990	- 1110	
m-OH	608	16450	0	416	24040	- 60	- 0,002
m-Cl	601	16640	+ 190	423	23640	- 460	+ 0,373
m-NO ₂	591	16920	+ 470	432	23150	- 950	+ 0,710

⁹⁾ Der hier angegebene $\lambda_{B.II}(p-COOH)$ -Wert stimmt nicht mit dem in Cyclohexan gemessenen überein; für die Erklärung siehe Abschnitt 4).

¹⁰⁾ Die in den Tab. 1 und 2 angegebenen σ_X -Werte sind einer Zusammenstellung entnommen, die in folgender Arbeit zu finden ist: H. H. JAFFÉ, Chem. Reviews **53**, 191 (1953). Mit Ausnahme von $\sigma_{p-N(CH_3)_2}$ und σ_{m-OH} sind diese Grössen die allgemein verwendeten Mittelwerte. Im Falle von $\sigma_{p-N(CH_3)_2}$ ist - 0,972 der grösste der vier in der obigen Arbeit aufgeführten σ -Werte. Der σ_{m-OH} -Wert, für welchen gewöhnlich - 0,002 angegeben wird (wie in Tab. 1, Lösungsmittel: Cyclohexan), hängt stark vom Lösungsmittel ab und beträgt im 90-100-proz. Äthanol - 0,130 (wie in Tab. 2).

Tabelle 2. Verschiebungen $\Delta\tilde{\nu}_{B,II}(X)$ der Bande II der korrespondierenden Säuren III(X) relativ zur Bande I der Basen I(X) und $\Delta pK'(X)$ -Werte von III(X) (vgl. Tab. 6 bis 7 des Teiles II³⁾ und Anhang 2)

X = Substituent; Lösungsmittel: Feinsprit/wässrige Salzsäure; Wellenlängen λ in $m\mu$; Wellenzahlen $\tilde{\nu}$ in cm^{-1}

$$\Delta\tilde{\nu}_{B,II}(X) = \tilde{\nu}_{B,II}\{III(X)\} - \tilde{\nu}_{B,II}\{I(X)\} \quad \Delta pC_{1/2}(X) = pC_{1/2}(X) - pC_{1/2}(H)^{8)}$$

$$\Delta pK'(X) = pK'(X) - pK'(H)^{8)}$$

Die kursiv gedruckten $\lambda_{B,II}(X)$ -Werte der Basen beziehen sich auf die Bandenschwerpunkte; die fett gedruckten $\Delta pK'(X)$ -Werte wurden als Lösungen h_i des Gleichungssystems (15) erhalten, die übrigen mittels Formel (16b) berechnet (vgl. Anhang 2)

X	Base I(X)		korr. Säure III(X)						
	$\lambda_{B,II}(X)$	$\tilde{\nu}_{B,II}(X)$	$\lambda_{B,II}(X)$	$\tilde{\nu}_{B,II}(X)$	$\Delta\tilde{\nu}_{B,II}(X)$	$pC_{1/2}(X)$	$\Delta pC_{1/2}(X)$	$\Delta pK'(X)$	$\sigma_X^{10)}$
H	422	23700	522	19160	-4540	1,78	0,00	0,00	0,000
p-N(CH ₃) ₂	477	20960	671	14900	-6060	2,77	+0,99	+0,92	-0,972
p-OH . . .	436	22940	561	17830	-5110	2,09	+0,31	+0,29	-0,357
p-OC ₂ H ₅ .	437	22880	556	17990	-4890	1,93	+0,15	+0,14	-0,268
p-CH ₃ . .	423	23640	532	18800	-4840	1,94	+0,16	+0,15	-0,170
p-Cl . . .	430	23260	528	18940	-4320	1,53	-0,25	-0,24	+0,227
p-Br . . .	431	23200	529	18900	-4300	1,49	-0,29	-0,28	+0,232
p-J	435	22990	530	18870	-4120	1,38	-0,40	-0,39	+0,276
p-COOH . .	437	22880	523	19120	-3760	1,61	-0,17	-0,16	+0,265
p-COOC ₂ H ₅	444	22520	523	19120	-3400	1,58	-0,20	-0,20	+0,522
p-COCH ₃ .	449	22270	526	19010	-3260	1,55	-0,23	-0,22	+0,516
p-CN . . .	450	22220	515	19420	-2800	1,34	-0,44	-0,42	+0,628
p-NO ₂ . .	470	21280	519	19270	-2010	1,21	-0,57	-0,57	+0,778
p-N ₂ -C ₆ H ₅	475	21050	557	17950	-3100	1,53	-0,25	-0,24	+0,640
m-OH . . .	424	23580	531	18830	-4750	2,00	+0,22	+0,21	-0,130
m-Cl . . .	429	23310	517	19340	-3970	1,32	-0,46	-0,44	+0,373
m-NO ₂ . .	437	22880	510	19600	-3280	0,96	-0,82	-0,79	+0,710
o-OH . . .	463	21600	548	18250	-3350	0,77	-1,01	-0,99	
o-OC ₂ H ₅ .	432	23150	543	18420	-4730	1,81	+0,03	+0,03	
o-CH ₃ . .	424	23580	512	19530	-4050	0,97	-0,81	-0,81	
o-Cl . . .	432	23150	509	19650	-3500	0,34	-1,44	-1,48	
o-Br . . .	434	23040	509	19650	-3390	0,21	-1,57	-1,69	
o-J	437	22880	509	19650	-3230	0,04	-1,74	-1,98	
o-NO ₂ . .	441	22680	517	19340	-3340	0,38	-1,40	-1,44	

aus einer Reihe von Banden (I bis V)¹¹⁾, deren langwelligste (Bande I) von geringer Intensität (ϵ ca. 600) ist und eine Feinstruktur aufweist, welche bezüglich der Stafelung und der relativen Intensität der einzelnen Maxima genau der langwelligsten Bande des Azulens II¹²⁾ entspricht (vgl. Fig. 3 des Teiles I²⁾). Die Bande II ist mit $\epsilon \approx 30000$ die intensivste der beobachteten Banden und wäre in der Nomenklatur von BURAWOY¹³⁾ als K-Bande zu bezeichnen (siehe weiter unten).

¹¹⁾ Die einzelnen Banden wurden von langen Wellenlängen herkommend beziffert (vgl. Fig. 1).

¹²⁾ PL. A. PLATTNER & E. HEILBRONNER, Helv. **30**, 910 (1947).

¹³⁾ A. BURAWOY, J. chem. Soc. **1939**, 1177.

Ein einfaches LCAO-MO-Modell der Molekel I(H) mit den Parametern $\alpha_N = \alpha + 0,5\beta$; $\beta_{CN} = \beta/\sqrt{2}$ und $\beta_{NN} = \beta \cdot \sqrt{2}$ für die Azo-Gruppe, worin α und β die COULOMB- bzw. die Bindungs-Integrale aller übrigen Zentren und Bindungen bedeuten (Modell 5 des Teiles IV¹⁾) gibt die beobachtete Lage $\tilde{\nu}$ und die Reihenfolge der Intensitäten $f_{\text{exp.}} = 4,32 \cdot 10^{-9} \int \epsilon(\tilde{\nu}) d\tilde{\nu}$ der beiden langwelligsten Banden I und II semi-quantitativ richtig wieder:

Experimentelle Werte			LCAO-MO-Modell ¹⁵⁾		
Bande	$\tilde{\nu}$ in cm^{-1}	$f_{\text{exp.}}$	Übergang	$\Delta E_{j \rightarrow j'}$ in β	$f_{\text{theor.}}$
I	17990 ¹⁴⁾	0,012	$E_9 \rightarrow E_{10}$	0,862	0,11
II	24100	0,56	$E_9 \rightarrow E_{11}$	1,070	0,84

Der langwelligsten Bande des Azulens II – welcher es seine blaue Farbe verdankt – entspricht im einfachsten LCAO-MO-Modell HÜCKEL'scher Näherung¹⁵⁾ der $\pi \rightarrow \pi^*$ Übergang eines Elektrons vom obersten besetzten Niveau E_5 zum untersten unbesetzten Niveau E_6 . Das Verhalten eines Elektrons mit der Energie E_5 (bzw. E_6) im gewählten Azulen-Modell wird durch die Eigenfunktionen Φ_5 (bzw. Φ_6) beschrieben. Die Funktionen werden für das besagte Modell in Form der Linearkombinationen (1) erhalten¹⁶⁾ 17):

$$\Phi_5 = \sum_{r=1}^{10} c_{5r} \chi_r = 0,543(\chi_1 - \chi_3) + 0,000 \chi_2 + 0,160(\chi_4 - \chi_8) + 0,335(\chi_5 - \chi_7) + 0,000 \chi_6 + 0,259(\chi_9 - \chi_{10})$$

$$\Phi_6 = \sum_{r=1}^{10} c_{6r} \chi_r = 0,063(\chi_1 + \chi_3) - 0,316 \chi_2 - 0,470(\chi_4 + \chi_8) - 0,102(\chi_5 + \chi_7) + 0,511 \chi_6 + 0,290(\chi_9 + \chi_{10}) \quad (1)$$

Die Quadrate c_{jr}^2 ($j = 5$ bzw. 6) der Koeffizienten in den Ausdrücken (1) bedeuten den Beitrag des betreffenden Elektrons im Niveau j zur π -Elektronendichte q_r am betreffenden Kohlenstoffatom r ¹⁸⁾.

$$\left(\sum_{r=1}^{10} c_{jr}^2 b_j = q_r, \text{ worin } b_j \text{ die Besetzungszahl des Niveaus } j \text{ ist} \right).$$

¹⁴⁾ Der hier angegebene $\tilde{\nu}_{B,I}(\text{H})$ -Wert bezieht sich auf das kurzwelligste Maximum der Bande I des Phenyl-azo-azulens, welches demjenigen von 17260 cm^{-1} des Azulens entspricht, und ist nicht identisch mit dem $\tilde{\nu}_{B,I}(\text{H})$ -Wert der Tab. 1, der für das mittlere der fünf Maxima der Bande I beobachtet wurde.

¹⁵⁾ Die theoretischen Grössen sind wie folgt definiert: $\Delta E_{j \rightarrow j'} = E_{j'} - E_j$ die Anregungsenergie für den Übergang $j \rightarrow j'$, wobei $j = 9$ und $j' = 10$ bzw. 11 der Numerierung der Energieniveaus E_j wie sie in Fig. 2b angegeben ist entspricht; $f_{\text{theor., } j \rightarrow j'} = 1,085 \cdot 10^{-5} \tilde{\nu} Q_{j \rightarrow j'}^2$, worin $Q_{j \rightarrow j'}$ das Übergangsmoment ist. $Q_{j \rightarrow j'}^2 = Q_{x,j \rightarrow j'}^2 + Q_{y,j \rightarrow j'}^2$ und $Q_{z,j \rightarrow j'} =$

$$\int \left(\sum_{r=1}^{18} (c_{jr} \chi_r)(\xi_r)(c_{j'r} \chi_r) \right) d\tau; \xi = x \text{ oder } y \text{ sind die Koordinaten der Zentren } r, \sum_{r=1}^{18} c_{jr} \chi_r \text{ und } \sum_{r=1}^{18} c_{j'r} \chi_r \text{ die Linearkombinationen } \Phi_j \text{ bzw. } \Phi_{j'} \text{ (siehe weiter im Text). Vgl. C. SANDORFY, Les Spectres Electroniques en Chimie Théorique, Paris 1959.}$$

¹⁶⁾ C. A. COULSON & H. C. LONGUET-HIGGINS, Rev. Scientific Instruments **85**, 929 (1947); R. D. BROWN, Trans. Faraday Soc. **44**, 984 (1948).

¹⁷⁾ C. A. COULSON & R. DAUDEL, Dictionnaire des Grandeurs Théoriques Descriptives des Molécules, Fasc. III, Paris 1955, p. 28.

¹⁸⁾ B. PULLMAN & A. PULLMAN, Les Théories Electroniques de la Chimie Organique, Paris 1952, p. 526.

In Fig. 2a sind die in (1) angegebenen Koeffizienten c_{jr} der Linearkombinationen Φ_5 und Φ_6 des Azulens II graphisch veranschaulicht, indem die Radien der sie symbolisierenden Kreise dem Betrag der Koeffizienten proportional sind, so dass demzufolge die Kreisflächen den Beiträgen c_{jr}^2 zur π -Elektronendichte q_r entsprechen. Dem verschiedenen relativen Vorzeichen der Grössen c_{jr} – das absolute Vorzeichen spielt keine Rolle – wurde durch die Verwendung der vollen Kreise für das eine und der leeren für das andere Vorzeichen Rechnung getragen.

Wie ersichtlich, weist Φ_5 eine durch die Zentren 2 und 6 (vgl. Formel II) gehende Knotenebene auf, während Φ_6 relativ zu dieser Ebene symmetrisch ist. (Dementsprechend ist der spektrale $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergang $E_5 \rightarrow E_6$ senkrecht zur Molekel-Achse polarisiert.) Gesamthaft besitzt Φ_5 zwei, Φ_6 dagegen drei Knotenflächen.

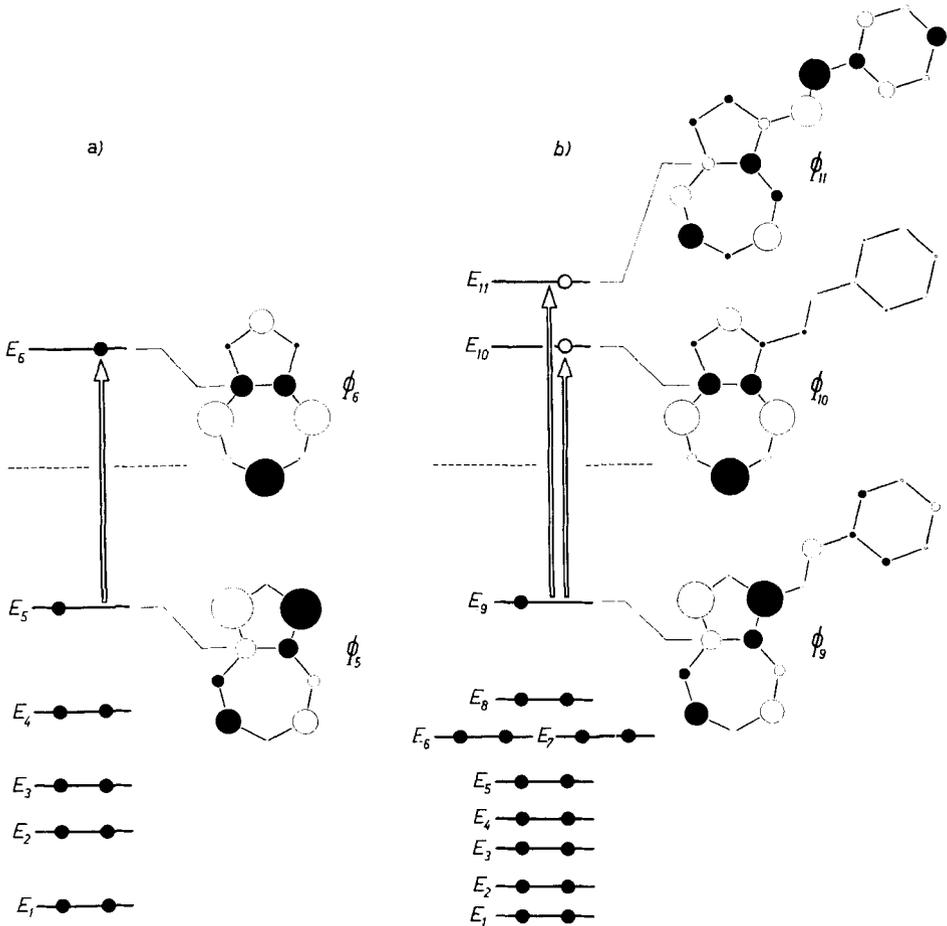


Fig. 2. MO-Modelle des Azulens (a) und des Phenyl-azo-azulens (b)

Schemata der Energieniveaus E_j ($j = 1$ bis 6 für Azulene, $j = 1$ bis 11 für Phenyl-azo-azulene) und der Linearkombinationen Φ_j ($j = 5$ und 6 für Azulene, 9, 10 und 11 für Phenyl-azo-azulene). Der Radius der gezeichneten Kreise entspricht dem Betrag des Koeffizienten c_{jr} , die Kreisfläche also dem c_{jr}^2 -Wert

In Fig. 2b sind die Eigenfunktionen Φ_9 , Φ_{10} und Φ_{11} des Phenyl-azo-azulen-Modells¹⁾, welche dem obersten besetzten Energieniveau E_9 und den beiden untersten unbesetzten Niveaus E_{10} und E_{11} entsprechen, analog wie in Fig. 2a für Azulen dargestellt.

Aus der Abbildung sieht man deutlich, dass sich ein Elektron der Energie E_9 bzw. E_{10} fast ausschliesslich im Azulen-Kern aufhält, und dass sowohl die Ladungsverteilung als auch die Zahl und Lage der Knotenebenen in diesem Kern bis auf minimale Abweichungen jenen des unsubstituierten Azulens gleichen. Die genauere Rechnung zeigt, dass abgesehen von der Grösse¹⁹⁾ auch die Lagen der berechneten Übergangsmomente $Q_{j \rightarrow j'}$ ($Q_{5 \rightarrow 6}$ für Azulen, $Q_{9 \rightarrow 10}$ für Phenyl-azo-azulen) bis auf einen Betrag von 8° übereinstimmen (vgl. Fig. 2 des Teils IV¹⁾). Folglich ist zu erwarten, dass die dem Übergang $E_9 \rightarrow E_{10}$ zugeordnete Bande I der Verbindung I(H), was Lage, Intensität und Feinstruktur betrifft, der langwelligsten Bande ${}^1A \rightarrow {}^1L_b$ ²⁰⁾ des Azulens entsprechen muss. Dies ist, wie bereits erwähnt, weitgehend der Fall. Die geringe hypsochrome Verschiebung von $+640 \text{ cm}^{-1}$ ²¹⁾ (ca. $-20 \text{ m}\mu$) wird, sowohl dem Betrage wie auch dem Vorzeichen nach, durch den induktiven Effekt des Phenyl-azo-Restes erklärt²²⁾. Auch die Zunahme der Extinktion steht mit den Erfahrungen in Einklang, welche für die in Stellung 1 substituierten Azulene gemacht wurden²³⁾.

Die Bande II wird dem Übergang $E_9 \rightarrow E_{11}$ zugeordnet. Wie aus der Darstellung für Φ_{11} (vgl. Fig. 2b) zu entnehmen ist, delokalisiert sich das promovierte Elektron so in den Phenyl-azo-Rest hinein, dass seine Aufenthaltswahrscheinlichkeit auf den Stickstoffatomen der Azo-Bindung am grössten wird. Für die Bande II ist demzufolge die Konjugation von ausschlaggebender Bedeutung und sie kann deshalb in diesem Sinne als K-Bande¹³⁾ bezeichnet werden. In Übereinstimmung mit dem Experiment ist auch das aus dem MO-Modell berechnete Übergangsmoment $Q_{9 \rightarrow 11}$, welches eine hohe Intensität dieser Bande verlangt, entsprechend gross²⁴⁾.

Eine zusätzliche Bestätigung der hier getroffenen Zuordnung der beobachteten Banden zu den modellmässig berechneten Übergängen liefert das Verhalten der Banden I und II unter dem Einfluss von Substituenten des Benzol-Kerns. Es zeigt

19)

	Über- gang	$Q_{j \rightarrow j'}$	$f_{\text{theor.}}$	$f_{\text{exp.}}$
Azulen	5 \rightarrow 6	0,43	0,08	0,004
Phenyl-azo-azulen	9 \rightarrow 10	0,62	0,11	0,012

²⁰⁾ J. R. PLATT, *J. chem. physics* **17**, 484 (1949); H. B. KLEVENS, *ibid.* **18**, 1063 (1950); H. B. KLEVENS & J. R. PLATT, *ibid.* **17**, 470 (1949).

²¹⁾ Mittlere Verschiebung der Maxima der Feinstruktur der Bande I des Phenyl-azo-azulens I(H) relativ zu den entsprechenden Maxima der langwelligsten Bande des Azulens.

²²⁾ H. C. LONGUET-HIGGINS & R. G. SOWDEN, *J. chem. Soc.* **1952**, 1404; C. A. COULSON, *Proc. phys. Soc.* **65**, 933 (1952).

²³⁾ Vgl. z. B. A. G. ANDERSON jr. & E. J. COWLES, *J. Amer. chem. Soc.* **77**, 4617 (1955); A. G. ANDERSON jr., E. J. COWLES, J. J. TAZUMA & J. A. NELSON, *J. Amer. chem. Soc.* **77**, 6321 (1955); A. G. ANDERSON jr. & J. A. NELSON, *J. Amer. chem. Soc.* **72**, 3824 (1950); A. G. ANDERSON jr. & J. J. TAZUMA, *J. Amer. chem. Soc.* **74**, 3455 (1952), **75**, 4979 (1953).

²⁴⁾ Bande II des Phenyl-azo-azulens, Übergang $9 \rightarrow 11$: $Q_{9 \rightarrow 11}^2 = 3,20$; $f_{\text{theor.}} = 0,84$ ¹⁵⁾; $f_{\text{exp.}} = 0,56$; (vgl. Teil IV¹⁾).

sich nämlich, dass die aus dem LCAO-MO-Modell ableitbaren und auf der getroffenen Zuordnung basierenden Voraussagen dieses Verhaltens durch das Experiment erstaunlich gut bestätigt werden.

2. Theoretische Betrachtungen über den Einfluss von Substituenten auf das Absorptions-Spektrum aromatischer Verbindungen

In diesem Abschnitt sollen, soweit es für das Verständnis der nachfolgenden Diskussion notwendig ist, jene Elemente der LCAO-MO-Theorie erwähnt werden, die den Einfluss von Substituenten auf das Spektrum aromatischer, insbesondere nicht-alternierender²⁵⁾ Verbindungen zum Gegenstand haben. Diese wurden von LONGUET-HIGGINS & SOWDEN sowie von COULSON²²⁾ zur theoretischen Deutung jener Regelmässigkeiten der Spektren alkyl-substituierter Azulene entwickelt, welche in den bekannten PLATTNER'schen Verschiebungsregeln^{5) 26)} zum Ausdruck kommen.

Ein Substituent am Atom r einer aromatischen Verbindung, wobei das Atom r mit dem $2p_z$ -AO r am π -Elektronensystem beteiligt sei, beeinflusst die Energie E_j eines jeden π -Elektrons. Diese sind in erster Näherung der Funktion Φ_j^2 entsprechend über das π -Elektronensystem der Molekel verteilt. Der Einfluss der Substituenten, der sich in einer Änderung δE_j der Energie E_j auswirkt, lässt sich formell in zwei Komponenten zerlegen²²⁾:

1. einen Beitrag $\delta E_j^{\text{ind.}}$, der auf den induktiven Effekt des Substituenten zurückgeführt werden kann, und
2. einen solchen $\delta E_j^{\text{konj.}}$, welcher durch die Konjugation des Substituenten mit dem System bedingt wird.

Die gesamte Störung des Energiewertes E_j durch den betreffenden Substituenten beläuft sich dann auf:

$$\delta E_j = \delta E_j^{\text{ind.}} + \delta E_j^{\text{konj.}} \quad (2)$$

Bezüglich des MO-Modells, auf das wir uns hier stützen, stellt man sich das Zustandekommen des Einflusses $\delta E_j^{\text{ind.}}$ so vor, dass der betreffende Substituent auf dem Weg über die σ -Bindung die für die π -Elektronen effektive Kernladungszahl Z_{eff} des substituierten Zentrums ändert. $+I$ aktive Gruppen²⁷⁾ (z. B. Alkyl-Gruppen), welche durch die Zuführung negativer Ladung den Kern stärker abschirmen, erniedrigen Z_{eff} und destabilisieren damit das Niveau E_j ($\delta E_j^{\text{ind.}}$ positiv), während $-I$ aktive Gruppen (z. B. COOH), die sozusagen den Kern eines Teils der ihn abschirmenden Elektronen berauben, das Niveau E_j stabilisieren ($\delta E_j^{\text{ind.}}$ negativ). Abgesehen davon hängt für einen gegebenen Substituenten der Umfang des Einflusses, d. h. der Betrag von $\delta E_j^{\text{ind.}}$ noch von der Aufenthaltswahrscheinlichkeit des zu störenden Elektrons am substituierten Zentrum r ab, indem die Störung um so grösser sein wird, je höher der Beitrag zur π -Elektronendichte eines solchen Elektrons ist. Dieser Beitrag wird, wie bereits erwähnt, durch das Quadrat des Koeffizienten c_{jr} gegeben, so dass $\delta E_j^{\text{ind.}}$ in erster Näherung durch die einfache Formel (3) bestimmt werden kann:

$$\delta E_j^{\text{ind.}}(X) = c_{jr}^2 \cdot \delta \alpha_r(X) \quad (3)$$

$\delta \alpha_r(X)$ ist jene Störung (inkl. ihr Vorzeichen), die ein Substituent X auf ein streng am AO r lokalisiertes Elektron (d. h. dass $c_{jr}^2 = 1$) ausüben würde.

Der induktive Einfluss $\delta \Delta E_{j \rightarrow j'}$ auf die Übergangsenergie $\Delta E_{j \rightarrow j'} = E_{j'} - E_j$ eines Elektrons lässt sich dann leicht durch Einsetzen der Bezeichnung (3) erhalten:

$$\delta \Delta E_{j \rightarrow j'}^{\text{ind.}}(X) = (c_{j'r}^2 - c_{jr}^2) \delta \alpha_r(X), \quad (4a)$$

worin $\delta \Delta E_{j \rightarrow j'}^{\text{ind.}} = \delta E_{j'}^{\text{ind.}} - \delta E_j^{\text{ind.}}$ ist.

Je nachdem ob die Differenz $c_{j'r}^2 - c_{jr}^2$ positiv oder negativ wird und je nach dem Vorzeichen von $\delta \alpha_r(X)$ wirkt sich der induktive Einfluss eines Substituenten X in einer Verringerung bzw.

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

²⁶⁾ Eine Zusammenfassung dieser Arbeiten findet sich in: D. GINSBURG (ed.), Non Benzenoid Aromatic Compounds: (Kapitel V), E. HEILBRONNER, Azulenes. (Im Druck.)

²⁷⁾ Die Zeichengebung entspricht: C. K. INGOLD, Structure and Mechanism in Organic Chemistry, London 1953.

einer Erhöhung von $\Delta E_{j \rightarrow j'}$ aus, was eine hypsochrome bzw. eine bathochrome Verschiebung der Bande, die diesem Übergang zugeordnet ist, nach sich zieht.

An dieser Stelle sei bemerkt, dass für den langwelligen Übergang in den alternierenden π -Elektronensystemen, bedingt durch kombinatorische Symmetrien, stets $c_{j'r}^2 - c_{jr}^2 = 0$ ist. Bei solchen aromatischen Verbindungen, zu denen vor allem die benzenoiden Kohlenwasserstoffe gehören, wirkt sich also der induktive Effekt eines Substituenten in erster Näherung nicht auf die Lage der entsprechenden Bande aus.

Der konjugative Einfluss eines Substituenten X besteht in unserem Modell in einer Erweiterung des π -Elektronensystems durch ein (oder mehrere) neue Zentren²⁸⁾, über welche sich die π -Elektronen delokalisieren können. Von den daraus resultierenden Störungsenergien $\delta E_j^{\text{konj.}}$ kann gezeigt werden²²⁾, dass sie für die uns interessierenden Niveaus im allgemeinen stets so beschaffen sind, dass die Differenz $\delta \Delta E_{j \rightarrow j'}^{\text{konj.}} = \delta E_{j'}^{\text{konj.}} - \delta E_j^{\text{konj.}}$ negativ ist. Diese konjugationsbedingte Verringerung der Übergangsenergie $\Delta E_{j \rightarrow j'}$ hat somit immer eine entsprechende bathochrome Verschiebung der entsprechenden Bande zur Folge, unabhängig davon, ob die induktive Komponente der Gesamtverschiebung (vgl. (2)) einen bathochromen oder hypsochromen Beitrag liefert. In Fällen, in denen die Konjugation des Substituenten X mit dem Rest der Molekel relativ gering ist (und nur dann kann die durch (2) postulierte Annahme als eine annehmbare Näherung gelten) und sich ausserdem $c_{j'r}^2 - c_{jr}^2$ deutlich von Null unterscheidet, spielt die konjugativ bedingte Störung $\delta \Delta E_{j \rightarrow j'}^{\text{konj.}}$, verglichen mit $\delta \Delta E_{j \rightarrow j'}^{\text{ind.}}$, eine nur untergeordnete Rolle. Dies trifft, mit Ausnahme speziell zu diskutierender Fälle, für bestimmte spektrale Übergänge der Verbindungen I(X) dieser Arbeit zu. In der Beziehung (4a) kann man also zunächst, unter Vernachlässigung des konjugativen Effekts, für unsere Betrachtungen $\delta \Delta E_{j \rightarrow j'} \approx \delta \Delta E_{j \rightarrow j'}^{\text{ind.}}$ setzen, was zur Formel (4b) führt:

$$\delta \Delta E_{j \rightarrow j'}(X) \approx (c_{j'r}^2 - c_{jr}^2) \delta \alpha_r(X). \quad (4b)$$

Der beschriebene Sachverhalt lässt sich kurz so ausdrücken:

Ist die Promotion eines Elektrons von E_j nach $E_{j'}$ mit einer Zunahme (Abnahme) der π -Elektronendichte q_r am substituierten Zentrum r verbunden, so bewirken + I aktive Substituenten eine hypsochrome (bathochrome), – I aktive eine bathochrome (hypsochrome) Verschiebung derjenigen Bande, die dem Übergang $E_j \rightarrow E_{j'}$ entspricht.

Die Fig. 3 fasst diese Regel für die vier möglichen Fälle (entsprechend dem Vorzeichen der Differenz $(c_{j'r}^2 - c_{jr}^2)$ und demjenigen von $\delta \alpha_r(X)$) zusammen. Es sei nochmals darauf hingewiesen, dass diese Regel nur gilt, wenn die Konjugationseinflüsse vernachlässigt werden können und auch dann nur in erster Näherung.

3. Einfluss der Substituenten X auf die Lage $\nu_{B,I}(X)$ der Bande I. – Die im vorangehenden Abschnitt skizzierte Theorie wird nun zur Deutung des Verhaltens herangezogen, das die Bande I des Phenyl-azo-azulens I(H) (vgl. Fig. 1) unter dem Einfluss von Substituenten X des Benzol-Kerns aufweist. Zu diesem Zweck wird die genannte Theorie auf das im Abschnitt 1 erwähnte MO-Modell angewendet, in welchem der Bande I der Übergang vom Niveau E_9 nach E_{10} zugeordnet wurde.

Zunächst sei nochmals bemerkt, dass in den dazugehörigen MO's Φ_9 und Φ_{10} , wie es die schematische Darstellung der Fig. 2b veranschaulicht, die Konjugation des Phenyl-azo-Restes mit dem Azulen-Kern sehr klein ist. Dies folgt aus den verschwindenden Aufenthaltswahrscheinlichkeiten eines Elektrons der Energien E_9 oder E_{10} an den Atomen des genannten Restes. Dementsprechend wird ein Substituent X im Benzol-Kern die Energie der Niveaus E_9 und E_{10} auf konjugativem

²⁸⁾ Diese können bereits durch Elektronen besetzt sein, die sich dann im Substitutionsprodukt über das Gesamtsystem delokalisieren.

Wege in vernachlässigbarem Ausmasse beeinflussen, so dass nur der durch den Phenyl-azo-Rest übertragene induktive Effekt des Substituenten, in Stellung 1 des Azulens, zur Wirkung gelangt. Diese Übertragung geschieht über jene π -Elektronen, welche die Niveaus E_1 bis E_8 besetzen und die sich über das gesamte π -Elektronensystem des Phenyl-azo-azulens delocalisieren. Dadurch werden im speziellen die

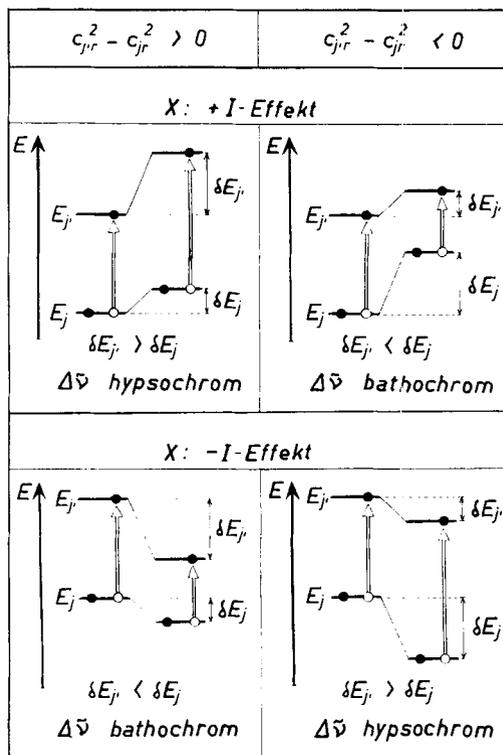


Fig. 3. Zusammenfassung der Verschiebungsregelmässigkeiten, die durch einen rein induktiv wirkenden Substituenten hervorgebracht werden

π -Elektronendichten q_1 in Stellung 1 des Azulens-Kerns sowie $q_{N\alpha}$ und $q_{N\beta}$ der Stickstoffatome $N\alpha$ und $N\beta$ der Azo-Gruppe gleichsinnig geändert (als $N\alpha$ bzw. $N\beta$ wird das zum Azulen-Kern α - bzw. β -ständige Stickstoffatom bezeichnet). Die Änderungen $\delta q_{N\alpha}$ und $\delta q_{N\beta}$ von $q_{N\alpha}$ bzw. $q_{N\beta}$ müssen den relativen Basizitäten der entsprechenden substituierten Derivate I(X) parallel gehen, da die Protonisierung der Azo-Bindung (d. h. die Anlagerung des Protons an das einsame Elektronenpaar des einen der Stickstoffatome²⁹⁾) keine Konjugationsbarriere nach sich zieht und nur durch $q_{N\alpha}$

²⁹⁾ Für die Struktur der korrespondierenden Säure des Azobenzols (und damit auch für Verbindungen vom Typ I(X)) wurde in letzter Zeit von JAFFÉ und Mitarbeitern die *cis*-Konfiguration mit gleichmässiger Bindung des Protons an beide einsamen Elektronenpaare vorgeschlagen. (Vgl. H. H. JAFFÉ & R. W. GARDNER, J. Amer. chem. Soc. **80**, 319 (1958); H. H. JAFFÉ, SI-JUNG YEH & R. W. GARDNER, J. molecular Spectroscopy **2**, 120 (1958).) – Versuche über die Protonisierungs-Reaktion von *cis*-Azobenzol, über die später berichtet werden soll, lassen die genannte Hypothese aber als wenig wahrscheinlich erscheinen.

bzw. $q_{N\beta}$ beeinflusst wird (siehe weiter unten). Im Teil II³⁾ wurde gezeigt, dass die Basizität dieser Verbindungen I(X) sich in üblicher Weise durch eine HAMMETT'sche Beziehung⁶⁾

$$\Delta pK'(X) = pK'(X) - pK'(H) = \rho \cdot \sigma_X \quad (5)$$

darstellen lässt, in der die σ_X -Werte die für den Substituenten X geltenden Konstanten³⁰⁾ sind. Infolgedessen ist zu erwarten, dass mit $\delta q_{N\alpha}$ bzw. $\delta q_{N\beta}$ auch δq_1 des Azulen-Kerns linear von σ_X abhängig ist:

$$\delta q_r(X) = q_r(X) - q_r(H) = \rho_r \cdot \sigma_X \text{ mit } r = N\alpha, N\beta \text{ und } 1. \quad (6a)$$

Dabei wäre eventuell für

$$\delta q_1(X) = q_1(X) - q_1(H) = \rho_1 \cdot \sigma_X \quad (6b)$$

ein kleinerer ρ_r -Wert als für $\delta q_{N\alpha}$ bzw. $\delta q_{N\beta}$ anzunehmen³¹⁾. Da aber $\delta q_1(X)$, als vom induktiven Effekt des Substituenten X herrührend, jener Störung $\delta \alpha_1(X)$ der Beziehung (4b) proportional ist, erhält man schliesslich:

$$\begin{aligned} \delta \Delta E_{9 \rightarrow 10}(X) &= (c_{10,1}^2 - c_{0,1}^2) \delta \alpha_1(X) = (0,004 - 0,264) \delta \alpha_1(X) \\ &\propto (-0,260) \delta q_1(X) = (-0,260) \rho_1 \sigma_X \end{aligned} \quad (7a)$$

oder

$$\delta \tilde{\nu}_{B,1}(X) = \frac{\delta \Delta E_{9 \rightarrow 10}(X)}{hc} \propto \left(-\frac{0,260}{hc} \rho_1 \right) \sigma_X, \quad (7b)$$

$$\boxed{\delta \tilde{\nu}_{B,1}(X) = \rho_{B,1} \sigma_X}, \quad (7c)$$

worin $\rho_{B,1} \propto \left(-\frac{0,260}{hc} \rho_1 \right)$ eine positive Konstante ist.

Aus der Beziehung (7c) lässt sich ablesen, dass die substitutionsbedingte Verschiebung der Bande I: $\delta \tilde{\nu}_{B,1}(X) = \tilde{\nu}_{B,1}(X) - \tilde{\nu}_{B,1}(H)$, (in cm^{-1} ausgedrückt),

1. eine lineare Funktion von σ_X ist, die durch den Nullpunkt geht, und dass
2. Substituenten X mit positiven (negativen) Konstanten σ_X positive (negative) $\delta \tilde{\nu}_{B,1}(X)$ -Werte zur Folge haben, d. h. hypsochrome (bathochrome) Verschiebungen der Bande I des Phenyl-azo-azulens I(H) bedingen.

In Fig. 4 sind diese in Tab. 1 angegebenen Verschiebungen $\delta \tilde{\nu}_{B,1}(X)$ für 23 Verbindungen I(X) gegen σ_X aufgetragen. (Betreffend die den ortho-substituierten Verbindungen I(o-X) zukommenden σ_X -Werte, siehe weiter unten.) Die theoretische Voraussage wird in vollem Umfang bestätigt. Die Regressionsrechnung ergibt für die 23 Werte-Paare den folgenden linearen Zusammenhang zwischen $\delta \tilde{\nu}_{B,1}(X)$ und σ_X :

$$\delta \tilde{\nu}_{B,1}(X) = (-26) + 810 \cdot \sigma_X \text{ in } \text{cm}^{-1}. \quad (8)$$

Die Streuung um die Regression beträgt bei 21 Freiheitsgraden $s^2 = 2400 \text{ (cm}^{-1})^2$ entsprechend einer Standard-Abweichung $s = 49 \text{ cm}^{-1}$ (ca. $1,6 \text{ m}\mu$). Wie ersichtlich, geht damit die gefundene Regressionsgerade nicht signifikant am Nullpunkt ($X = H, \sigma_X = 0$) vorbei, so dass die Gleichung (8) der erwarteten Funktion (7c) mit $\rho_{B,1} = +810 \text{ cm}^{-1}$ entspricht.

Die Verbindung I(p-N₂-C₆H₅) fällt bei dieser, wie bei den weiteren Betrachtungen deutlich aus der Reihe, wenn man den üblichen $\sigma_{p-N_2-C_6H_5}$ -Wert = $+0,640$ ³⁰⁾ verwendet. Dies kann wahrscheinlich auf die beträchtliche Erweiterung des π -Elektronensystems und die dadurch bedingte grosse bathochrome Verschiebung der Banden zurückgeführt werden.

³⁰⁾ H. H. JAFFÉ, Chem. Reviews **53**, 191 (1953).

³¹⁾ H. H. JAFFÉ, J. chem. Physics **23**, 415 (1953); SI-JUNG YEH & H. H. JAFFÉ, J. Amer. chem. Soc. (im Druck).

Von besonderem Interesse ist, dass die Regressionsgleichung (8) bzw. die Gerade der Fig. 4 unter der Voraussetzung erhalten wurden, dass für alle ortho-ständigen Substituenten $\sigma_{o,X}$ gleich $\sigma_{p,X}$ gesetzt werden darf. Zwar liegen die $\delta\tilde{\nu}_{B,I}(o-X)$ -Werte der ortho-substituierten Verbindungen durchwegs bei etwas positiveren Wellenzahlen als die Verschiebungen $\delta\tilde{\nu}_{B,I}(p-X)$ der entsprechenden para-Derivate, doch kommt ihnen, gesamthaft betrachtet, der gleiche $\rho_{B,I}$ -Wert zu. Auch wird durch die Einbeziehung der Verschiebungen $\delta\tilde{\nu}_{B,I}(o-X)$ der ortho-substituierten Phenyl-azo-azulene unter der oben zitierten Annahme ($\sigma_{o,X} = \sigma_{p,X}$) die Streuung um die Regression nicht signifikant erhöht.

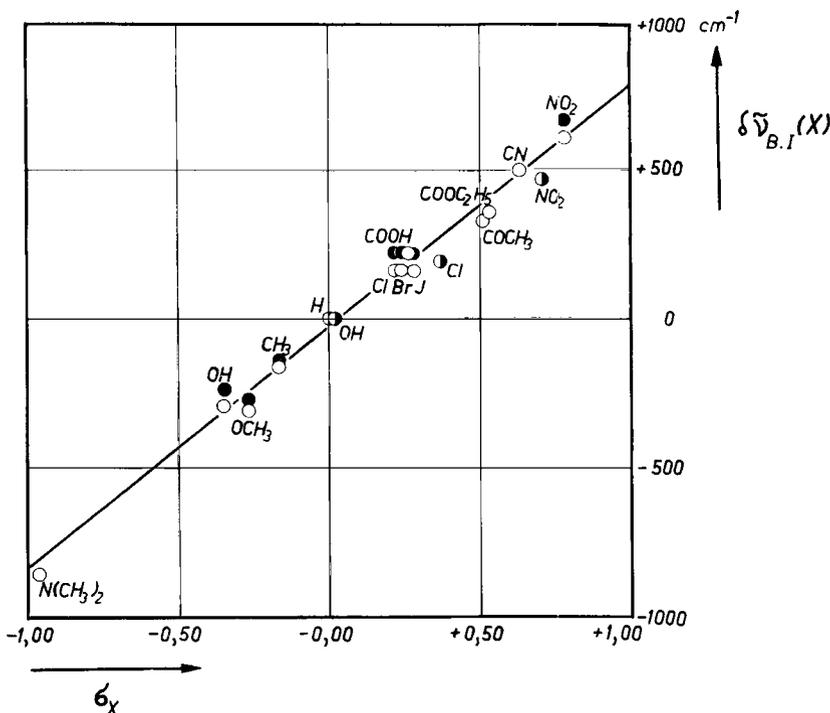


Fig. 4. Verschiebungen $\delta\tilde{\nu}_{B,I}(X)$ der Bande I der substituierten Phenyl-azo-azulene I(X) relativ zur entsprechenden Bande der unsubstituierten Verbindung I(H), in Abhängigkeit von den HAMMETT'schen σ_X -Werten der Substituenten X

○ — para ● = ortho • = meta

Dieses zunächst unerwartete Resultat bestätigt die auf Grund des MO-Modells abgeleitete Annahme, dass für den betrachteten Übergang die Konjugation des Phenyl-azo-Restes mit dem Azulene-Kern nur eine untergeordnete Rolle spielt. In diesem Falle wirken sich nämlich die sterische Einschränkung der Koplanarität des π -Elektronensystems – wenn z. B. der substituierte Phenyl-azo-Rest aus der Ebene der restlichen Molekel herausgedreht wird – kaum auf die beobachteten Verschiebungen $\delta\tilde{\nu}_{B,I}(X)$ aus, während der gleiche Typus sterischer Hinderung alle von der Konjugation stark abhängigen Grössen deutlich beeinflussen muss. Dies lässt sich vor allem anhand des Paares I(p-NO₂) und I(o-NO₂) beobachten, für das die

sterische Hinderung der Koplanarität von I(o-NO₂) aus den Dipolmomenten gefolgert werden konnte (vgl. Teil III⁴) und nächster Abschnitt).

Somit lässt sich experimentell die Gleichheit der spektroskopisch wirksamen $\sigma_{o,X}$ - und $\sigma_{p,X}$ -Werte, deren letztere innerhalb der Fehlergrenzen mit den üblichen aus Gleichgewichts- und kinetischen Daten erhaltenen σ -Werten identisch sind, feststellen. Diese Tatsache deutet darauf hin, dass die Unterschiede, welche aus solchen Gleichgewichts- und kinetischen Messungen für $\sigma_{p,X}$ und formell definierte $\sigma_{o,X}$ -Werte gefunden werden, nicht primär elektronischer Natur sind³²).

Diese durch die geringe Reststreuung der Regressionsgeraden (8) der Fig. 4 sich aufdrängende Behauptung, nämlich, dass die spektroskopisch wirksamen σ -Werte eines Substituenten für die ortho- und para-Stellung auch in beliebigen Verbindungen gleich sind, setzt jedoch voraus, dass in den nicht-substituierten Verbindungen die Ladungsdichten in beiden Stellungen zum beeinflussten Zentrum sich nicht voneinander unterscheiden. Wie die π -Elektronendichten q_r des MO-Modells von Phenyl-azo-azulen zeigen, ist die Forderung für diese Molekel erfüllt: Modell 5: $q_{ortho} = 0,995$; $q_{para} = 0,996$; Modell 6: $q_{ortho} = 0,998$; $q_{para} = 0,997$; (vgl. Fig. 1 des Teils IV¹).

4. Einfluss von Substituenten X auf die Lage $\tilde{\nu}_{B,II}(X)$ der Bande II. –

Wie im Abschnitt 1 erwähnt, ist auf Grund des im Teil IV¹) beschriebenen MO-Modells der Bande II des Phenyl-azo-azulens I(H) der Übergang $E_9 \rightarrow E_{11}$ zugeordnet worden. Der Typus der Bande wird, wie aus Fig. 2b ersichtlich, durch die starke Delokalisierung des promovierten Elektrons auf die ganze Molekel bestimmt, indem die $c_{j,r}^2$ -Werte der Zentren r des Phenyl-azo-Restes, welche für $j = 9$, d. h. für das Energieniveau E_9 , sehr klein sind, in dem zum Niveau E_{11} gehörigen MO $\Phi_{11}(j = 11)$ beträchtliche Grössen aufweisen. Aus diesem Grund ist die intensive Bande II (vgl. Daten des Abschnitts 1) als K-Bande¹³) bezeichnet worden. Ihre Lage hängt folglich stark von solchen Änderungen des π -Elektronensystems, welche die Konjugation beeinflussen, ab. Es erweist sich, dass Substitutionen am Benzol-Kern, die dieses System erweitern, ausschliesslich bathochrome Verschiebungen zur Folge haben (vgl. Tab. 1). Die in Fig. 5 dargestellte Regressionsgerade zeigt ausserdem, dass die Verschiebungen $\delta\tilde{\nu}_{B,II}(X) = \tilde{\nu}_{B,II}(X) - \tilde{\nu}_{B,II}(H)$, welche die Bande II von I(H) unter dem Einfluss von Substituenten X erleidet, von einigen weiter unten zu besprechenden Ausnahmen abgesehen, dem Absolutbetrag von σ_X proportional sind. Die Regressionsgleichung, die für 18 in Tab. 1 angegebene para- oder ortho-substituierte Verbindungen I(p-X) bzw. I(o-X) berechnet wurde, lautet:

$$\delta\tilde{\nu}_{B,II}(X) = (-8) - 2481 |\sigma_X| \text{ in cm}^{-1}. \quad (9)$$

(Die Streuung um die Regression beträgt bei 16 Freiheitsgraden $s^2 = 25\,000 \text{ (cm}^{-1}\text{)}^2$, entsprechend einer Standard-Abweichung $s = 149 \text{ cm}^{-1}$ (ca. 2,8 $m\mu$).)

Da die Gerade (9) nicht signifikant am Nullpunkt vorbeigeht, entspricht die Regressionsgleichung dem Typus $\delta\tilde{\nu}_{B,II}(X) = \rho_{B,II} \cdot \sigma_X$ mit $\rho_{B,II} = -2481 \text{ cm}^{-1}$.

Derin Tab. 1 angegebene und für die Berechnung der Regression (8) verwendete $\delta\tilde{\nu}_{B,II}(p\text{-COOH})$ -Wert stimmt nicht mit dem anhand von Cyclohexan-Lösung gemessenen überein (vgl. Tab. 5 des Anhangs 1), sondern wurde auf Grund folgender Überlegung berechnet: In apolaren Lösungsmitteln sind die Molekeln von I(p-COOH) in beträchtlichem Masse assoziiert, was eine un-

³²) Vgl. dazu: R. W. TAFT jr. Separation of Polar, Steric, and Resonance Effects in Reactivity, in M. S. NEWMAN (ed.), Steric Effects in Organic Chemistry, New York 1956, Seite 556.

erwartete hypsochrome Verschiebung von $\lambda_{B,II}(p\text{-COOH})$ beim Ersatz von Cyclohexan durch Feinsprit als Lösungsmittel vortäuscht³³⁾ (Cyclohexan: 440 $m\mu$, Feinsprit: 437 $m\mu$). Vergleicht man diese experimentellen Daten mit den entsprechenden Messwerten ähnlicher Verbindungen (z. B. $\lambda_{B,II}(p\text{-COOC}_2\text{H}_5)$; Cyclohexan: 435 $m\mu$, Feinsprit: 444 $m\mu$), so lässt sich annähernd die für die nicht assoziierte Verbindung I(p-COOH) zu erwartende Lage der Bande II in Cyclohexan bestimmen: $\lambda_{B,II}(p\text{-COOH}) = 437 - (444 - 435) = 428 m\mu$.

Als einzige para-substituierte Verbindung fällt, wie in den Betrachtungen des Abschnitts 3, auch hier I(p- $\text{N}_2\text{-C}_6\text{H}_5$) aus der Reihe; die Verschiebung $\delta\tilde{\nu}_{B,II}(p\text{-N}_2\text{-C}_6\text{H}_5)$ weicht wie $\delta\tilde{\nu}_{B,I}(p\text{-N}_2\text{-C}_6\text{H}_5)$ erheblich von dem mittels der Beziehung (8) für $\sigma_{p\text{-N}_2\text{-C}_6\text{H}_5} = +0,640$ ³⁰⁾ berechneten Wert ab.

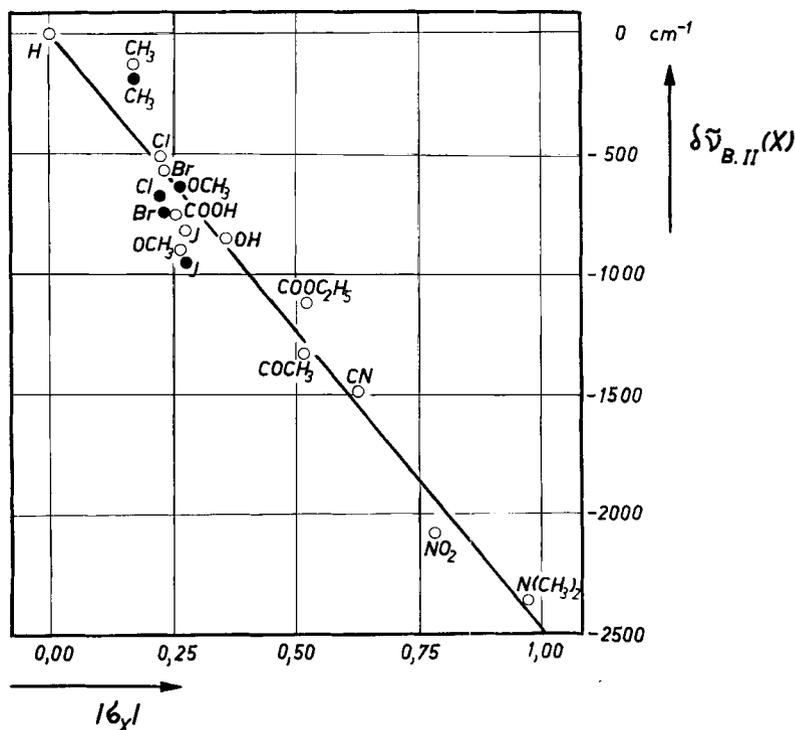


Fig. 5. Verschiebungen $\delta\tilde{\nu}_{B,II}(X)$ der Bande II der para- oder ortho-substituierten Phenyl-azobenzole I(p-X) bzw. I(o-X) relativ zur entsprechenden Bande der unsubstituierten Verbindung I(H), in Abhängigkeit von den Absolutbeträgen der HAMMETT'schen σ_X -Werte der Substituenten X

○ = para, ● = ortho

Die $|\sigma_{o,X}|$ -Beträge für die fünf in Regression (8) und Fig. 5 berücksichtigten ortho-substituierten Verbindungen I(o-X) (X = CH₃, OCH₃, Cl, Br und J), wurden den $|\sigma_{p,X}|$ -Beträgen der entsprechenden para-substituierten Derivate gleichgesetzt. Die aus den Dipolmomenten μ dieser Verbindungen berechneten Gruppenmomente μ_x der Substituenten X (vgl. Teil III¹⁾) lassen auf keine wesentliche sterische Hinderung der Koplanarität der genannten Molekeln I(o-X) schliessen, so dass ein solcher Schritt, insbesondere im Anschluss an die Betrachtungen des vorangehenden

³³⁾ Für alle von uns untersuchten Verbindungen I(X) bewirkte eine solche Erhöhung der Polarität des Lösungsmittels (Ersatz von Cyclohexan durch Feinsprit) eine bathochrome Verschiebung der Bande II um 5 bis 17 $m\mu$. (Vgl. $\lambda_{B,II}(X)$ -Werte: Tab. 1 für Cyclohexan, Tab. 2 für Feinsprit.)

Abschnittes, als berechtigt erscheint. Dagegen darf der $|\sigma_{p,NO_2}|$ -Betrag nicht für $|\sigma_{o,NO_2}|$ verwendet werden, da die physikalischen Eigenschaften der Verbindung I(o-NO₂), wie z. B. Schmelzpunkt, Löslichkeit (vgl. Teil II³⁾) und vor allem das Dipolmoment (I(p-NO₂): $\mu = 7,20$ D, Gruppenmoment $\mu_{p,NO_2} = 5,15$ D; I(o-NO₂): $\mu = 4,97$ D, Gruppenmoment $\mu_{o,NO_2} = 3,56$ D), auf eine sterische Hinderung der Koplanarität hindeuten (wahrscheinlich Wechselwirkung der ortho-Nitro-Gruppe mit dem einsamen Elektronenpaar des dem Benzol-Kern benachbarten Stickstoffatoms N β). Wie zu erwarten, weist der $\delta\tilde{\nu}_{B,II}(o-NO_2)$ -Wert einen hypsochromen Ausfall von + 940 cm⁻¹ (- 19 m μ) relativ zu $\delta\tilde{\nu}_{B,II}(p-NO_2)$ auf. (Auch die Intensitätsabnahme von I(p-NO₂) zu I(o-NO₂) ist für die Bande II beträchtlich; sie beträgt ca. 20% des ϵ -Wertes³⁾.)

Eine besondere Stellung nimmt innerhalb der untersuchten ortho-substituierten Phenyl-azo-azulene auch die Verbindung I(o-OH) ein, deren physikalische Eigenschaften (z. B. Dipolmoment: I(p-OH): $\mu = 2,72$ D, I(o-OH): $\mu = 3,49$ D; Smp.: I(p-OH): 221°, I(o-OH): 135°) eine Wasserstoffbrücke zwischen dem Wasserstoffatom des Hydroxy-Substituenten und dem zum Azulen-Kern α -ständigen Stickstoffatom N α vermuten lassen (vgl. Fig. 4b des Teils III). Auf diese kann die zusätzliche bathochrome Verschiebung von $\tilde{\nu}_{B,II}(o-OH)$ um - 1430 cm⁻¹ (+ 28 m μ) relativ zu $\tilde{\nu}_{B,II}(p-OH)$ zurückgeführt werden, so dass auch hier die Verwendung von $|\sigma_{p-OH}|$ für $|\sigma_{o-OH}|$ nicht angezeigt ist.

Eine analoge lineare Abhängigkeit der $\delta\tilde{\nu}_{B,II}(X)$ -Werte von den Absolutbeträgen von $|\sigma_X|$ wie die para- oder ortho-substituierten Verbindungen I(p-X) bzw. I(o-X) weisen auch die meta-substituierten Phenyl-azo-azulene I(m-X) auf. Entsprechend der geringeren Konjugationsfähigkeit des Substituenten X in meta-Stellung des Benzol-Kerns ist sein Einfluss dort geringer als in para- oder ortho-Stellungen, so dass für eine der Gleichung (8) analoge Beziehung sich nur ein ungefähr halb so grosser $q_{B,II}$ -Wert ergibt. Auf eine graphische Darstellung der Regressionsgeraden für die drei $\delta\tilde{\nu}_{B,II}(m-X)$ -Werte wurde angesichts der geringen Anzahl der verfügbaren Daten verzichtet.

5. Abhängigkeit der Basizität von Typus und Stellung des Substituenten X. – Bringt man Phenyl-azo-azulen I(H) oder eines seiner substituierten Derivate I(X) in ein genügend saures Medium, so geht es in seine korrespondierende Säure III(H) bzw. III(X) über. Der Charakter der Absorptions-Spektren von I(X) und III(X) deutet darauf hin, dass sich bei diesem Protonisierungsvorgang weder der topologische Zusammenhang des π -Elektronensystems noch die Zahl der π -Elektronen, die an ihm teilhaben, ändert. Das an eines der einsamen Elektronenpaare gebundene Proton liegt demzufolge mit allen andern Zentren der Molekel in einer Ebene.

In der postulierten Formulierung III(H) bzw. III(X) der korrespondierenden Säure (s. S. 1877) wurde zunächst angenommen, dass sich das Proton an das einsame Elektronenpaar jenes Stickstoffatoms der Azo-Gruppe anlagert, für welche das MO-Modell von I(H) die höhere π -Elektronendichte aufweist. Dies ist für das zum Azulen-Kern β -ständige Stickstoffatom N β der Fall: Modell 5: $q_{N\alpha} = 1,027$; $q_{N\beta} = 1,070$; Modell 6: $q_{N\alpha} = 1,080$; $q_{N\beta} = 1,138$; (vgl. Fig. 1 des Teils IV¹⁾). Wie im Teil VII³⁴⁾ der vorliegenden Reihe gezeigt werden soll, geht diese vom Standpunkt der MO-Theorie aus postulierte Bevorzugung des Stickstoffatoms N β auch dann nicht verloren, wenn man zu höheren Aryl-azo-azulenen (vgl. Teil I²⁾: Aryl = α -Naphtyl, β -Naphtyl, α -Anthryl und β -Anthryl) übergeht, deren MO-Modelle im wesentlichen die identische Ladungsverteilung bezüglich der beiden Stickstoffatome N α und N β aufweisen.

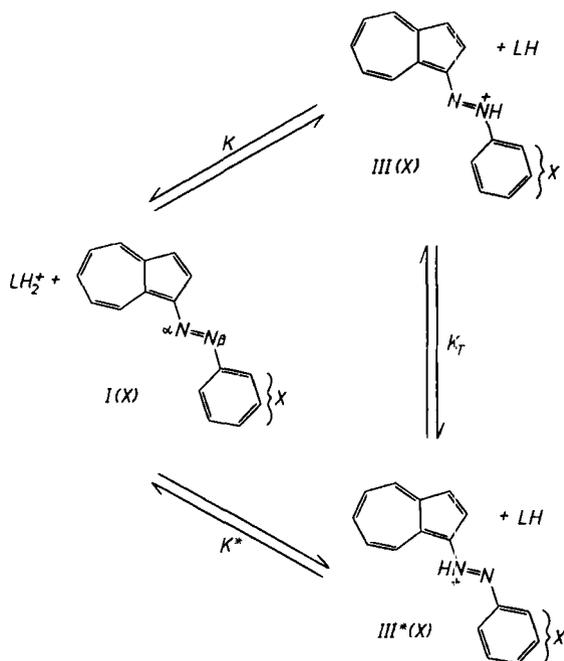
In Fig. 6 sind die $\Delta pK'(p-X)$ - und $\Delta pK'(m-X)$ -Werte der Tab. 2 für die para- oder meta-substituierten Phenyl-azo-azulene in Abhängigkeit von den σ_X -Werten der Substituenten X dargestellt. Die Gleichung der Regressionsgeraden, die nur auf Grund der Daten jener Verbindungen berechnet wurde, welche mit vollen Kreisen symbolisiert sind (siehe weiter unten), lautet:

$$\Delta pK'(X) = (-0,046) - 1,015 \cdot \sigma_X \quad (10)$$

Die Streuung um die Regression beträgt bei 9 Freiheitsgraden $s^2 = 0,0053$, entsprechend einer Standard-Abweichung $s = 0,073$.

³⁴⁾ F. GERSON & E. HEILBRONNER, Teil VII, in Vorbereitung.

Wenn man von der Hypothese absieht, dass die korrespondierende Säure einer Verbindung I(X) in der *cis*-Konfiguration mit dem Proton gleichzeitig an beide einsame Elektronenpaare gebunden²⁹⁾ vorliegen könnte, besteht die Möglichkeit, dass die Basen I(X) mit je zwei tautomeren Säuren III(X) und III*(X) in messbarem Gleichgewicht stehen, wenn der Substituent X einen genügend grossen positiven σ_X -Wert aufweist.



Für das unsubstituierte Phenyl-azo-azulen ($X = H$) selbst ist entsprechend dem MO-Modell zu erwarten, dass $K_o < K_o^*$, wobei K_o und K_o^* die Dissoziationskonstanten der Säuren $III(H)$ bzw. $III^*(H)$ darstellen. Da die Gleichgewichtskonstante K_T des Tautomerie-Gleichgewichtes $III(X) \rightleftharpoons III^*(X)$ durch $K_T = [III^*(X)]/[III(X)] = K/K^*$ definiert ist, bedeutet dies, dass $K_{T,o} = K_o/K_o^* < 1$ sein muss, und dass damit praktisch nur die weniger acide Säure $III(H)$ vorliegt. Beschreibt man den Einfluss des Substituenten X durch die HAMMETT'sche $\rho\sigma$ -Regel, so sollte bei gleichem Vorzeichen $|\rho| > |\rho^*|$ sein, wenn ρ und ρ^* den Konstanten K bzw. K^* zugeordnet sind. Man würde also für die Abhängigkeit der $\Delta pK'_{eff}(X)$ -Werte von σ_X eine für positive Werte von σ_X gekrümmte Kurve erwarten, wobei $K'_{eff} = K \cdot K^*/(K + K^*)$ die effektive gemessene Dissoziationskonstante bedeutet. Die Krümmung müsste in jenem Werte-Bereich von σ_X am grössten sein, in dem $K_T \approx 1$ ist, d. h. in welchem die Gerade mit der Steigung ρ in eine solche mit der Steigung ρ^* übergeht. Dies lässt sich aber, wie Fig. 6 zeigt, für +M aktive Substituenten X nicht feststellen, während -M aktive Substituenten (leere Kreise in Fig. 6) zwar zu höheren $\Delta pK'(X)$ -Werten Anlass geben, aber ziemlich unregelmässig über der durch die übrigen Punkte definierten Regressionsgeraden (10) zu liegen kommen.

Ein Hinweis darauf, dass keine der untersuchten Verbindungen I(X) im protonisierten Zustand eine erkennbare Tautomerie $\text{III}(X) \rightleftharpoons \text{III}^*(X)$ mit $K_T \approx 1$ aufweist, ergibt sich aus einem Vergleich der im Teil VI³⁵⁾ der vorliegenden Reihe beschrieben wird. In diesem werden die in der Tab. 2 vereinigten spektroskopischen Daten und $\Delta pK'(X)$ -Werte jenen Messungen gegenübergestellt, welche man im System Methylisobutylketon/Schwefelsäure, einem vorwiegend aprotischen Medium niedrigerer Dielektrizitätskonstante, messen kann.

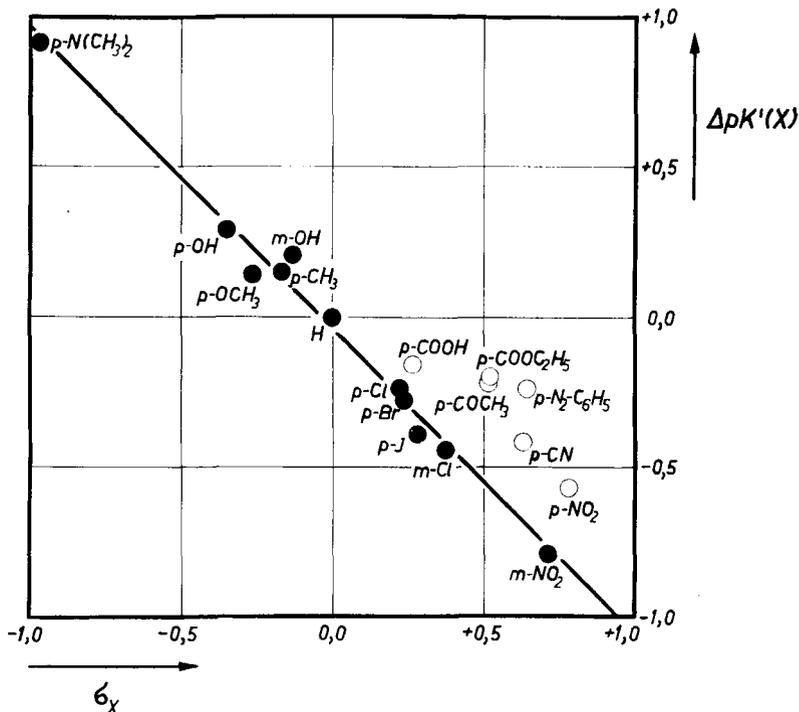


Fig. 6. $\Delta pK'$ -Werte der korrespondierenden Säuren $\text{III}(p-X)$ und $\text{III}(m-X)$ der *para*- oder *meta*-substituierten Phenyl-azo-azulene in Abhängigkeit von den HAMMETT'schen σ_X -Werten der Substituenten X

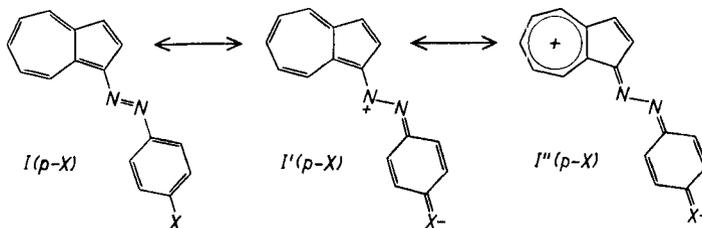
Der Radius der gezeichneten Kreise entspricht dem Messfehler von $\pm 0,03$ pK' -Einheiten

Wie bereits im Teil II³⁾ angedeutet, ist für die im Benzol-Kern *para*-substituierten Phenyl-azo-azulene zu erwarten, dass – M aktive Substituenten in viel stärkerem Ausmass zur Konjugation angeregt werden, als dies z. B. bei den Derivaten von Verbindungen mit alternierendem π -Elektronensystem der Fall ist. Dies folgt aus der Tendenz des Azulens-Kerns, sich im Sinne der Formulierung $\text{I}(p-X) \leftrightarrow \text{I}'(p-X) \leftrightarrow \text{I}''(p-X)$ in Richtung der Grenzstruktur $\text{I}''(p-X)$ polarisieren zu lassen³⁶⁾.

³⁵⁾ A. MÖRIKOFER & E. HEILBRONNER, Teil VI, Helv. **42**, 1908 (1959).

³⁶⁾ Auf das grosse relative Gewicht der Grenzstruktur $\text{I}''(p-X)$ lässt sich im Falle von X = NO_2 aus dem Dipolmoment $\mu = 7,20$ D der Verbindung $\text{I}(p\text{-NO}_2)$ schliessen⁴⁾. Das daraus berechnete Gruppenmoment $\mu_{p\text{-NO}_2} = 5,15$ D übertrifft die üblichen für die Nitro-Gruppen bei alternierenden aromatischen Verbindungen beobachteten Werte (z. B. Nitrobenzol: $\mu = 4,2$ D; siehe LANDOLT-BÖRNSTEIN, Zahlenwerte und Funktionen, 6. Aufl., Band I, Teil 3).

Dadurch wird die positive Überschussladung, die der $-M$ aktive Substituent $p-X$ im alternierenden System der Azo-Gruppe aufdrückt, zum grossen Teil auf den Sieben-Ring des Azulen-Kerns abgeleitet. Als Folge davon ist das para-substituierte Derivat $I(p-X)$ innerhalb seiner Reihe relativ zu den übrigen Gliedern



basischer als es nach dem anhand meist benzenoider Verbindungen bestimmten σ_{p-X} -Wert sein sollte. Diese Abschwächung der Acidität der korrespondierenden Säure $III(p-X)$ hängt vom Konjugationsvermögen des Substituenten X ab, das z. B. durch die Differenz $\sigma_{p-X} - \sigma'_X$ gemessen werden kann^{32) 37)}. In unserem Fall sollte ausserdem eine solche Abhängigkeit der Aciditätsabnahme der Säure $III(X)$ nur für positive Werte von $\sigma_{p-X} - \sigma'_X$ auftreten und im allgemeinen um so beträchtlicher sein, je grösser dieser Wert ist. Wie aus Tab. 3 ersichtlich, wird die erste dieser Erwartungen genau, die zweite angenähert erfüllt. Von den Differenzen $\Delta\Delta pK'(p-X) = \Delta pK'(p-X)_{\text{exp.}} - \Delta pK'(p-X)_{\text{ber. nach (10)}}$ dürfen bei einer Standard-Abweichung von 0,07 für die Regressionsgerade (10), nur die mit * bezeichneten Werte als signifikant betrachtet werden.

Tabelle 3. Differenzen $\sigma_{p-X} - \sigma'_X$ und Abweichungen $\Delta\Delta pK'(p-X)$ von der Regressionsgeraden (10) für die korrespondierenden Säuren $III(p-X)$ einiger para-substituierter Phenyl-azo-azulene (vgl. Tab. 2)

$p-X$	σ_{p-X} ³⁰⁾	$\sigma_{p-X} - \sigma'_X$ ³²⁾	$\Delta\Delta pK'(p-X)$
OH	-0,36	-0,61	-0,03
OCH ₃	-0,27	-0,50	-0,08
CH ₃	-0,17	-0,13	+0,02
Cl.	+0,23	-0,24	+0,04
Br	+0,23	-0,22	0,00
J	+0,28	-0,10	-0,06
H.	0,00	0,00	+0,05
CN	+0,63	+0,07	+0,26*
NO ₂	+0,78	+0,15	+0,27*
COOC ₂ H ₅	+0,52	+0,20	+0,38*
COCH ₃	+0,52	+0,25	+0,36*

Der in Fig. 6 dargestellte Zusammenhang lässt sich nun formell für alle para-substituierten Phenyl-azo-azulene $I(p-X)$ wie folgt zusammenfassen:

$$\Delta pK'(p-X) = \rho\sigma_{p-X} + \rho_{\text{konj.}}(\sigma_{p-X} - \sigma'_X), \quad (11)$$

wobei $\rho_{\text{konj.}}$ nur für positive Differenzen $\sigma_{p-X} - \sigma'_X$ einen von Null verschiedenen festen Wert annimmt. Letzteres trifft, wie die Tab. 3 zeigt, für die in Fig. 6 mit

³⁷⁾ σ'_X -Werte von: J. D. ROBERTS & W. I. MORELAND, J. Amer. chem. Soc. **75**, 2167 (1953).

leeren Kreisen symbolisierten Verbindungen I(p-X) zu³⁸⁾. Für die anderen ist $\rho_{\text{konj.}} = 0$ und somit geht für sie die Formel (11) in die einfache HAMMETT'sche $\rho\sigma$ -Regel (10) über.

Für die ortho-substituierten Phenyl-azo-azulene I(o-X) besteht, wie in den meisten andern bekannten Beispielen³²⁾, kein einfacher funktioneller Zusammenhang zwischen ihren $\Delta pK'(o-X)$ -Werten und σ_{p-X} . Die beträchtlich kleinere Basizität der Verbindungen I(o-X) relativ zu jener der entsprechend substituierten para-Derivate I(p-X) kann, wie im Abschnitt 3 bemerkt wurde, nicht primär elektronisch bedingt sein, sondern muss auf sterische Einflüsse zurückgeführt werden³⁹⁾, die man unter dem Namen «Ortho-Effekt» zusammenfasst.

6. Einfluss der Substituenten X auf die Verschiebung $\Delta \tilde{\nu}_{B,II}(X)$ der Bande II bei der Protonisierung der Azo-Gruppe. – Wie schon im Teil II³⁾ erwähnt, hängt die Verschiebung $\Delta \tilde{\nu}_{B,II}(X)$, welche die Bande II der para- oder meta-substituierten Phenyl-azo-azulene I(p-X) und I(m-X) bei der Protonisierung erleidet, linear vom σ_X -Wert des Substituenten X ab. Zunächst sei an dieser Stelle auf jene Folgerungen eingegangen, die sich aus dem MO-Modell des Phenyl-azo-azulens I(H) ableiten lassen (vgl. Fig. 2).

Dabei wollen wir vorläufig neben den meta-substituierten Verbindungen I(m-X), nur jene para-Derivate I(p-X) in Betracht ziehen, deren $\Delta pK'(p-X)$ -Werte durch die Regressionsgleichung (10) beschrieben werden (volle Kreise in Fig. 6). Dagegen sollen vorderhand die Verbindungen I(p-X), für deren Substituenten p-X die Differenz $\sigma_{p-X} - \sigma'_X$ positiv ist (leere Kreise in Fig. 6), ausser Acht gelassen werden. Solange der im Benzol-Kern eingeführte Substituent X noch als kleine Störung des Systems betrachtet werden darf (d. h. für die Substituenten X in para-Stellung solange $\sigma_{p-X} - \sigma'_X$ negativ ist) und somit die Konjugationsverhältnisse des unsubstituierten Phenyl-azo-azulens I(H) nicht grundlegend verändert werden (vgl. Grenzstruktur I''(p-X)), lassen sich die im Abschnitt 2 abgeleiteten Beziehungen (2), (3) und vor allem (4b) auch hier in erster Näherung anwenden. Unter dieser Voraussetzung kann man auf Grund des im Teil IV¹⁾ berechneten MO-Modells von I(H) eine Voraussage über das Verhalten der Bande II bei der Protonisierung machen, insbesondere über den Umfang der bathochromen Verschiebung $\Delta \tilde{\nu}_{B,II}(X)$, welche diese Bande dabei in den einzelnen Verbindungen I(X) in Abhängigkeit von X erleidet.

Trifft man die Annahme, dass bei der Ausbildung der korrespondierenden Säure III(H) des Phenyl-azo-azulens I(H) das Proton an das einsame Elektronenpaar des zum Azulen-Kern β -ständigen Stickstoffatoms $N\beta$ gebunden wird, so wirkt sich dies in der Vergrößerung der für die π -Elektronen an diesem Zentrum wirksamen effektiven Kernladungszahl $Z_{\text{eff}; N\beta}$ aus. Analog wie im Abschnitt 2 für die Erklärung des Umfanges der Verschiebungen $\delta \tilde{\nu}_{B,I}(X)$ der Bande I unter dem Einfluss von Substituenten X argumentiert wurde, hat die Vergrößerung von $Z_{\text{eff}; N\beta}$ eine entspre-

³⁸⁾ Zu diesen Verbindungen I(p-X) wurden auch die beiden para-substituierten Phenyl-azo-azulene mit -M aktiven Substituenten X = COOH und $N_2-C_6H_5$ zugezählt, obwohl für sie keine Differenzen $\sigma_{p-X} - \sigma'_X$ angegeben sind.

³⁹⁾ Die gemessenen $\Delta pK'(o-X)$ -Werte lassen auch eine Erklärung zu, wonach für die Verbindungen I(o-X) die sterische Hinderung der korrespondierenden Säuren III(o-X) (das Proton an dem zum Azulen-Kern β -ständigen Stickstoffatom $N\beta$) zur Ausbildung der isomeren Säuren III*(o-X) (das Proton am α -ständigen Stickstoffatom $N\alpha$) führen dürfte. Auch dies würde, angesichts der niedrigeren π -Elektronendichte am Stickstoffatom $N\alpha$, eine relative Abnahme der Basizität bewirken.

chende negative Änderung $\delta\alpha_{N\beta}$ am betrachteten Zentrum $N\beta$ zur Folge. Diese bewirkt ihrerseits, dass sich die Eigenwerte E_j um bestimmte Beträge δE_j nach negativeren (d. h. «stabileren») Energieniveaus verlagern, wobei diese induktiv bedingten Verschiebungen $\delta E_j^{\text{ind.}}$ der partiellen π -Elektronendichte $c_{jN\beta}^2$ proportional sind (siehe Formel (3) des Abschnittes 2). Demzufolge ergibt sich, wie aus Fig. 2b abgelesen werden kann, dass sich das Niveau E_9 um einen kleineren Betrag $\delta E_9^{\text{ind.}}$, das Niveau E_{11} hingegen um einen bedeutend grösseren $\delta E_{11}^{\text{ind.}}$ stabilisiert. Dadurch verringert sich die Übergangsenergie $\Delta E_{9 \rightarrow 11} = E_{11} - E_9$ um $\delta \Delta E_{9 \rightarrow 11}^{\text{ind.}} = \delta E_{11}^{\text{ind.}} - \delta E_9^{\text{ind.}}$ und die Bande II muss sich dem MO-Modell entsprechend bei der Protonisierung stark bathochrom um den Betrag $\Delta \tilde{\nu}_{B,II}(H) = \tilde{\nu}_{B,II}\{III(H)\} - \tilde{\nu}_{B,II}\{I(H)\}$ verschieben. Dies wird durch das Experiment bestätigt.

Das analoge Argument sagt für die Bande I eine geringe hypsochrome Verschiebung als Folge der Protonisierung voraus, so dass die Bande I der korrespondierenden Säure III(H) des Phenyl-azo-azulens von der Bande II völlig überdeckt und in Anbetracht ihrer niedrigen Intensität der Beobachtung entzogen wird.

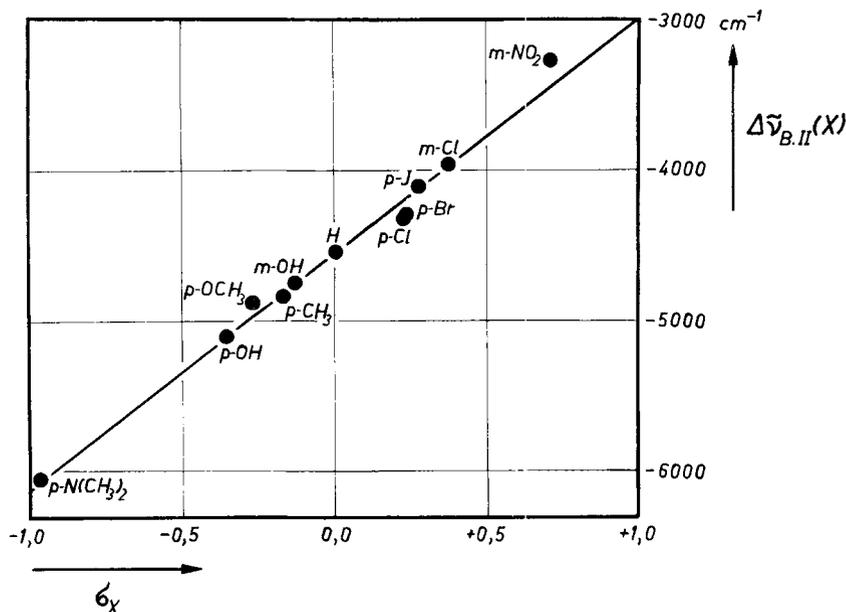


Fig. 7. Verschiebungen $\Delta \tilde{\nu}_{B,II}(X)$ der Bande II der korrespondierenden Säuren III($p\text{-X}$) und III($m\text{-X}$) von 10 *para*- oder *meta*-substituierten Phenyl-azo-azulenen relativ zur entsprechenden Bande ihrer Basen I($p\text{-X}$) bzw. I($m\text{-X}$), in Abhängigkeit von den HAMMETT'schen σ_X -Werten der Substituenten X

Aus der linearen Abhängigkeit der relativen Basizität $\Delta pK'(X)$ vom σ_X -Wert des Substituenten X und aus dem im Abschnitt 3 beschriebenen Verhalten der langwelligsten Bande I lässt sich folgern, dass die π -Elektronendichte an der Azo-Gruppe im Grundzustand und im ersten angeregten Zustand σ_X proportional ist. Nimmt man nun an, dass diese Regelmässigkeit auch für den zweiten angeregten Zustand gilt, obschon sich dieser wesentlich vom ersten angeregten unterscheidet, so würde das eintretende Proton (welches an ein auf dem π -Elektronensystem

orthogonal stehendes einsames Elektronenpaar gebunden ist und dementsprechend in die Konjugationsverhältnisse nicht eingreift) eine dem Betrag $c_{II\ N\beta}^2 - c_{\beta\ N\beta}^2$ und somit σ_X proportionale Störung der Übergangsenergie $\Delta E_{\nu \rightarrow II}$ hervorrufen. Infolgedessen sollte man für den Umfang der Verschiebung $\Delta \tilde{\nu}_{B,II}(X) = \tilde{\nu}_{B,II}\{III(X)\} - \tilde{\nu}_{B,II}\{I(X)\}$ analog wie für die substitutionsbedingte Änderung $\delta \tilde{\nu}_{B,I}(X)$ der Lage der Bande I eine lineare Abhängigkeit von σ_X erwarten, wobei positive σ_X -Werte eine geringere, negative hingegen eine grössere Verschiebung $\Delta \tilde{\nu}_{B,II}(X)$ relativ zu $\Delta \tilde{\nu}_{B,II}(H)$ bewirken müssten.

Wie Fig. 7 zeigt, ist dies für alle Verbindungen I(m-X) und solche I(p-X), deren Substituenten p-X eine negative Differenz $\sigma_{p-X} - \sigma'_X$ aufweisen und die übliche HAMMETT'sche $\rho\sigma$ -Regel (10) befolgen (volle Kreise in Fig. 6), der Fall. Die in Fig. 7 dargestellte Regressionsgerade hat die Gleichung:

$$\Delta \tilde{\nu}_{B,II}(X) = -4552 + 1578 \cdot \sigma_X \text{ in cm}^{-1}, \text{ worin } +1578 \text{ cm}^{-1} \text{ der } \rho_{B,II}\text{-Wert ist} \quad (12)$$

Die Streuung um die Regression bei 9 Freiheitsgraden beträgt $s^2 = 7500(\text{cm}^{-1})^2$ entsprechend einer Standard-Abweichung von 87 cm^{-1} (ca. 2,2 $\mu\mu$).

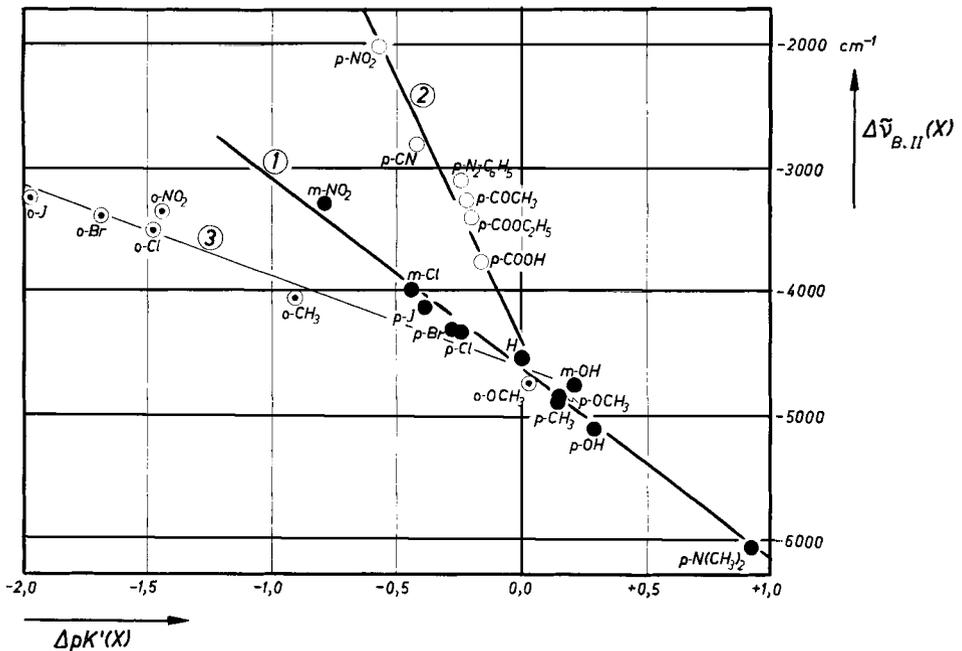


Fig. 8. Verschiebungen $\Delta \tilde{\nu}_{B,II}(X)$ der Bande II der korrespondierenden Säuren III(X) der substituierten Phenyl-azo-azulene relativ zur entsprechenden Bande ihrer Basen I(X), in Abhängigkeit von $\Delta pK'(X)$ -Werten der Verbindungen III(X)

Der Radius der gezeichneten Kreise entspricht dem Messfehler von $\pm 0,03$ pK'-Einheiten

Für die para-substituierten Phenyl-azo-azulene I(p-X), deren Substituenten p-X positive Differenzen $\sigma_{p-X} - \sigma'_X$ aufweisen (leere Kreise in Fig. 6), liegen andere Verhältnisse vor. Wie man aus den $\Delta pK'(X)$ -Werten der korrespondierenden Säuren III(p-X) dieser Verbindung schliessen kann, lassen sich hier die Zusammenhänge nicht mehr durch die konventionellen σ_X -Werte allein erfassen. Dass aber die oben skizzierte Beziehung im grossen ganzen auch in diesem Fall zu gelten scheint, zeigt

die Fig. 8, in der die Verschiebungen $\Delta\tilde{\nu}_{B,II}(X)$ in Funktion von $\Delta pK'(X)$ aufgetragen sind. Die Werte, welche den Verbindungen I(m-X) sowie jenen I(p-X) mit Substituenten p-X negativer Differenz $\sigma_{p-X} - \sigma'_X$ entsprechen und die wiederum mit vollen Kreisen symbolisiert sind, liegen erwartungsgemäss innerhalb der Fehlergrenzen auf einer Geraden (Regressionsgerade 1). Eine solche lineare Abhängigkeit der Verschiebungen $\Delta\tilde{\nu}_{B,II}(p-X)$ von den $\Delta pK'(p-X)$ -Werten (d. h. von der π -Elektronendichte des zu protonisierenden Stickstoffatoms) zeigen aber auch die para-substituierten Phenyl-azo-azulene I(p-X), für deren Substituenten p-X die Differenz $\sigma_{p-X} - \sigma'_X$ positiv ist. Die ihnen zukommende Regression, berechnet aus den Wertepaaren, welche für diese Verbindungen gemessen wurden und die in Fig. 8 wie vorher mit leeren Kreisen bezeichnet sind, ergibt eine Gerade mit steilerer Steigung (Regressionsgerade 2). Bemerkenswert ist auch, dass für die ortho-substituierten Phenyl-azo-azulene I(o-X) ein analoger Zusammenhang angedeutet ist (Fig. 8: punktierte Kreise, Regressionsgerade 3). Die wichtigsten statistischen Grössen, die für die drei Regressionsgleichungen der Geraden 1, 2 und 3 gefunden werden, sind:

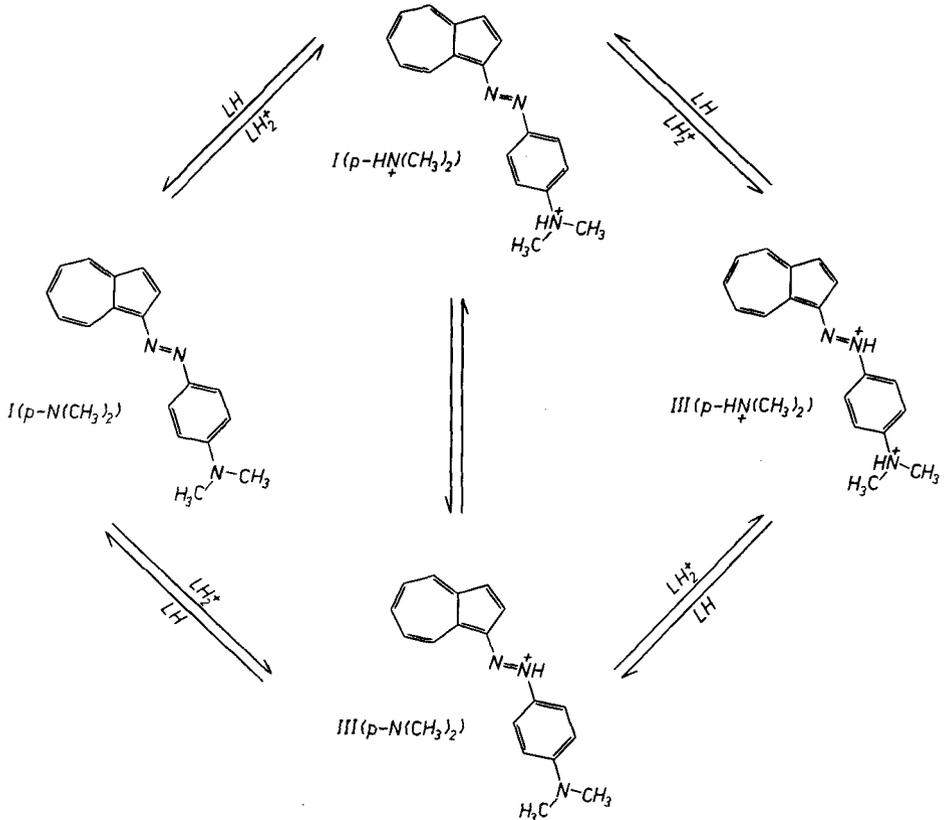
Gerade	Steigung $\varrho_{B,II}$	Zahl der Freiheitsgrade	Standard-Abweichung
1	- 1528 cm^{-1}	9	119 cm^{-1}
2	- 4339 cm^{-1}	5	195 cm^{-1}
3	- 747 cm^{-1}	5	115 cm^{-1}

Unter den untersuchten para-substituierten Verbindungen I(p-X) ist das N,N-Dimethyl-p-amino-phenyl-azo-azulen I(p-N(CH₃)₂) bezüglich seines basischen Verhaltens von besonderem Interesse. Wie bereits im Teil II³⁾ erwähnt, weist diese Verbindung zwei Umschlagsbereiche auf, die einer einfachen und einer doppelten Protonisierung entsprechen, und welche genügend weit auseinander liegen, um eine bequeme Messung ihrer individuellen $\Delta pK'$ -Werte zu ermöglichen. In diesen Bereichen liegt die Verbindung I(p-N(CH₃)₂) gemäss den Gleichgewichten neutral \rightleftharpoons einfach protonisiert und einfach protonisiert \rightleftharpoons doppelt protonisiert vor. Die durch die verschiedenartige Protonisierung bedingte Lage der Bande II wurde in Fig. 6 des Teils II veranschaulicht. Die den beiden Gleichgewichtsintervallen zugeordneten, gut ausgebildeten isobestischen Punkte zeigen, dass es bei keiner Salzsäure-Konzentration in merkbarer Masse zur Ausbildung eines gleichzeitigen Gleichgewichts zwischen allen drei Formen kommt. Das folgende Schema gibt resümiert die wichtigsten Daten, die zum Teil auch in Tab. 2 wiedergegeben wurden:

Form der Verbindung I(p-N(CH ₃) ₂)	Farbe der Lösung	Lage der Bande II		$\Delta pK'$
		$\lambda_{B,II}$ m μ	$\tilde{\nu}_{B,II}$ cm ⁻¹	
neutral	orange	477	20960	
einfach protonisiert	grün	671	14900	+ 0,92
doppelt protonisiert	purpurrot	513	19490	- 0,69

Lösungsmittel: Feinsprit/wässrige Salzsäure.
Der $\lambda_{B,II}$ -Wert von 477 m μ bezieht sich auf den Schwerpunkt der asymmetrischen Bande der neutralen Verbindung I(p-N(CH₃)₂).

Die zweifache Protonisierung der neutralen Base $I(p-N(CH_3)_2)$, die zum doppelt geladenen Teilchen $III(p-HN^+(CH_3)_2)$ führt, könnte zunächst theoretisch entweder über die korrespondierende Säure $I(p-HN^+(CH_3)_2)$ oder über $III(p-N(CH_3)_2)$ verlaufen. Andererseits geht aus den Spektren der Gleichgewichtsgemische hervor, dass nur eine der beiden denkbaren Säuren, entweder $I(p-HN^+(CH_3)_2)$ oder $III(p-N(CH_3)_2)$, der einfach protonisierten Form der Base $I(p-N(CH_3)_2)$ in Wirklichkeit entspricht.



Bei einem simultanen Gleichgewicht zwischen den drei Teilchen ($I(p-N(CH_3)_2) \rightleftharpoons I(p-HN^+(CH_3)_2) \rightleftharpoons III(p-N(CH_3)_2)$ bzw. $I(p-HN^+(CH_3)_2) \rightleftharpoons III(p-N(CH_3)_2) \rightleftharpoons III(p-HN^+(CH_3)_2)$) würde man kein einfaches Maximum ($671 m\mu$) für die mittlere einfach geladene Stufe beobachten. Im Gegensatz zu anderen alternierenden p-Aminoazo-Verbindungen⁴⁰⁾ lässt sich in unserem Fall anhand der spektroskopischen Daten und der weiter oben abgeleiteten Regelmässigkeiten leicht entscheiden, welche der beiden Formeln für die korrespondierende Säure ($I(p-HN^+(CH_3)_2)$ oder $III(p-N(CH_3)_2)$) der einfach protonisierten Form der Base $I(p-N(CH_3)_2)$ zuzuordnen ist. Mit Hilfe

⁴⁰⁾ E. SAWICKI, J. org. Chemistry **22**, 365 (1957); H. H. JAFFÉ & SI JUNG YEH, *ibid.* **22**, 1281 (1957).

des $\sigma_{p-N(CH_3)_2}$ -Wertes, der, gestützt auf die Beziehung (8) für die Bande I, in allen Berechnungen dieser Arbeit gleich $-0,972$ gesetzt wurde¹⁰), und unter der Annahme des Wertes $+0,859$ für $\sigma_{p-HN(CH_3)_2}$ ⁴¹), kann man die zu erwartende Lage $\tilde{\nu}_{B,II}(p-X)$ der Bande II der beiden in Frage kommenden Teilchen vorausbestimmen. Die Ergebnisse, die unter Verwendung der in den Abschnitten 4 und 6 abgeleiteten Beziehungen (9) und (12) berechnet wurden, lauten:

$$\text{für I}(p\text{-HN}(\text{CH}_3)_2) \text{ nach (9)}^{42}): \tilde{\nu}_{B,II}(\text{H}) + \delta\tilde{\nu}_{B,II}(p\text{-HN}(\text{CH}_3)_2) = \\ = 23700 + \{-8 - 2481 \cdot 0,859\} - 21561 \text{ cm}^{-1},$$

$$\text{für III}(p\text{-N}(\text{CH}_3)_2) \text{ nach (12)}: \tilde{\nu}_{B,II}(p\text{-N}(\text{CH}_3)_2) + \Delta\tilde{\nu}_{B,II}(p\text{-N}(\text{CH}_3)_2) = \\ = 20960 + \{-4552 + 1578 \cdot (-0,972)\} = 14874 \text{ cm}^{-1}.$$

Vergleicht man diese Resultate mit dem experimentellen Wert (14900 cm^{-1}), so kann kein Zweifel darüber bestehen, dass der korrespondierenden Säure von $\text{I}(p\text{-N}(\text{CH}_3)_2)$ die Formel $\text{III}(p\text{-N}(\text{CH}_3)_2)$ zukommt, d. h. dass in der ersten Stufe die Azo- und nicht die Dimethyl-Amino-Gruppe protonisiert wird. Dies ist auf den Einfluss des p-Dimethylamino-Substituenten ($\sigma_{p-N(CH_3)_2} = -0,972$) zurückzuführen, der die π -Elektronendichte an dem zum Azulen-Kern β -ständigen Stickstoffatom $\text{N}\beta$ der Azo-Gruppe erhöht. Da die Basizität des unsubstituierten Phenyl-azo-azulens $\text{I}(\text{H})$ an sich um einige pK-Einheiten grösser ist als jene der rein benzenoiden Azo-Verbindungen, liegt das Tautomeric-Gleichgewicht $\text{I}(p\text{-HN}(\text{CH}_3)_2) \rightleftharpoons \text{III}(p\text{-N}(\text{CH}_3)_2)$ völlig auf der rechten Seite. Als Bestätigung dieser Tatsache und somit der auf Grund der spektroskopischen Daten getroffenen Wahl von $\text{III}(p\text{-N}(\text{CH}_3)_2)$ als erster Protonisierungsstufe von $\text{I}(p\text{-N}(\text{CH}_3)_2)$ kann schliesslich der $\Delta\text{pK}'(p\text{-N}(\text{CH}_3)_2)$ -Wert ($+0,92$) beigezogen werden. In der Fig. 8, in welcher die Verschiebungen $\Delta\tilde{\nu}_{B,II}(X)$ in Funktion von $\Delta\text{pK}'(X)$ aufgetragen sind, liegt nämlich der Punkt, welcher dem Wertepaar von $X = p\text{-N}(\text{CH}_3)_2$ entspricht, auf der aus den Messwerten der anderen Verbindungen $\text{I}(X)$ berechneten Regressionsgerade 1.

Wie am Ende des vorangehenden Abschnittes 5 erwähnt worden ist, weisen die ortho-substituierten Phenyl-azo-azulene $\text{I}(o\text{-X})$ einen «Ortho-Effekt» auf, der eine Abnahme ihrer Basizität relativ zu jener der entsprechenden para-substituierten Verbindungen $\text{I}(p\text{-X})$ bedingt und wahrscheinlich auf die sterische Hinderung der Koplanarität des zu bildenden solvatisierten Kations $\text{III}(o\text{-X})$ zurückzuführen ist. Erwartungsgemäss hat dieser Effekt nicht nur die Erhöhung der Acidität der korrespondierenden Säure $\text{III}(o\text{-X})$ zur Folge, sondern wirkt sich auch auf das Spektrum von $\text{III}(o\text{-X})$ aus. Nach den in anderen ähnlichen Beispielen gemachten Erfahrungen⁴³) sollten sowohl eine hypsochrome Verschiebung der Bande II von $\text{III}(o\text{-X})$ als auch ein Ausfall an Intensität, verglichen mit den entsprechenden Daten von $\text{III}(p\text{-X})$, beobachtet werden. Wie aus Tab. 2 sowie Tab. 6 und 7 des Teils II³) zu ersehen ist, sind solche sterisch bedingte

⁴¹) In der Zusammenstellung der σ_X -Werte von H. H. JAFFÉ³⁰) ist $+0,859$ für $\sigma_{p-N(CH_3)_2}$ angegeben.

⁴²) Auf Grund der spektroskopischen Daten der Teile I²) und I³) darf man annehmen, dass sich der Einfluss des Substituenten X auf die Lage $\tilde{\nu}_{B,II}(X)$ der Bande II – innerhalb der durch die Solvatochromie bedingten Grenzen – gleich auswirkt. So begeht man keinen grossen Fehler, wenn man für die in Feinsprit (70–95%) gemessenen Daten jene Regressionsgleichung (9) verwendet, welche an Hand der in Cyclohexan beobachteten Verschiebungen $\delta\tilde{\nu}_{B,II}(X)$ berechnet wurde. (Der $\tilde{\nu}_{B,II}(\text{H})$ -Wert von 23700 cm^{-1} bezieht sich auf die Feinsprit-Lösung; vgl. Tab. 2.)

⁴³) E. A. BRAUDE & E. S. WAIGHT, The Relationship between the Stereochemistry and Spectroscopic Properties of Organic Compounds, in W. KLYNE (ed.), Progress in Stereochemistry I., London 1954, Seite 126.

Abweichungen für die Säuren III(o-X) tatsächlich beobachtet worden. Sie betragen für die Lage der Bande II in III(o-X) mit X = CH₃, Cl, Br und J ($\Delta pK'(p-X) - \Delta pK'(o-X) \approx 1,0$ bis 1,6 Einheiten) $\tilde{\nu}_{B,II}(p-X) - \tilde{\nu}_{B,II}(o-X) \approx -700$ bis -800 cm⁻¹ (ca. 20 m μ), verbunden mit einer Abnahme des Extinktionskoeffizienten ϵ von III(p-X) zu III(o-X) um 15 bis 30%. Hingegen scheint die Koplanarität der Säure III(o-OCH₃) wenig beeinflusst zu werden ($\Delta pK'(p-OCH_3) - \Delta pK'(o-OCH_3) = 0,12$ und $\tilde{\nu}_{B,II}(p-OCH_3) - \tilde{\nu}_{B,II}(o-OCH_3) = -160$ cm⁻¹), was sich möglicherweise auf eine günstige Konstellation der ortho-Methoxy-Gruppe zurückführen lässt (vgl. Fig. 4a des Teils III⁴⁾). Der die Verbindung III(o-OCH₃) symbolisierende Kreis liegt in Fig. 8 in der Nähe des Schnittpunktes der beiden Regressionsgeraden 1 und 2. Die Gerade 2 stellt, wie bereits oben erwähnt, die Regression der Verschiebungen $\Delta \tilde{\nu}_{B,II}(o-X)$ auf $\Delta pK'(o-X)$ -Werten für die sterisch gehinderten ortho-substituierten Phenyl-azo-azulene dar, wobei der geringere Betrag der Steigung dieser Regressionsgeraden 2 so zu deuten wäre, dass sich der Ortho-Effekt relativ stärker auf die Acidität der korrespondierenden Säure III(o-X) als auf die Lage der Bande II von III(o-X) auswirkt.

Der Fall von III(o-NO₂) ist komplizierter, da schon die neutrale Molekel nicht ganz planar ist (vgl. Teil III und Abschnitt 4). Ausserdem zeigt bereits die entsprechende para-Nitro-Verbindung infolge des starken -M-Effektes des Substituenten p-NO₂ ($\sigma_{p-NO_2} - \sigma'_{NO_2} > 0$) ein abweichendes Verhalten. Die Abhängigkeit der Verschiebung $\Delta \tilde{\nu}_{B,II}(o-NO_2)$ von $\Delta pK'(o-NO_2)$ lässt sich jedoch, wie es aus Fig. 8 hervorgeht, durch die gleiche Regression wie die anderen Wertepaare der Verbindungen I(o-X) darstellen.

Die einzige Verbindung I(X), deren Daten in Fig. 8 nicht berücksichtigt wurden, ist das o-Hydroxyphenyl-azo-azulen, welches als neutrale Base I(o-OH) eine Wasserstoffbrücke zwischen dem α -ständigen Stickstoffatom N α der Azo-Gruppe und dem Wasserstoffatom des o-OH-Substituenten aufweist (vgl. Abschnitt 4 sowie Fig. 4b des Teils III⁴⁾). Die Anlagerung des Protons an das einsame Elektronenpaar des Stickstoffatoms N β und die Solvation des gebildeten Kations III(o-OH) wird zwar dadurch nicht sterisch gehindert⁴⁴⁾, doch hat die Wasserstoffbrücke eine Abwanderung der negativen Ladung von diesem Stickstoffatom N β und eine Basizitätsabnahme ($\Delta pK'(p-OH) - \Delta pK'(o-OH) = 1,28$) zur Folge⁴⁵⁾. Auf die intramolekulare Wasserstoffbrücke ist auch die Verminderung der Acidität der ortho-ständigen Phenol-Gruppe von I(o-OH) relativ zu jener in para-Stellung von I(p-OH) zurückzuführen (vgl. Tab. 9 des Teils II⁸⁾).

7. Die PLATTNER'schen Verschiebungsregeln. – Von PLATTNER wurde erstmals gezeigt, dass beim Ersatz einer + I aktiven Gruppe (z. B. Alkyl) durch eine - I aktive (z. B. COOH) an einem nicht-alternierenden Kohlenwasserstoff (im speziellen Fall Azulen) die Verschiebungen, welche durch die Einführung des Substituenten in einer bestimmten Stellung dieser aromatischen Verbindung bedingt sind, ihr Vorzeichen kehren⁴⁶⁾. So werden statt den durch die Alkyl-Gruppe bewirkten bathochromen bzw. hypsochromen Verschiebungen der langwelligsten Bande des Azulens entsprechend hypsochrome bzw. bathochrome Verschiebungen beobachtet, wenn man den Alkyl-Substituenten durch eine COOH-Gruppe ersetzt. Diese Beobachtung fand dann durch jene theoretischen Arbeiten²²⁾, die zu dem im Abschnitt 2

⁴⁴⁾ Der das Wertepaar $\Delta \tilde{\nu}_{B,II}(o-OH)$ und $\Delta pK'(o-OH)$ symbolisierende Kreis würde in Fig. 8 innerhalb der Standard-Abweichung auf die Regressionsgerade 1 zu liegen kommen, welche für die sterisch ungehinderten Verbindungen I(p-X) und I(m-X) berechnet wurde.

⁴⁵⁾ Eine Abhängigkeit der Verschiebungen $\Delta \tilde{\nu}_{B,II}(o-X)$ von den $\Delta pK'(o-X)$ -Werten sollte man auch dann beobachten können, wenn man die in der Fussnote 39) erwähnte Möglichkeit berücksichtigen würde. Danach kämen für die korrespondierenden Säuren von I(o-X) neben der Formel III(o-X) (das Proton am Stickstoffatom N β) auch die Formel III*(o-X) (das Proton am Stickstoffatom N α) in Frage, wobei anzunehmen wäre, dass sich im Falle von X = CH₃, Cl, Br, J und NO₂ (Regressionsgerade 2) statt der sterisch gehinderten Kationen III(o-X) vorwiegend die isomeren Säuren III*(o-X) ausbilden sollten. Für X = OCH₃ (Schnittpunkt der Geraden 1 und 2) könnten sowohl III(o-OCH₃) als auch III*(o-OCH₃) in merklichen Mengen anwesend sein, während aus I(o-OH) nur III(o-OH) entstehen müsste.

teilweise wiedergegebenen MO-Modell aromatischer Verbindungen geführt haben, eine befriedigende Erklärung und bewährte sich auch bei der Deutung der Spektren anderer substituierter nicht-alternierender Systeme⁴⁷⁾.

Wie in Formel (4b) angegeben, besteht eines der wesentlichsten Resultate dieser Erklärung darin, dass bei Abwesenheit dominierender konjugativer Einflüsse, die Änderung $\delta \Delta E_{j \rightarrow j'}(X)$ der Übergangsenergie $\Delta E_{j \rightarrow j'}$ durch einen Substituenten X in Stellung r

1. der Differenz $c_{j'r}^2 - c_{jr}^2$

2. der durch den Substituenten X bewirkten Störung $\delta \alpha_r(X)$

unter Berücksichtigung des Vorzeichens proportional sein soll.

Abgesehen von den Arbeiten PLATTNER's und seiner Mitarbeiter^{5) 26) 46)}, in denen dieses Resultat bereits qualitativ bestätigt vorlag, liefert die vorliegende Arbeit eine quantitative Verifikation der Formel (4b), und zwar auf beide durch diese Formel prinzipiell möglichen Varianten, die hier unter A und B beschrieben seien.

Fall A: $c_{j'r}^2 - c_{jr}^2 = \text{konstant}$ $\delta \alpha_r(X) = \text{variabel}$
--

Der Fall A wird durch das Verhalten der Bande I illustriert (Abschnitt 3). Die Differenz $c_{10,1}^2 - c_{9,1}^2 = -0,260$ (Übergang $9 \rightarrow 10$, Stellung 1 des Azulen-Kerns) bleibt für alle Verbindungen I(X) konstant, während die Störung $\delta \alpha_1(X)$ dem σ_X -Wert des Substituenten X proportional und somit variabel ist. Der durch die Regressionsgleichung (8) und Fig. 4 dargestellte Zusammenhang bestätigt die Richtigkeit der Beziehung (4b) für den Fall A, wonach die beobachtete spektrale Verschiebung von der variablen Grösse des induktiven Effektes eines Substituenten X im Benzol-Kern des Phenyl-azo-Restes abhängt; das Vorzeichen des Effektes bestimmt dabei eindeutig die Richtung der Verschiebung. (Wie im Abschnitt 3 gezeigt wurde, wirkt sich auf die Stellung 1 des Azulen-Kerns nur der induktive – hingegen nicht der konjugative – Effekt von X durch den Phenyl-azo-Rest aus. Es sei bemerkt, dass hier der gesamte Phenyl-azo-Rest als Substituent des Azulen-Kerns zu betrachten ist.)

Fall B: $c_{j'r}^2 - c_{jr}^2 = \text{variabel}$ $\delta \alpha_r(X) = \text{konstant}$
--

Der Fall B wird durch das Verhalten der Bande II bei der Protonisierung der Azo-Gruppe illustriert (Abschnitt 6). In diesem Falle ändert sich die Differenz $c_{11,N\beta}^2 - c_{9,N\beta}^2$ beim Übergang $9 \rightarrow 11$ am Stickstoffatom $N\beta$ der Azo-Gruppe in linearer Abhängigkeit vom Einfluss (gemessen durch den σ_X -Wert) des Substituenten X im Benzol-Kern, während durch das eintretende Proton eine für alle Verbindungen I(X)⁴⁸⁾ konstante Störung $\delta \alpha_{N\beta}(H^+)$ bewirkt wird. Das Proton, welches

⁴⁶⁾ PL. A. PLATTNER, A. FÜRST, A. MÜLLER & A. R. SOMERVILLE, *Helv.* **34**, 971 (1951); PL. A. PLATTNER & H. RONIGER, *Helv.* **25**, 1077 (1942).

⁴⁷⁾ Vgl. z. B.: H. H. RENNARD, G. DIMODICA, W. SIMON, E. HEILBRONNER & A. ESCHENMOSER, *Helv.* **40**, 957 (1957).

⁴⁸⁾ An dieser Stelle werden nur die meta-substituierten Verbindungen I(m-X) und jene para-substituierten I(p-X) in Erwägung gezogen, deren basisches Verhalten sich durch die übliche HAMMETT'sche $\rho\sigma$ -Regel (10) beschreiben lässt.

die Konjugationsverhältnisse der Molekel I(X) nicht verändert, spielt hier die Rolle des Substituenten. Ein solcher Zusammenhang, der durch die Regressionsgleichung (12) beschrieben und in Fig. 7 veranschaulicht wird, verifiziert Formel (4b) unter Verhältnissen, die bezüglich denen des Falles A genau umgekehrt liegen.

Somit dürfen die in der vorliegenden Arbeit zusammengefassten Ergebnisse als eine experimentelle Stütze des den PLATTNER'schen Regeln zu Grunde gelegten MO-Modells und der aus ihm abgeleiteten Beziehung (4b) gelten.

Anhang 1

Darstellung und Eigenschaften der para-substituierten Phenyl-azo-azulene I(p-X) mit X = COOH, COOC₂H₅, COCH₃, CN und N₂-C₆H₅. – Darstellung. Die fünf oben erwähnten Verbindungen wurden auf die genau analoge Weise wie die übrigen im Teil II³⁾ beschriebenen, substituierten Phenyl-azo-azulene dargestellt.

Die Rohprodukte liessen sich aus Petroläther, Alkohol oder Benzol umkristallisieren. Die Ausbeuten an Reinprodukten betrugen 40–60% der Th. Nur im Falle von I(p-N₂-C₆H₅), wo sich erhebliche Mengen an schwerlöslichen Nebenprodukten bildeten, war die Ausbeute niedriger (ca. 20%).

I(p-CN) wurde zur Analyse bei 180°/0,01 Torr sublimiert, während man die vier andern Verbindungen beim gleichen Druck und bei Zimmertemperatur trocknete. Die Analysenresultate finden sich gemeinsam mit den Smp. in der Tab. 4 angegeben.

Tabelle 4. Schmelzpunkte und Resultate der Mikroanalysen⁴⁹⁾
von para-substituierten Phenyl-azo-azulenen

p-X	Smp. °C	Bruttoformel	Mikroanalysen (Werte in Proz.)					
			C _{ber.}	C _{gef.}	H _{ber.}	H _{gef.}	N _{ber.}	N _{gef.}
COOH	220 ⁵⁰⁾	C ₁₇ H ₁₂ O ₂ N ₂	73,90	73,83	4,38	4,42	10,14	10,06
COOC ₂ H ₅	117	C ₁₉ H ₁₆ O ₂ N ₂	74,98	74,96	5,30	5,18	9,21	9,27
COCH ₃	118	C ₁₈ H ₁₄ ON ₂	78,81	78,58	5,14	5,25	10,21	10,16
CN	192	C ₁₇ H ₁₁ N ₃	79,36	79,50	4,30	4,30	16,33	16,31
N ₂ -C ₆ H ₅	179	C ₂₂ H ₁₆ N ₄	78,55	78,65	4,79	4,72	16,66	16,53

Absorptions-Spektren. Die Lage λ_{\max} (in m μ) und die Extinktionskoeffizienten ϵ_{\max} der Maxima der Banden II bis V¹¹⁾ sind für die fünf neu dargestellten Verbindungen I(p-X) in Tab. 5 neben den spektroskopischen Daten von I(H) angegeben. Die Spektren wurden mittels eines «BECKMAN-Recording-Spectrophotometers» (Modell DK 1) aufgenommen. Als Lösungsmittel diente Cyclohexan und Feinsprit. Die den einzelnen Maxima der Feinstruktur der Bande I zukommenden λ_{\max} -Werte sind für das Lösungsmittel Cyclohexan in Tab. 6 aufgeführt.

Basizität. Die Bestimmung der relativen Basizität (pC_{1/2}-Werte) der fünf para-substituierten Phenyl-azo-azulene I(p-X) im Lösungsmittelsystem Feinsprit/wässrige Salzsäure erfolgte nach dem im Teil I²⁾ beschriebenen Verfahren. Die charakteristischen experimentellen Daten wurden mit jenen von I(H) in Tab. 7 zusammengefasst. Die in den vorhergehenden Teilen verwendeten Bezeichnungen der einzelnen Grössen wurden beibehalten⁵¹⁾.

⁴⁹⁾ Alle Smp. sind korrigiert. Die Analysen wurden in unserer mikroanalytischen Abteilung (Leitung W. MANSER) ausgeführt.

⁵⁰⁾ Zersetzungspunkt (Decarboxylierung).

⁵¹⁾ In dieser Arbeit sind diese Grössen der Tab. 7 wie folgt bezeichnet:

$$\lambda_{\max} = \lambda_{B.II(X)}, \quad \tilde{\nu}_{\max} = \tilde{\nu}_{B.II(X)}, \quad \Delta\nu = \Delta\tilde{\nu}_{B.II(X)} = \tilde{\nu}_{B.II\{III(X)\}} - \nu_{B.II\{I(X)\}},$$

worin I(X) und III(X) die Basen bzw. die korrespondierenden Säuren sind.

Tabelle 5. *Maxima der Banden II bis V¹¹⁾ der Verbindungen I(p-X)*
 Wellenlängen λ in $m\mu$ ⁵²⁾. Lösungsmittel: Ch = Cyclohexan, F = Feinsprit
 Die kursiv gedruckten Werte beziehen sich auf den Schwerpunkt der betreffenden Bande. Die als
 Schulter auftretenden Maxima sind eingeklammert

Bande		V					IV			
p-X		Ch			F		Ch			
H	λ_{\max}	236			235		274	280		
	ϵ_{\max}	22800			22600		19600	20500		
COOH	λ_{\max}	230	<i>235</i>	241	229	<i>234</i>	(240)	268	277	287
	ϵ_{\max}	22200		20300	21600		(19700)	21900	19500	18400
COOC ₂ H ₅	λ_{\max}	230	<i>235</i>	241	228	<i>233</i>	(240)	266	277	286
	ϵ_{\max}	19500		18400	22100		(18500)	19500	17600	17300
COCH ₃	λ_{\max}	230	<i>235</i>	(241)	229	<i>232</i>	(240)	(264)	273	289
	ϵ_{\max}	22500		(18900)	22800		(18500)	(17700)	24200	16500
CN	λ_{\max}	230	<i>237</i>	243	227	<i>233</i>	(241)	263	(278)	286
	ϵ_{\max}	19300		19100	21700		(18500)	20000	(16700)	17900
N ₂ -C ₆ H ₅	λ_{\max}	237			233		(264)	278		
	ϵ_{\max}	26200			26100		(18900)	21600		

Bande		IV			III		II			
p-X		F			Ch	F	Ch		F	
H	λ_{\max}		275	281	331	333		415	422	
	ϵ_{\max}		18700	19300	16200	14100		29800	29400	
COOH	λ_{\max}	266	276	285	340	338		440	437	
	ϵ_{\max}	17500	17700	17900	15000	13500		33200	33100	
COOC ₂ H ₅	λ_{\max}	268		287	338	341		435	444	
	ϵ_{\max}	19400		16800	14300	12400		34300	33900	
COCH ₃	λ_{\max}		275	291	338	341		439	449	
	ϵ_{\max}		21700	14900	14200	12100		34400	34400	
CN	λ_{\max}	264		288	343	345		442	450	
	ϵ_{\max}	19900		17200	13100	11800		34300	33700	
N ₂ -C ₆ H ₅	λ_{\max}		280		347	349	445	465	(490)	475
	ϵ_{\max}		20700		20800	18900	36800	40200	(30900)	38700

Tabelle 6. *Maxima der Feinstruktur der langwelligsten Bande I¹¹⁾*
 Lösungsmittel: Cyclohexan

p-X	Wellenlänge λ_{\max} in $m\mu$ ⁵²⁾				
H	556	581	608	636	666
COOH	—	—	600	629	660
COOC ₂ H ₅	—	572	595	625	654
COCH ₃	—	—	596	625	655
CN	—	—	590	620	649
N ₂ -C ₆ H ₅	—	—	612	644	672

⁵²⁾ Der mittlere Fehler in den angegebenen Wellenlängen-Werten beträgt im ultravioletten Spektralbereich rund $\pm 0,5 m\mu$ und wächst im sichtbaren Gebiet etwa linear mit der Wellenlänge von $\pm 1 m\mu$ bei $400 m\mu$ bis $\pm 3 m\mu$ bei $700 m\mu$. Der Fehler in den Extinktionskoeffizienten macht ca. $\pm 3\%$ des Absolutwertes aus.

Tabelle 7. Relative Basizität der Verbindungen I(p-X).
 Maxima der Bande II der korrespondierenden Basen und Säuren
 Wellenzahlen λ in $m\mu$, Wellenlängen $\tilde{\nu}$ in cm^{-1} ⁵²⁾

p-X		λ_{max} und ϵ_{max} Base	iso- best. Punkt	λ_{max} und ϵ_{max} korr. Säure	$\tilde{\nu}_{max}$ Base ⁵¹⁾	$\tilde{\nu}_{max}$ korr. Säure	$\Delta\tilde{\nu}$ ⁵¹⁾	$C_{1/2} =$ [HCl] _{1/2}	pC _{1/2}	$\Delta pC_{1/2}$ ⁵⁴⁾	Um- schlags- bereich – log [HCl]	σ_N ³⁰⁾
H	λ	422	459	522	23700	19160	-4540	$1,65 \cdot 10^{-2}$	1,78	0,00	1,4–0,2	0,000
	ϵ	29400	17400	38400								
COOH	λ	437	466	523 ⁵³⁾	22880	19120	-3760	$2,48 \cdot 10^{-2}$	1,61	-0,17	2,2–1,0	+0,265
	ϵ	33100	25000	46600								
COOC ₂ H ₅	λ	444	471	523 ⁵³⁾	22520	19120	-3400	$2,64 \cdot 10^{-2}$	1,58	-0,20	2,1–0,9	+0,522
	ϵ	33900	25800	46900								
COCH ₃	λ	449	476	526	22270	19010	-3260	$2,82 \cdot 10^{-2}$	1,55	-0,23	2,1–0,9	+0,516
	ϵ	34400	27200	47900								
CN	λ	450	474	515	22220	19420	-2800	$4,58 \cdot 10^{-2}$	1,34	-0,44	1,9–0,7	+0,628
	ϵ	33700	27300	46700								
N ₂ -C ₆ H ₅	λ	475	507	557	21050	17950	-3100	$2,93 \cdot 10^{-2}$	1,53	-0,25	2,1–0,9	+0,640
	ϵ	38700	32500	52100								

Anhang 2

Bestimmung der $\Delta pK'$ -Werte im System Salzsäure/Äthanol, Wasser. – Für das System Salzsäure/Äthanol (70–95-proz.) wurde nach einem kürzlich beschriebenen Regressionsverfahren⁷⁾ eine H_0 -Skala berechnet, die sich auf 15 eng gestaffelte Indikatoren im Bereich $x = -\log[HCl] = -0,3$ bis 4,8 stützt. Diese Indikatoren wurden aus den in den Teilen I und II sowie im Anhang 1 beschriebenen Verbindungen so ausgewählt, dass der interessierende Konzentrationsbereich möglichst gleichmässig gedeckt wurde. (Vgl. Fig. 9, in der die Messpunkte $y = \log[B]/[BH^+]$ ⁵⁵⁾ der Indikatoren als Funktion von x dargestellt sind.)

Die Ausgleichsfunktion hat die Form:

$$y_i = A + Bx_i + Cz(x_i) - \sum_{\substack{r=-9 \\ (r \neq 0)}}^5 h_r \cdot \delta_{ir} + \epsilon_i \quad (13a)$$

Darin stellt

$$A + Bx + Cz(x) = H'_0(x) \quad (13b)$$

die gesuchte HAMMETT'sche Säurefunktion des betreffenden Mediums bezogen auf den Wert $pK' = 0,00$ des Indikators $r = 0$ (Phenyl-azo-azulen) dar. Die Konstanten h_r sind die $\Delta pK'$ -Werte der 14 übrigen Indikatoren, gleichfalls bezogen auf $pK' = 0,00$ des Phenyl-azo-azulens (betreffend die Bezeichnung $r = -9$ bis 5 der einzelnen Indikatoren siehe Legende der Fig. 9). δ_{ir} hat den

⁵³⁾ Es liess sich experimentell nachweisen, dass im Lösungsmittelsystem Alkohol/wässrige Salzsäure (ca. 0,1-n. HCl), in dem die relativen Basizitäten der substituierten Phenyl-azo-azulene I(p-COOH) und I(p-COOC₂H₅) gemessen wurden, die Verbindungen tatsächlich in Form ihrer korrespondierenden Säuren III(p-COOH) bzw. III(p-COOC₂H₅) vorliegen, d. h. die COOH- und COOC₂H₅-Gruppen unverändert bleiben und nicht teilweise verestert bzw. verseift werden. Der Nachweis wurde durch Verteilungsversuche zwischen Heptan und Alkohol/Wasser (vor und nach der HCl-Zugabe sowie nach der Neutralisation) erbracht, wobei man jeweils die Konzentration der Basen I(p-COOH) bzw. I(p-COOC₂H₅) in der Heptan-Schicht spektrophotometrisch bestimmte.

⁵⁴⁾ Der mittlere Fehler in den angegebenen $pC_{1/2}$ -Werten beträgt $\pm 0,03$ Einheiten.

⁵⁵⁾ $[B] = [I(X)]$ ist die Konzentration der Indikatorbase I(X), $[BH^+] = [III(X)]$ jene der korrespondierenden Säure III(X).

Wert 1, wenn die Variablen x_1 und y_1 für den Indikator r gemessen wurden, andernfalls wird δ_{1r} gleich 0 gesetzt. ε_1 bedeutet die Abweichung des y_1 -Wertes von der Regressionskurve. Die Funktion $z(x)$, welche der Abweichung von der Geraden $A + Bx$ im Bereich $x < 1$ Rechnung trägt, wurde ebenfalls nach der früher angegebenen Methode bestimmt. Man erhält so:

$$z(x) = (0,0449)^x \quad (14)$$

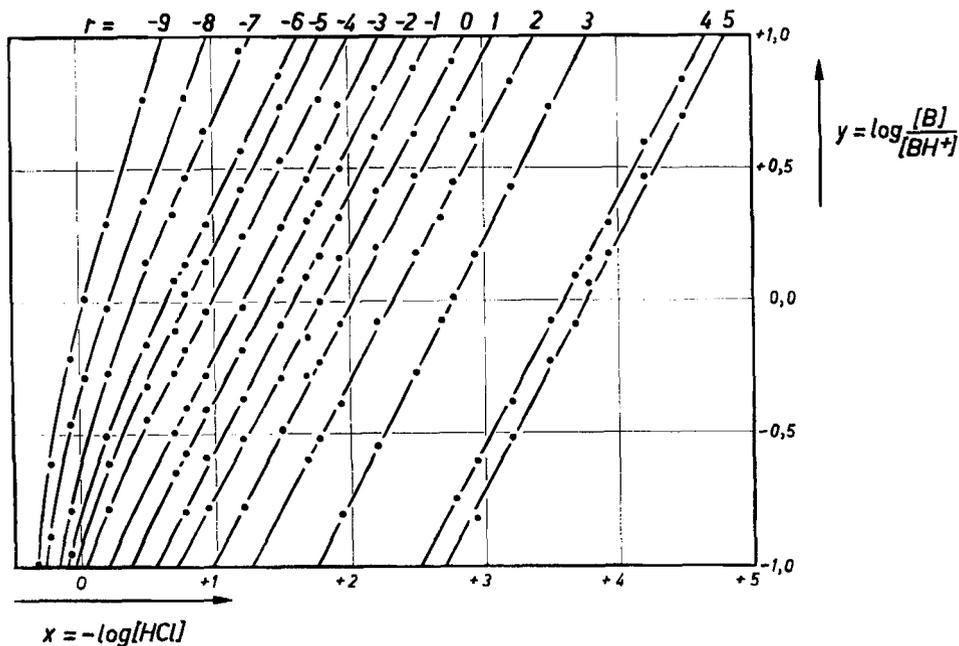


Fig. 9. Die Werte $y = \log [B]/[BH^{+}]^{56}$ für die 15 Indikatoren r in Funktion von $x = -\log [HCl]$

Index r	Name des Indikators	Symbol in dieser Arbeit
-9	o-Jodphenyl-azo-azulen	I(o-J)
-8	o-Bromphenyl-azo-azulen	I(o-Br)
-7	o-Nitrophenyl-azo-azulen	I(o-NO ₂)
-6	α -Naphtyl-azo-azulen	
-5	o-Hydroxyphenyl-azo-azulen	I(o-OH)
-4	o-Methylphenyl-azo-azulen	I(o-CH ₃)
-3	p-Nitrophenyl-azo-azulen	I(p-NO ₂)
-2	p-Jodphenyl-azo-azulen	I(p-J)
-1	p-Carbäthoxyphenyl-azo-azulen	I(p-COOC ₂ H ₅)
0	Phenyl-azo-azulen	I(H)
1	m-Hydroxyphenyl-azo-azulen	I(m-OH)
2	α -Naphtyl-azo-guaj-azulen	
3	p-Dimethylaminophenyl-azo-azulen	I(p-N(CH ₃) ₂)
4	β -Naphtyl-azo-guaj-azulen	
5	Phenyl-azo-guaj-azulen	

Der Ansatz (13a) führt zu einem linearen Gleichungssystem mit 16 Unbekannten:

$$\begin{pmatrix} S_{xx} & S_{xz} & \mathbf{S}^{(-9)} x_{i-n_{-9}} \bar{x} & \mathbf{S}^{(-8)} x_{i-n_{-8}} \bar{x} & \dots & \mathbf{S}^{(+5)} x_{i-n_{+5}} \bar{x} \\ S_{zz} & \mathbf{S}^{(-9)} z_{i-n_{-9}} \bar{z} & \mathbf{S}^{(-8)} z_{i-n_{-8}} \bar{z} & \dots & \mathbf{S}^{(+5)} z_{i-n_{+5}} \bar{z} \\ n_{-9}(1 - (n_{-9}/N)) & n_{-9} n_{-8}/N & \dots & n_{-9} n_{+5}/N \\ \text{symmetrisch} & & & \vdots & & n_{+5}(1 - (n_{+5}/N)) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} B \\ C \\ h_{-9} \\ \vdots \\ h_{+5} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} S_{xy} \\ S_{zy} \\ \mathbf{S}^{(-9)} y_{i-n_{-9}} \bar{y} \\ \vdots \\ \mathbf{S}^{(+5)} y_{i-n_{+5}} \bar{y} \end{pmatrix} \tag{15}$$

Die einzelnen Bezeichnungen bedeuten:

S_{xx} und S_{zz} sind die Summen der Abweichungsquadrate $\mathbf{S}(x_i - \bar{x})^2$ bzw. $\mathbf{S}(y_i - \bar{y})^2$; S_{xy} , S_{xz} und S_{zy} die Kreuzterme vom Typus $S_{xy} = \mathbf{S}(x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})$. $\mathbf{S}^{(r)}$ bezeichnet die Summation nur über jene Werte x_i , y_i oder z_i , welche sich auf den Indikator r beziehen ($r = -9$ bis $+5$, $r \neq 0$). n_r bedeutet die Zahl der Messwerte für den Indikator r , $N = \sum n_r$ die Gesamtzahl aller Werte, \bar{x} , \bar{y} , \bar{z} wie üblich die Durchschnitte aller x_i , y_i und z_i .

Das Gleichungssystem wurde nach dem Eliminationsverfahren von GAUSS-CHOLESKY auf dem Rechenautomaten ERMETH (Institut für Angewandte Mathematik der Eidg. Technischen Hochschule, Zürich, Leitung Prof. Dr. E. STIEFEL) gelöst.

Das Resultat lautet:

$$\begin{pmatrix} B \\ C \\ h_{-9} \\ h_{-8} \\ h_{-7} \\ h_{-6} \\ h_{-5} \\ h_{-4} \\ h_{-3} \\ h_{-2} \\ h_{-1} \\ h_1 \\ h_2 \\ h_3 \\ h_4 \\ h_5 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} +0,93785 \\ -0,35596 \\ -1,979 \\ -1,690 \\ -1,436 \\ -1,145 \\ -0,994 \\ -0,813 \\ -0,566 \\ -0,391 \\ -0,195 \\ +0,209 \\ +0,497 \\ +0,918 \\ +1,698 \\ +1,846 \end{pmatrix}$$

Damit erhält man für die HAMMETT'sche Säurefunktion:

$$H'_0(x) = -1,67211 + 0,93785 \cdot x - 0,35596(0,0449)^x \tag{16a}$$

Die Funktion (16a) ist in Fig. 10 graphisch dargestellt. Die Streuung der Messpunkte um die Regression beträgt bei $(119-1)-16 = 102$ Freiheitsgraden 0,0009315, entsprechend einer Standard-Abweichung $s = 0,0305$.

Da sich die in den vorhergehenden Arbeiten¹⁾²⁾ angegebenen $pC_{1/2}$ -Werte direkt auf die x-Achse der Fig. 10 beziehen, kann man die $\Delta pK'$ -Werte der Verbindungen, die nicht als Indikatoren r für die Berechnung von $H'_0(x)$ verwendet wurden ($\Delta pK'$ von r gleich h_r), nach der Formel (16b) bestimmen:

$$\Delta pK' = -1,67211 + 0,93785 \cdot pC_{1/2} - 0,35596(0,0449)^{pC_{1/2}} \tag{16b}$$

Die so berechneten $\Delta pK'$ -Werte der substituierten Phenyl-azo-azulene finden sich, neben den als h_r gefundenen Grössen, in der vorletzten Kolonne der Tab. 2.

Der CIBA AKTIENGESellschaft in Basel danken wir für die Unterstützung der vorliegenden Arbeit.

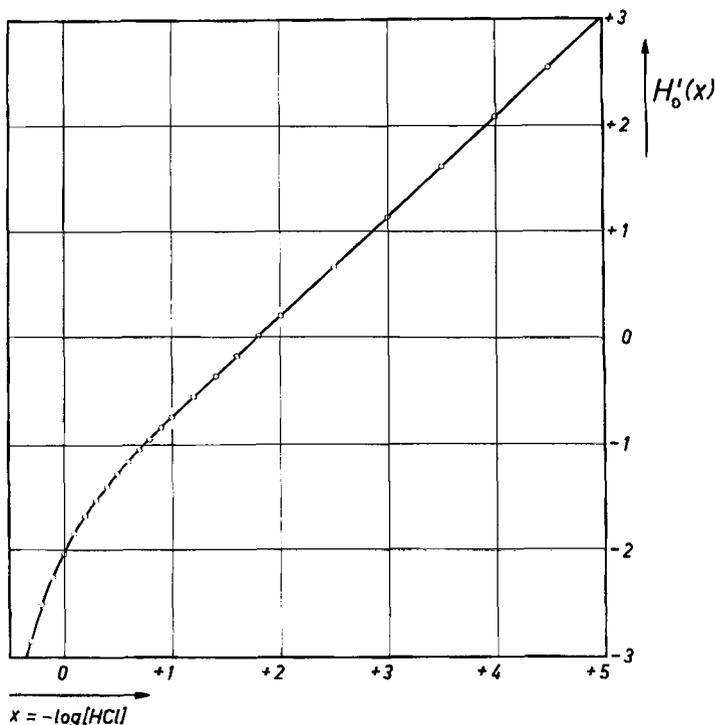


Fig. 10. Die HAMMETT'sche Säurefunktion $H'_0(x)$ bezogen auf $pK' = 0,00$ des Phenyl-azo-azulens

SUMMARY

It is shown that for phenyl-azo-azulenes substituted in the benzene nucleus

(1) the position $\tilde{\nu}_{B.I}$ of the band corresponding to the long-wave transition depends linearly on the Hammett σ_X value of the substituent X,

(2) the shift $\Delta\tilde{\nu}_{B.II}$ of the intense $\pi \rightarrow \pi^*$ transition at 24000 cm^{-1} on protonation of the azo link depends linearly on σ_X , provided that $\sigma_X - \sigma'_X$ is negative.

These results are in agreement with predictions drawn from a simple molecular orbital model and provide experimental verification of a prediction based on a generalisation of PLATTNER's rules.

The $\Delta pK'$ -values (on an H'_0 -scale) in the system ethanol, water/hydrochloric acid have been determined for 23 derivatives of phenyl-azo-azulene. The course of the stepwise protonation of p-dimethylaminophenyl-azo-azulene is discussed.

Organisch-chemisches Laboratorium der
Eidg. Technischen Hochschule, Zürich