

Farbe und Konstitution bei Azoverbindungen

VON PRIV.-DOZ. DR. H. BOCK [1,2]

INSTITUT FÜR ANORGANISCHE CHEMIE DER UNIVERSITÄT MÜNCHEN

NACH ARBEITEN MIT DR. G. RUDOLPH, DR. E. BALTIN UND DIPL.-CHEM. J. KRONER

Das faszinierende und rätselhafte Violett der neuen Azo-bisphosphorsäure-Derivate $Y_2OP-N=N-POY_2$ war Anlaß zur Darstellung und spektroskopischen Charakterisierung von mehr als 60 Azoverbindungen. Für die farbbedingenden langwelligen $n \rightarrow \pi^$ -Übergänge ergaben sich dabei Gesetzmäßigkeiten, die zur Annahme substituentenspezifischer Absorptionsinkremente berechtigen. Orbital-Modelle lassen den komplexen Zusammenhang zwischen Farbe und Konstitution bei Azoverbindungen qualitativ verstehen. IR- und UV-Daten belegen eine Konjugationssperrewirkung durch Phosphor(+5) der Koordinationszahl vier. Die unerwartet langwellige Absorption des demnach nur aus vier Atomen bestehenden π -Systems $P=N=N=P$ kann eine π^* -d-Orbitalwechselwirkung erklären. Die beschriebenen Substituenteneffekte haben allgemeine Bedeutung: $n \rightarrow \pi^*$ -Übergänge anderer Chromophore werden in gleicher Weise beeinflusst.*

A. Bereits bekannte anorganische Azoverbindungen

B. Präparatives

1. Azo-bisphosphorsäure-Derivate
2. Spektroskopisches Vergleichsmaterial
 - a) Phenylazo-phosphorsäure-Derivate
 - b) Azo-dicarbonsäure-Derivate
 - c) Phenylazo-carbonsäure-Derivate
 - d) Phenylazo-schwefelsäure-Derivate
 - e) Weitere Phenylazo-Verbindungen

C. Spektroskopische Untersuchungen

1. Lichtabsorption des Azo-Systems
2. Elektronenspektren der Azoverbindungen
 - a) Azo-bisphosphorsäure-Derivate
 - b) Phenylazo-phosphorsäure-Derivate
 - c) Azo-dicarbonsäure-Derivate
 - d) Phenylazo-carbonsäure-Derivate
 - e) Phenylazo-schwefelsäure-Derivate

f) Weitere Phenylazo-Verbindungen

g) Solvatochromie-Effekte

3. Diskussion der Azo-Elektronenspektren

D. Modell-Betrachtungen

1. Induktive Substituenteneinflüsse auf den n-Term
2. $n \rightarrow \pi^*$ - und $\pi \rightarrow \pi^*$ -Anregungen im LCAO-MO-Schema
 - a) Substituenteneinflüsse auf π - und π^* -Niveaus
 - b) Berechnung der Elektronenübergänge von Kohlenstoff-Azoverbindungen
3. d-Orbital-Beteiligung am $n \rightarrow \pi^*$ -Übergang in Phosphor-Azoverbindungen
 - a) Argumente zur Konjugationshinderung durch Phosphor(+5) der Koordinationszahl 4
 - b) Diskussion einer π^* -d-Wechselwirkung
4. Zusammenfassung: Farbe und Konstitution bei Azoverbindungen

E. Ausblick: $n \rightarrow \pi^*$ -Übergänge als Molekülsonden

A. Bereits bekannte anorganische Azoverbindungen

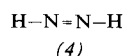
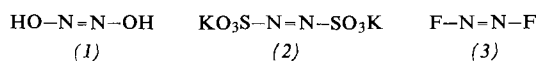
1834 fand *Mitscherlich* [3], indem er „Kali in Alkohol auflöste und eine Auflösung von Nitrobenzol (= Nitrobenzol) in Alkohol hinzusetzte“ als erste Azoverbindung das Azobenzol. *Griess* [4] entdeckte 1858 die Diazoniumsalze, und es begann die stürmische Entwicklung der

nuancenreichen Azofarbstoffe, in denen aromatische Reste die N=N-Doppelbindung stabilisieren. Geringeres Interesse fanden in der Folgezeit die weniger stabilen Azoalkane $R-N=N-R$, Azodicarbonsäure-Derivate $YOC-N=N-COY$ oder Tetrazene $R_2N-N=N-NR_2$.

[1] *H. Bock*, Teil der Habilitationsschrift, Universität München, 1964. Auszugsweise vorgetragen: Chemiedozenten-Tagung München (24. Mai 1961); 2. Internationales Farbensymposium Schloß Elmau (22. April 1964); Chemiedozenten-Tagung Freiburg (30.

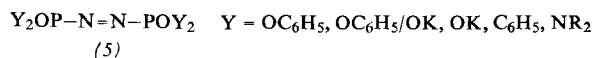
April 1964); Wissenschaftliches Kolloquium der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik AG., Ludwigshafen (20. Mai 1964); IUPAC-Symposium über phosphororganische Verbindungen, Heidelberg (22. Mai 1964); Anorganisches Kolloquium der Universität Göttingen (25. Mai 1964). Kolloquium für Theoretische Chemie der Eidgenössischen Technischen Hochschule Zürich (16. November 1964).

Als unabhängige Einzelentdeckungen verzeichnet die Literatur schließlich vier Azoverbindungen (1), (2), (3) und (4) mit anorganischen Substituenten.



Die farblose, explosive unterdisalpetrige Säure (1) entsteht bei der Oxydation von Hydroxylamin oder der Reduktion von salpetriger Säure [5]; die Azo-Struktur von (1) ist spektroskopisch bewiesen [6, 7]. Das gelbe, oberhalb 0 °C unbeständige Dikalium-azo-bis-sulfat (2) wird durch Oxydation von Hydrazin-1,2-bis-sulfat [8] oder Amidosulfonsäure [9] gewonnen. Das farblose, stabile Difluor-diazin (3) bildet sich bei der thermischen Zersetzung von Fluorazid [10, 11], bei der Elektrolyse von Ammoniumfluorid [12, 13] sowie bei N₂F₄-Synthesen [14]. Das gelbe, nur bei tiefen Temperaturen beständige Diimid (4) ist bei elektrischen Entladungen in Hydrazin- oder Stickstoffwasserstoffsäure-Atmosphäre nachgewiesen worden [15].

Bemerkenswert sind die beträchtlichen Unterschiede in der thermischen Stabilität der Azoverbindungen YX-N=N-XY; hier entscheidet, da der abgespaltene molekulare Stickstoff gegenüber der N=N-Doppelbindung 126 kcal/Mol Bindungsenergie gewinnt, die Stärke der Bindung zwischen dem Liganden XY und dem Azo-Stickstoff. Eine durchgreifende Konjugation unter Einbeziehung in ein größeres π -System oder ein -I-Effekt elektronegativer Substituenten bewirken höhere Zersetzungstemperaturen. Als Prototypen dürfen das bei 297 °C (!) unzersetzt siedende Azobenzol und das unter den brutalen Bedingungen der N₂F₄-Synthesen überlebende Difluor-diazin gelten. Entsprechende Überlegungen hinsichtlich einer C-N-analogen Phosphor-Stickstoff-Einfachbindungsenergie [16] sowie einer stabilisierenden π -d-Konjugation zwischen N=N-Gruppe

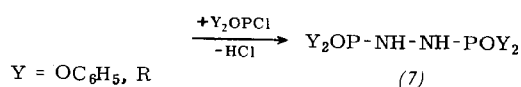
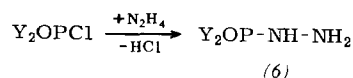


und benachbarten Phosphoratomen [17], führten uns zur Synthese einer weiteren Klasse anorganischer Azoverbindungen, der Azo-bisphosphorsäure-Derivate (5) [18, 19, 20].

B. Präparatives

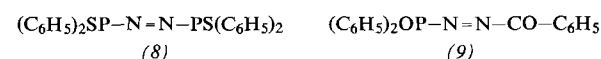
1. Azo-bisphosphorsäure-Derivate

Die als Ausgangssubstanzen benötigten Hydrazin-Derivate (7) waren mit Ausnahme des Tetraphenylesters (Y = OC₆H₅) [21] unbekannt. Die Hydrazinolyse hydrolyse-empfindlicher Phosphorsäurechloride erforderte zunächst eine einfache Methode zur Gewinnung wasserfreien Hydrazins [22]. Über faßbare Zwischenprodukte



(6) entstanden die Hydrazin-1,2-bisphosphorsäure-Derivate (7), deren Oxydation die Azo-bisphosphorsäure-Derivate (5) ergab. Für solvolysen-empfindliche Verbindungen (7) war noch kein geeignetes Oxydationsverfahren beschrieben worden. Hier erwies sich das formal (+1)-wertige Brom des N-Bromsuccinimids als geeignetes Agens zur spezifischen Hydrazin-Azo-Oxydation in inerten Lösungsmitteln [23]. Reduktionsprodukt ist elementares Brom; bei Pyridin-Zusatz wird zur Stufe des Bromwasserstoffs reduziert.

Das N-Bromsuccinimid-Verfahren verhalf zu den Azo-bisphosphorsäure-Derivaten (5) mit Y = OC₆H₅, C₆H₅ und N(CH₃)₂, zur Thio-Verbindung (8) sowie zum



unsymmetrisch substituierten Benzoyl-diphenylphosphonyldiazen (9) [*]. Die Kalium-azo-biphosphate

[17] D. P. Craig, A. Maccoll, R. S. Nyholm, L. E. Orgel u. L. E. Sutton, J. chem. Soc. (London) 1954, 332.

[18] G. Rudolph, Diplomarbeit, Universität München, 1960; H. Bock u. G. Rudolph, Chem. Ber. 94, 1457 (1961).

[19] G. Rudolph, Dissertation, Universität München, 1963; H. Bock u. G. Rudolph, Chem. Ber., im Druck.

[20] Über die vielfältigen Reaktionen der Azo-bisphosphorsäure-Derivate orientiert die Dissertation von E. Kinzel, Universität München, 1964; H. Bock u. E. Kinzel, Chem. Ber., im Druck.

[21] L. F. Audrieth, R. Gher jr. u. W. C. Smith, J. org. Chemistry 20, 1288 (1955); R. Klement u. K. O. Knollmüller, Chem. Ber. 93, 834 (1960). Die Ausbeute läßt sich von 18 % bzw. 25 % auf 60 % erhöhen [18].

[22] H. Bock u. G. Rudolph, Z. anorg. allg. Chem. 311, 117 (1961). Einen Überblick über bekannte Methoden zur Gewinnung wasserfreien Hydrazins gibt H. Bock, Z. anorg. allg. Chem. 293, 264 (1958).

[23] H. Bock, G. Rudolph u. E. Baltin, Chem. Ber., im Druck.

[*] In Übereinstimmung mit W. R. McBride und E. M. Bens [J. Amer. chem. Soc. 81, 5546 (1959)] wird für Azoverbindungen nach der rationalen Nomenklatur der Stickstoffwasserstoffe die Bezeichnung „Diazene“ vorgeschlagen [18] und im folgenden überall dort benutzt, wo übersichtliche Trivialnamen fehlen.

[2] 14. Mitteilung über Untersuchungen an Stickstoff-Verbindungen; 13. Mitteilung siehe Z. anorg. allg. Chem. 332, 238 (1964).

[3] E. Mitscherlich, Ann. Pharm. (Liebigs Ann. Chem.) 12, 311 (1834).

[4] P. Griess, Liebigs Ann. Chem. 106, 123 (1858).

[5] Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie, System-Nr. 4 (Stickstoff). Verlag Chemie, Berlin 1936, S. 877–883.

[6] G. Kortüm u. B. Finckh, Z. physik. Chem. B 48, 32 (1941).

[7] L. Kuhn u. E. R. Lippincott, J. Amer. chem. Soc. 78, 1820 (1956).

[8] E. Konrad u. L. Pellens, Ber. dtsch. chem. Ges. 59, 135 (1926).

[9] A. Kretzler u. W. Teske, Angew. Chem. 71, 69 (1959).

[10] J. F. Haller, Dissertation, Cornell University, Ithaca, N.Y. (USA), 1942; Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie, System-Nr. 5 (Fluor), Erg.-Bd. Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr. 1959, S. 246.

[11] H. W. Roesky, O. Glemser u. D. Bormann, Angew. Chem. 76, 713 (1964); Angew. Chem. internat. Edit. 3, 701 (1964).

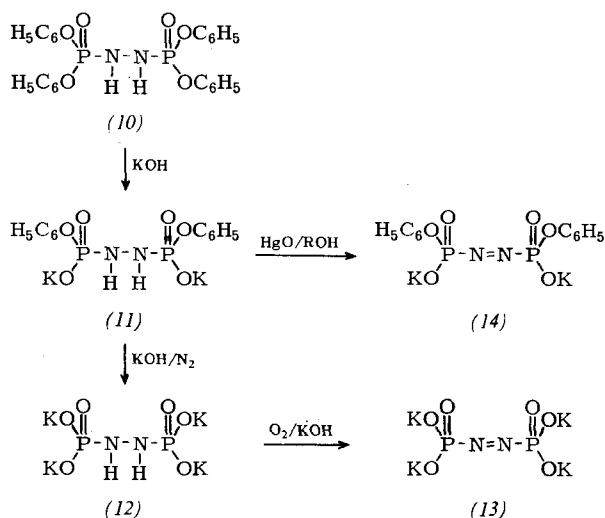
[12] M. Schmeisser u. P. Sartori, Angew. Chem. 71, 523 (1959).

[13] C. B. Colburn, F. A. Johnson, A. Kennedy, K. McCallum, L. C. Metzger u. C. O. Parker, J. Amer. chem. Soc. 81, 6397 (1959).

[14] C. J. Hoffman u. R. G. Neville, Chem. Reviews 62, 5 (1962).

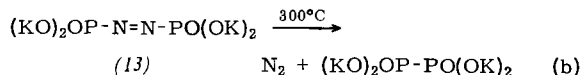
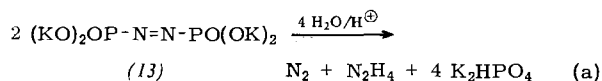
[15] S. N. Foner u. R. L. Hudson, J. chem. Physics 28, 719 (1958). Vgl. auch E. J. Blau u. B. F. Hochheimer, J. chem. Physics 41, 1174 (1964).

[16] P. A. Fowell u. C. T. Mortimer [J. chem. Soc. (London) 1959, 2913] maßen für die Energie der P-N-Einfachbindung am P(NR₂)₃ 66,8 kcal/Mol gegenüber 72,8 kcal/Mol mittlerer C-N-Bindungsenergie nach T. L. Cottrell: The Strength of Chemical Bonds. 2. Aufl., Butterworths; London 1958, S. 244.



(14) und (13) gewannen wir bei der Verseifung von Hydrazin-1,2-bis-phosphorsäurediphenylester (10) über die isolierten Verbindungen (11) und (12) [18].

Die Azo-bisphosphorsäure-Derivate sind je nach den Substituenten Y von unterschiedlicher Stabilität und verraten ihre „Azo-Natur“ durch intermolekulare hydrolytische (a) und intramolekulare thermische (b) Zersetzungsreaktionen [18,20].



Hingewiesen sei darauf, daß Tetrakalium-azo-bisphosphat (13) erst bei 300 °C quantitativ Stickstoff abspaltet, während Dikalium-azo-bis-sulfat (2) bereits bei 0 °C seinen gesamten Stickstoff verliert [8].

Anlaß der im folgenden geschilderten präparativen und spektroskopischen Untersuchungen war jedoch ein weit faszinierendes Phänomen: Azo-bisphosphorsäure-Derivate sind violett.

2. Spektroskopisches Vergleichsmaterial

Die unerwartet langwellige Lichtabsorption des wenig ausgedehnten π -Systems der Azo-bisphosphorsäure-Derivate beschreibt das LCAO-MO-Schema durch eine erhebliche bathochrome Verschiebung der intensitätsschwachen $n \rightarrow \pi^*$ -Bande im sichtbaren Spektralbereich (vgl. Abschn. C.1). Während die Frage nach der Ursache des „Phosphorazo-Violetts“ vor den weitgehend unbekannten Effekten anorganischer Substituenten mit unbesetzten d-Orbitalen endete, ergaben Literaturrecherchen, daß sich in Azoverbindungen $\text{YX}-\text{N}=\text{N}-\text{XY}$ die $n \rightarrow \pi^*$ -Bande mit sinkender Elektronegativität der Substituenten XY ebenfalls bathochrom verschiebt (Tab. 1). Die Erfassung bestehender Gesetzmäßigkeiten erforderte zunächst ein umfangreiches spektroskopisches Vergleichsmaterial.

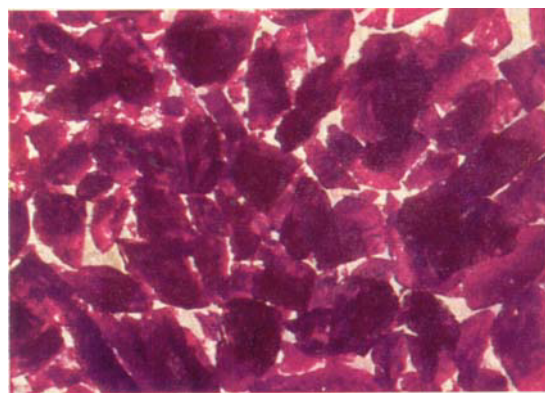
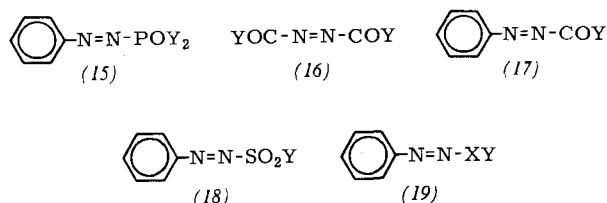


Abb. 1. Kristalle des Azo-bisphosphorsäure-tetraphenylesters im Durchlicht. (Vergrößerung $\approx 1:4$).

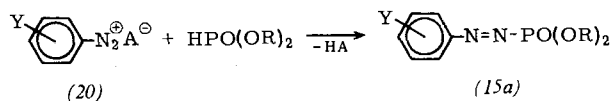
Der präparative Aufwand bei der Synthese neuer Azo-Verbindungen sowie deren ungewisse thermische Stabilität ließ nach bekannten Verbindungsklassen Ausschau halten. Dabei bewährte sich die empirische Regel, daß die Substituent-Stickstoff-Bindung in einseitig phenyl-substituierten Azoverbindungen in das Konjugationssystem einbezogen und stabilisiert wird. Insgesamt haben wir mehr als 60 bekannte und unbekannte Phenylazo-phosphorsäure- (15), Azo-dicarbonsäure- (16), Phenylazo-carbonsäure (17) und Phenylazo-schwefelsäure-Derivate (18) sowie weitere Phenylazo-Verbindungen (19) hergestellt [24–26].



Die zur Oxydation der Azo-bisphosphorsäure-Derivate ausgearbeitete N-Bromsuccinimid-Methode verhalf auch hier meist zu guten Ausbeuten an reiner Azoverbindung.

a) Phenylazo-phosphorsäure-Derivate

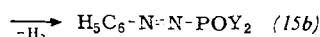
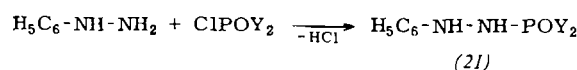
Phenylazo-phosphorsäure-Derivate (15), erstmals 1958 von Suckfüll und Haubrich [27] aus para-substituierten Phenyl-diazonium-Salzen (20) und Phosphorigsäure-dimethylester gewonnen, sind thermisch hinreichend beständig.



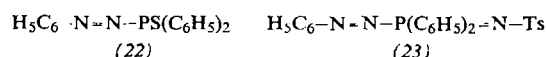
Das der Umsetzung zugrundeliegende Prinzip der Diazosulfonat-Synthese nach Fischer [28] konnten wir mit dem Tetrafluorborat-Anion A^- in nichtwässrige Lösungsmittel

- [24] Vgl. die Zusammenfassungen unveröffentlichten Materials: H. Bock, E. Baltin u. G. Rudolph, Angew. Chem. 75, 789 (1963); Angew. Chem. internat. Edit. 2, 484 (1963); H. Bock, E. Baltin, J. Kroner u. G. Rudolph, Angew. Chem. 76, 575 (1964); Angew. Chem. internat. Edit. 3, 645 (1964); H. Bock, Vortragsreferat zum 2. Internationalen Farbensymposium, Schloß Elmau 1964.
- [25] E. Baltin, Dissertation, Universität München, 1963; H. Bock u. E. Baltin, Chem. Ber. sowie Z. anorg. allg. Chem., im Druck.
- [26] J. Kroner, Diplomarbeit, Universität München, 1963; H. Bock u. J. Kroner, Chem. Ber., im Druck.
- [27] F. Suckfüll u. H. Haubrich, Angew. Chem. 70, 238 (1958).
- [28] E. Fischer, Liebigs Ann. Chem. 190, 67 (1878).

übertragen [25]. Die Synthese über die Hydrazin-Verbindungen (21) lieferte jedoch – abgesehen von der schlechten Zugänglichkeit mancher Lewis-Basen HPOY_2 – in allen Fällen höhere Ausbeuten an Phenylazo-phosphorsäure-Derivaten (15b).



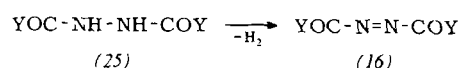
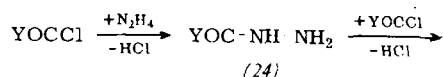
Die 2-N-Phenyl-phosphorsäurehydrazide (21) und Phenylazo-phosphorsäure-Derivate (15b) waren mit Ausnahme des Dimethylesters ($\text{Y} = \text{OR}$) unbekannt, desgleichen die Thio- und Tosylimino-Verbindungen (22) und (23).



In Versuchsreihen über eine Beziehung zwischen σ -Konstanten nach Hammett und $n \rightarrow \pi^*$ -Frequenzen wurden weitere substituierte Phenylazo-phosphorsäuredimethylester (15a) mit $p\text{-Y} = \text{NO}_2, \text{NN-C}_6\text{H}_5, \text{CN}, \text{COOR}, \text{Cl}, \text{R}, \text{OR}, \text{NR}_2$ sowie $m\text{-Y} = \text{NO}_2, \text{CN}, \text{CF}_3, \text{COOR}, \text{Cl}, \text{OR}, \text{R}$ synthetisiert [29].

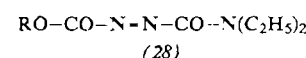
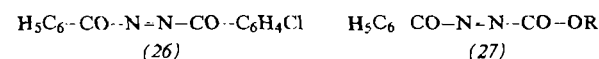
b) Azo-dicarbonsäure-Derivate

Die für spektroskopische Untersuchungen erwünschten symmetrischen Azo-dicarbonsäure-Derivate (16) waren mit Ausnahme des Phenylesters ($\text{Y} = \text{OC}_6\text{H}_5$) und des Dimethylamids ($\text{Y} = \text{NR}_2$) bekannt [30–33]. Ihre Synthese nimmt den üblichen Weg über die Hydrazin-Verbindungen (24) und (25).



Als Oxydationsmittel dienen: N-Bromsuccinimid für Dibenzoyl-diazen ($\text{Y} = \text{C}_6\text{H}_5$), Di-p-chlorbenzoyl-diazen ($\text{Y} = \text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}$) und Azo-dicarbonsäurediphenylester ($\text{Y} = \text{OC}_6\text{H}_5$) [26]; elementares Brom für Diacetyl-diazen ($\text{Y} = \text{R}$) [30]; Kaliumdichromat für Azo-dicarbonsäureamid ($\text{Y} = \text{NH}_2$) [31] sowie Salpetersäure für Azo-dicarbonsäuredialkylester ($\text{Y} = \text{OR}$) [32]. Die Umsetzung des Esters mit Dialkylaminen führt in guten Ausbeuten zu den Azo-dicarbonsäurediäthylamiden ($\text{Y} = \text{NR}_2$) [26, 33].

Die Zweitsubstitution isolierter Carbonsäurehydrazide (24) mit einem anderen Carbonsäurechlorid sowie anschließende N-Bromsuccinimid-Oxydation der Hydrazin-Verbindungen (25) ermöglichte eine erste Synthese unsymmetrisch substituierter Azo-dicarbonsäure-Derivate ($\text{Y}^1 \neq \text{Y}^2$) [26].



[29] H. Bock u. J. Kroner, unveröffentlicht.

[30] H. H. Inhoffen, H. Pommer u. F. Bohlmann, Chem. Ber. 81, 507 (1948).

[31] J. Thiele, Liebigs Ann. Chem. 271, 127 (1892).

[32] T. Curtius u. K. Heidenreich, Ber. dtsch. chem. Ges. 27, 773 (1894).

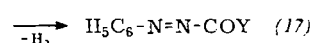
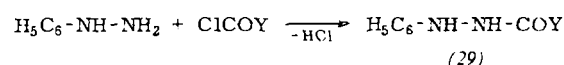
[33] O. Diels u. P. Fritzsche, Ber. dtsch. chem. Ges. 44, 3020 (1911).

(26) ist für Dipolmoment-Berechnungen an Azoverbindungen [34], (27) für den Nachweis substituenten-spezifischer $n \rightarrow \pi^*$ -Absorptionsinkremente (Abschn. C 3) und das phenyl-freie (28) für eine IR-Zuordnung der N=N -Valenzschwingungsfrequenz [26] von Bedeutung.

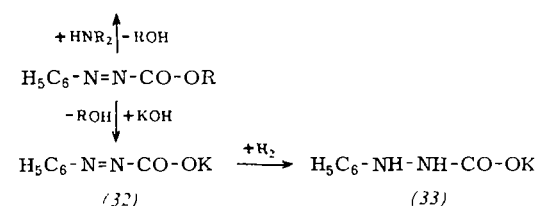
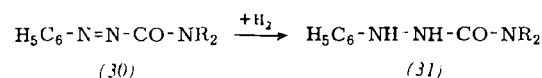
c) Phenylazo-carbonsäure-Derivate

Phenylazo-carbonsäure-Derivate (17) sind lange bekannt, bereits 1878 beschrieb E. Fischer [28] die ersten Verbindungen ($\text{Y} = \text{C}_6\text{H}_5, \text{NH}_2$); Äthylester ($\text{Y} = \text{OC}_2\text{H}_5$) und Kaliumsalz ($\text{Y} = \text{OK}$) folgten [35, 36]. Neuerdings wurden einige substituierte Phenylazo-carbonsäureamide ($\text{Y} = \text{NH}_2$) analytisch durch ihre Elektronenspektren charakterisiert [37]. Systematisch bearbeitet wurde jedoch auch diese Klasse von Azoverbindungen bislang noch nicht.

Für die Phenylhydrazin-Derivate (29) erwies sich N-Bromsuccinimid abermals als überlegenes Oxydationsmittel [25].



Lediglich das Dimethylamid (30) ($\text{R} = \text{CH}_3$) ist besser durch Aminolyse und das Kaliumsalz (32) ($\text{Y} = \text{OK}$) besser durch Verseifung des Phenylazo-carbonsäuremethylesters erhältlich [25]. Durch Reduktion entstehen die Hydrazin-Verbindungen (31) und (33) in vorzüglichen Ausbeuten [25].



d) Phenylazo-schwefelsäure-Derivate

Erwartungsgemäß übertrifft die thermische Stabilität der Phenylazo-schwefelsäure-Derivate (18) die gleichsubstituierter Azo-bis-schwefelsäure-Verbindungen (34) beträchtlich. So zersetzt sich Dikalium-azo-bis-sulfat, (2) = (34) mit $\text{Y} = \text{OK}$,



oberhalb 0°C rasch [8], wogegen Kalium-phenylazo-sulfat, (18) mit $\text{Y} = \text{OK}$, erst bei 215°C quantitativ Stickstoff entwickelt. Phenylazo-phenylsulfon, (18) mit $\text{Y} = \text{C}_6\text{H}_5$, schmilzt unzersetzt bei 76°C [38], während bei Oxydationsversuchen an 1.2-Ditosyl-hydrazin, zur Darstellung von (34) mit $\text{Y} = \text{C}_6\text{H}_4\text{-CH}_3$, auch bei -50°C stets Stickstoff entwich [19].

Bekannte Phenylazo-schwefelsäure-Derivate (18) gewannen wir über Diazosulfonate [28] oder durch N-Bromsuccinimid-Oxydation der Hydrazine ($\text{Y} = \text{C}_6\text{H}_5, \text{R}$) [38, 39]. Die Dar-

[34] H. Bock, H. tom Dieck, E. Kinzel u. J. Kroner, unveröffentlicht.

[35] G. H. Heller, Liebigs Ann. Chem. 263, 278 (1891).

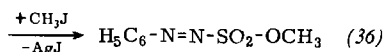
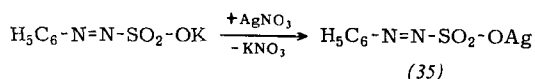
[36] J. Thiele, Ber. dtsch. chem. Ges. 28, 2600 (1895).

[37] R. Andrisano, A. Bellotti u. T. Vitali, Ricerca sci. 30, 2142 (1961); Chem. Abstr. 55, 19474 (1961).

[38] W. Königs, Ber. dtsch. chem. Ges. 10, 1531 (1877).

[39] P. K. Dutt, J. chem. Soc. (London) 125, 1463 (1924).

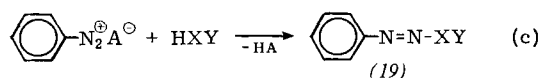
stellung neuer Phenylazo-schwefelsäure-Derivate scheiterte zumeist an den Ausgangsverbindungen: zum Beispiel entwickelte Phenylhydrazin mit Dimethylamino- oder Methoxy-schwefelsäurechlorid YO_2SOCl ($\text{Y} = \text{NR}_2, \text{OCH}_3$) in inerten



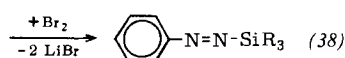
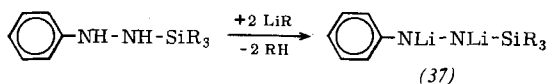
Lösungsmitteln unter Rotfärbung Schwefeldioxyd. Der Phenylazo-schwefelsäuremethylester (36) schließlich fiel über das Silber-phenylazo-sulfat (35) nahezu quantitativ als unbeständiges rotes Öl an [25].

e) Weitere Phenylazo-Verbindungen

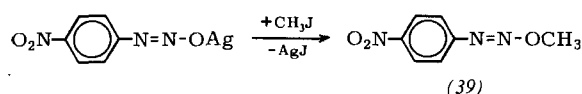
In Azoverbindungen $\text{YX}-\text{N}=\text{N}-\text{XY}$ beeinflussen die der Azogruppe benachbarten „Erstsubstituenten“ X die Lage der $n \rightarrow \pi^*$ -Absorptionsmaxima weit stärker als die „Zweitsubstituenten“ Y (vgl. Abschn. C. 1). Für spektroskopische Untersuchungen waren daher Phenylazo-Verbindungen (19) mit weitgehend variierten Erstsubstituenten ($\text{X} = \text{B}, \text{C}, \text{N}, \text{O}, \text{Si}, \text{P}, \text{S}, \text{As}, \text{Se}$) von großem Interesse. Einige Phenylazo-Verbindungen (19) ($\text{XY} = \text{NR}_2, \text{S}-\text{C}_6\text{H}_5$) ließen sich nach Literaturangaben [40, 41] durch konventionelle Diazo-Kupplung



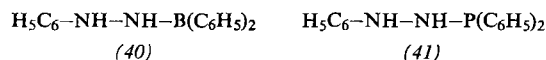
[Gl. c)] erhalten. Die interessanten blauen Trialkylsilyl-phenyl-diazene (38) entstehen bei Oxydation des Dilithiumhydrazids (37) mit Brom [42]. Zum p-Nitrophenyl-azo-



Derivat (39) verhalf die Methylierung des Silber-p-nitrophenyl-diazotats [43]. Das unsubstituierte Methoxyl-phenyl-diazene, (19) mit $\text{XY} = \text{OR}$, wurde als explosiv beschrieben [44].



Mit den angeführten Phenylazo-Verbindungen scheinen zunächst präparative Grenzen erreicht: So endeten bislang alle Oxydationsversuche an neuen Phenylhydrazin-Derivaten wie (40) und (41), die Bor oder Phosphor(+3) enthielten, bei braun-



schwarzen Zersetzungsrückständen [25, 45]. Desgleichen erlaubt die Diazo-Kupplung mit Natrium-selenopheno-

[40] F. Heusler, Liebigs Ann. Chem. 260, 249 (1890).

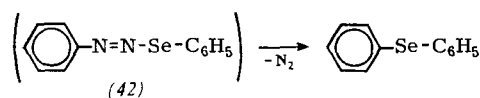
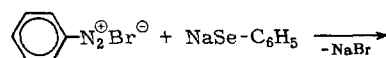
[41] A. Hantzsch u. H. Freese, Ber. dtsch. chem. Ges. 28, 3241 (1895).

[42] U. Wannagat u. C. Krüger, Z. anorg. allg. Chem. 326, 288, 296, 304 (1964).

[43] E. Bamberger, Ber. dtsch. chem. Ges. 28, 227 (1895).

[44] H. v. Pechmann u. L. Frobenius, Ber. dtsch. chem. Ges. 27, 672 (1894).

[45] Die Bor-Verbindungen wurden gemeinsam mit H. Nöth u. F. Regnet, Institut für Anorganische Chemie der Universität München, untersucht.



lat auch bei -5°C keine Isolierung des Phenyl-selenophenyl-diazens (42); stickstoff-freies Reaktionsprodukt ist Diphenyl-selenid [25].

C. Spektroskopische Untersuchungen

1. Lichtabsorption des Azo-Systems

Die intensitätsschwache langwellige Absorption der Azo-Verbindungen $\text{YX}-\text{N}=\text{N}-\text{XY}$ beschreibt das LCAO-MO-Schema durch die Anregung eines nicht-bindenden Elektrons der Azo-Stickstoffe in das niedrigste antibindende π^* -Orbital des Gesamtmoleküls (Abb. 1) [46–50]. Entgegen der Vermutung von Burawoy [51], der $n \rightarrow \pi^*$ -Übergänge als R-Banden ($\text{R} = \text{Radikal}$) von $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergängen oder K-Banden ($\text{K} = \text{Konjugation}$) unterschied, handelt es sich hierbei meist um eine Singulett-Singulett-Anregung unter Erhaltung des Elektronenspins [52].

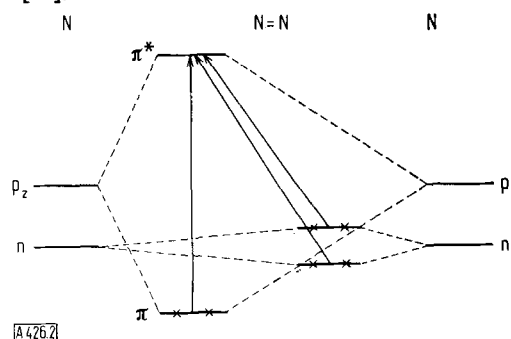


Abb. 2. Energieniveau-Schema der Azogruppe [49].

Die geringe $n \rightarrow \pi^*$ -Intensität (molare Extinktionskoeffizienten ϵ_m bis $10^3 \text{ l/Mol}\cdot\text{cm}$ und Oszillatorstärken f bis 10^{-2}) folgt allgemeinen Auswahlregeln: In planaren trans-Azoverbindungen mit C_{2h} -Symmetrie [46] ist der $n_s \rightarrow \pi^*(1\text{B}_g \leftarrow 1\text{A}_g)$ -Übergang verboten und der $\pi \rightarrow \pi^*(1\text{B}_u \leftarrow 1\text{A}_g)$ -Übergang erlaubt. Die Zuordnung der erlaubten $n_a \rightarrow \pi^*(1\text{A}_u \leftarrow 1\text{A}_g)$ -Anregung ist unsicher [53]; vermutlich bleibt die Wechselwirkung der trans- n -Orbitale gering [49].

Wesentlich zur Unterscheidung von $n \rightarrow \pi^*$ - und $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergängen sind nach Kasha [52] die von Scheibe [54]

[46] J. W. Sidman, Chem. Reviews 58, 689 (1958).

[47] H. A. Staab: Einführung in die Theoretische organische Chemie. Verlag Chemie, Weinheim 1960.

[48] S. F. Mason, Quart. Rev. (chem. Soc., London) 15, 287 (1961).

[49] H. H. Jaffé u. M. Orchin: Theory and Applications of Ultraviolet Spectroscopy. Wiley and Sons, New York 1962; vgl. jedoch G. Kortüm u. H. Rau, Ber. Bunsenges. physikal. Chem. 68, 973 (1964).

[50] J. N. Murrell: The Theory of the Electronic Spectra of Organic Molecules. Methuen, London 1963.

[51] A. Burawoy, J. chem. Soc. (London) 1939, 1177.

[52] M. Kasha, Discuss. Faraday Soc. 9, 14 (1950).

[53] M. B. Robin u. W. T. Simpson, J. chem. Physics 36, 580 (1962).

[54] G. Scheibe, Ber. dtsch. chem. Ges. 59, 2619 (1926).

entdeckten und zunächst von *Burawoy* [51] untersuchten Solvatochromie-Effekte: Steigende Polarität des Lösungsmittels verschiebt $n \rightarrow \pi^*$ -Banden im allgemeinen hypsochrom (negative Solvatochromie) und $\pi \rightarrow \pi^*$ -Banden bathochrom (positive Solvatochromie); als Ursache werden Wasserstoffbrücken und Dipol-Dipol-Wechselwirkungen diskutiert [46–50]. Über Solvatochromie-Messungen an den dargestellten Azoverbindungen berichtet Abschnitt C.2.g.

Bei Azoverbindungen ist die Konfiguration des angeregten Zustands unbekannt, denn die äthylen-analoge $N=N$ -Gruppe löscht selbst im Dampfzustand jede Schwingungsfineinstruktur [46]. Insgesamt haben die Elektronenspektren von $N=N$ -Systemen – mit Ausnahme des Azobenzols und seiner Derivate – bislang wenig Interesse gefunden, obwohl *Hantzsch* und *Lifschitz* [55] bereits 1911 entdeckten, daß „das Spektrum von Azoverbindungen vielmehr außerordentlich veränderlich ist, also durch die Natur der mit ihm verbundenen Atomgruppen sehr stark beeinflußt wird“. *Kortüm* bestätigte 1941 die $n \rightarrow \pi^*$ -Zuordnung der langwelligen „Azo-Vorbande“ durch Protonierung der Azo-Stickstoffe [56]. *Birnbaum*, *Linford* und *Style* vermaßen Substituenten-Effekte in para-substituierten cis- und trans-Azobenzolen [57]. Neben Azobenzol [58, 59] ist auch Diisopropyl-diazon nach der LCAO-MO-Näherung berechnet worden [53]; *Robin* und *Simpson* diskutieren zugleich Zuordnungsmöglichkeiten der drei im Spektrum enthaltenen Absorptionsbanden. *Gerson* und *Heilbronner* untersuchten und berechneten Elektronenspektren von Phenylazo-azulen, deren langwellige Vorbande jedoch dem Azulen-Gerüst entstammt [60]. Die Richtung des $n \rightarrow \pi^*$ -Übergangsmoments in Azobenzol ermittelten *Hochstrasser* und *Lower* [53, 61]; für die Restintensität des symmetrieverbotenen $n \rightarrow \pi^*$ -Übergangs machen sie antisymmetrische Molekülschwingungen der Klasse a_u verantwortlich.

Tabelle 1. Farbe, langwellige Absorptionsmaxima und Absorptionsintensitäten von Azoverbindungen $YX-N=N-XY$.

XY	F [10–14]	OY [6]	NY ₂ [26, 56]	CY ₃ [53, 56, 62]
Farbe	farblos	farblos	farblos	gelblich
ν_m [cm ⁻¹]	(45 000) [a]	(40 000) [a]	(36 000) [a]	27 600–29 000
log ϵ_m	—	(3,6)	(3,9)	1,2–1,6

XY	SO ₂ Y [8, 9]	COY [26, 56]	C ₆ H ₄ Y [57]	POY ₂ [18, 19]
Farbe	tiefgelb	orange	orangerot	violett
ν_m [cm ⁻¹]	—	21 300–25 000	21 100–23 000	17 600–18 800
log ϵ_m	—	1,4–1,7	2,7–2,9	1,0–1,4

[a] Zuordnung unsicher.

[55] A. Hantzsch u. J. Lifschitz, Ber. dtsch. chem. Ges. 45, 3011 (1912).

[56] G. Kortüm, Z. physik. Chem. B 50, 361 (1941).

[57] P. P. Birnbaum, J. H. Linford u. D. W. G. Style, Trans. Faraday Soc. 49, 735 (1953).

[58] W. Maier, A. Saupe u. A. Englert, Z. physikal. Chem. N.F. 10, 273 (1957).

[59] H. H. Jaffé, Si-Jung Yeh u. R. W. Gardner, J. molecular Spectroscopy 2, 120 (1958).

[60] F. Gerson u. E. Heilbronner, Helv. chim. Acta 42, 1877 (1959).

[61] R. M. Hochstrasser u. S. K. Lower, J. chem. Physics 36, 3505 (1962).

[62] O. Ruff u. W. Willenberg, Ber. dtsch. chem. Ges. 73, 724 (1940).

Ein Vergleich der langwelligen Absorptionsmaxima bekannter Azoverbindungen $YX-N=N-XY$ ergibt qualitativ sinkende $n \rightarrow \pi^*$ -Frequenzen mit abnehmender Elektronegativität der Ersts substituenten X. Hinzuweisen ist auf die bei korrekter Zuordnung beträchtliche Differenz der Anregungsenergien ($\Delta E \approx 65$ kcal/Mol) im Substituentenbereich der Tabelle 1. Demgegenüber ändern Substituenten Y die langwellige Absorption nur innerhalb der eingetragenen Unterbereiche.

2. Elektronenspektren der Azoverbindungen

a) Azo-bisphosphorsäure-Derivate

Die Elektronenspektren der Azo-bisphosphorsäure-Derivate (Abb. 3 und Tab. 2) weisen eine isolierte Bande auf: Die farbbedingenden intensitätsschwachen $n \rightarrow \pi^*$ -Übergänge verdienen Interesse wegen ihrer ungewöhnlich niedrigen Frequenz. Die „Zweit substituenten“ Y verschieben demgegenüber nur im schmalen Bereich von 17 600 bis 18 800 cm⁻¹. Die Intensitäten (Oszillatorstärken $f = 1,8 \cdot 10^{-4}$ bis $3,5 \cdot 10^{-4}$) werden ebenfalls wenig beeinflußt. Dabei liegen die $n \rightarrow \pi^*$ -Maxima unsymmetrisch substituiert Azoverbindungen stets zwischen den Maxima der beiden Verbindungen mit gleichen Substituenten. [Vgl. z. B. (5d) mit (5c) und (5e) sowie (5g) mit (5a) und Dibenzoyl-diazon (16a) (Tab. 4).] Die $n \rightarrow \pi^*$ -Banden aller Phosphor-Azoverbindungen fallen auf der langwelligen Seite steiler ab; als Ursache der Unsymmetrie lassen sich mit Hilfe des Franck-Condon-Prinzips Konjugationseffekte diskutieren (Abschn. C. 3).

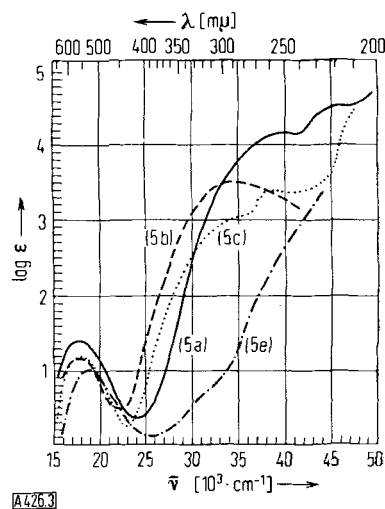


Abb. 3. Elektronenspektren repräsentativer Azo-bisphosphorsäure-Derivate $Y_2OP-N=N-POY_2$ (vgl. Tabelle 2).

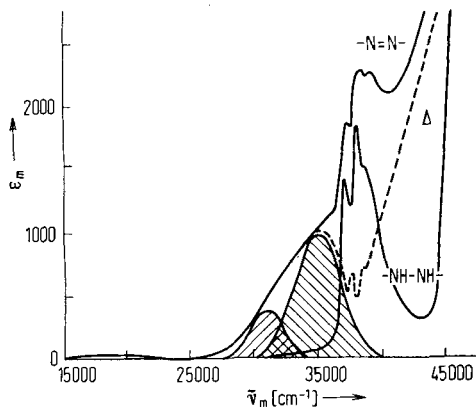
Im ultravioletten Spektralbereich steigt die Absorption der Azo-bisphosphorsäure-Derivate ohne deutlich abgesetzte Maxima an; bei Zuordnungen ist daher Vorsicht geboten. Offensichtlich zeigen die Phenylester (5c) und (5d) 1L_b -Banden der Benzolkerne, was außer der Feinstruktur auch die gegenüber (5d) verdoppelte Extinktion von (5c) bestätigt. Fünffache molare Extinktion und fehlende Feinstruktur lassen jedoch für die Tetraphenyl-Verbindung (5a) eine analoge Zuordnung 1L_b bezweifeln. Einen ersten Hinweis auf die Lage der $\pi \rightarrow \pi^*$ -Bande des $P-N=N-P$ -Chromophors gibt schließlich das Maximum des phenylfreien Tetrakisdimethylamino-Derivats (5b). Unter den Versuchen, die $\pi \rightarrow \pi^*$ -Banden weiterer Azo-bisphosphorsäure-Derivate durch Analyse des langwelligen Kurvenanstiegs zu lokalisieren, führte die Subtraktion der Hydrazin-Absorptionen zu unerwartet schlichten Differenzkurven (Abb. 4).

Tabelle 2. Absorptionsmaxima und -intensitäten von Azo-bisphosphorsäure-Derivaten
 $\text{YX}-\text{N}=\text{N}-\text{XY}$ in Dioxan [63, 64].

	XY	$n \rightarrow \pi^*$			$\pi \rightarrow \pi^*$		
		ν_m [cm ⁻¹]	ϵ_m	f	ν_m [cm ⁻¹]	ϵ_m	f
(5a)	$\text{PO}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$	17 600	23	0,00026	(39 200)	(13 000)	— [a]
(5b)	$\text{PO}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_2$	17 800	13	0,00023	(34 900)	(3000)	(0,12)
(5c)	$\text{PO}(\text{OC}_6\text{H}_5)_2$	18 000	16	0,00026	(37 300)	(2300)	— [a]
					(38 500)		
					(39 200)		
(5d)	$\text{PO}(\text{OC}_6\text{H}_5)(\text{OK})$	18 600	13	0,00022	(37 300)	(1200)	— [a]
					(38 500)		
					(39 200)		
(5e)	$\text{PO}(\text{OK})_2$ [b]	18 800	11	0,00018	—	—	— [a]
(5f)	$\text{PS}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ [c, d]	18 600	—	—	—	—	— [a]
(5g)	$\text{PO}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$	19 650	38	0,00075	(39 000)	(10 000)	— [a]
	$\text{CO}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$						

[a] Wenig ausgeprägtes Maximum im kurzwelligen Anstieg. [b] In Wasser. [c] In Äthanol.
[d] Zersetzungstemperatur: -20°C .

Die der Differenzkurve einbeschreibbaren symmetrischen Gauss-Kurven besitzen für die einzelnen Substituenten Y etwa gleiche Bandenlagen ($\nu_m^{(1)} \approx 31\,000\text{cm}^{-1}$; $\nu_m^{(2)} \approx 35\,000\text{cm}^{-1}$), jedoch voneinander abweichende Extinktionen. Eine qualitative Modell-Betrachtung (Abschn. D.3.a) soll weitere Aufschlüsse zur $\pi \rightarrow \pi^*$ -Absorption der Phosphor-Azoverbindungen liefern.



[A426.4]

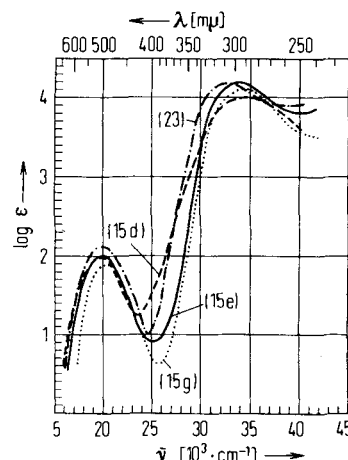
Abb. 4. Absorptions-Differenz Δ von Azo- und Hydrazo-bisphosphorsäurediphenylester. (Die unterbrochene Linie gibt die Differenzkurve an).

[63] Hier und im folgenden sind die Elektronenspektren, soweit Lösungsmittel nicht gesondert aufgeführt werden, in Dioxan aufgenommen. Bandenmaxima ν_m finden sich in cm^{-1} und molare Extinktionen ϵ_m in Liter/Mol-cm angegeben. Die Oszillatorstärken f näherten wir nach $f = 4,315 \cdot 10^{-9} \cdot \epsilon_m \cdot \Delta\nu_{1/2}$ über die Halbwertsbreiten $\Delta\nu_{1/2}$ an. [49]. Letztere stammen bei kurzwellig ungenügend abgesetzten $\pi \rightarrow \pi^*$ -Banden aus deren doppelter langwelliger Hälfte. Die vom Nachbarbanden-Untergrund unzureichend abgesetzten $n \rightarrow \pi^*$ -Kurvengäste haben wir dagegen jeweils nach den Formeln für symmetrische oder unsymmetrische Gauss-Kurven [65] berechnet. Dazu wurden Maximum ν_m , Verteilungsparameter h und maximale molare Extinktion ϵ_m aus drei Punkten des langwelligen ungestörten Anstiegs ermittelt. Die Übereinstimmung von experimentellen und berechneten Kurvenanteilen bestätigt für Phosphor-Azoverbindungen unsymmetrische, für alle anderen Verbindungsklassen symmetrische $n \rightarrow \pi^*$ -Banden (Abschn. C.3).

[64] Die Fehlergrenzen der angegebenen Spektrenwerte veranschlagen wir im allgemeinen auf $\pm 100\text{cm}^{-1}$ in der Bandenlage sowie $\pm 10\%$ in den molaren Extinktionen (vgl. [67]) und argumentieren bei den zahlreichen, schlecht abschätzbaren Fehlerquellen (Apparatekonstanten, Küvettenfehler, Lösungsmittelfeffekte, Wäge-, Verdünnungs- und Ablese-ungenauigkeiten usw.) wie folgt: Die vermessenen Azoverbindungen zeigen kaum Solvatochromie (Abschn. C.2.9). Sie sind zudem mit wenigen Ausnahmen in Dioxan vermessen. Ihre Lösungen folgen in allen untersuchten Fällen dem Lambert-Beerschen Gesetz. Befriedigend übereinstimmende Werte für Kalium- und Silber-phenyl-

b) Phenylazo-phosphorsäure-Derivate

In den Elektronenspektren der Phenylazo-phosphorsäure-Derivate (Abb. 5 und Tab. 3) lassen sich drei Banden unterscheiden: Die intensitätsschwache Absorption im sichtbaren Spektralbereich wird durch eine zwar geringe, doch eindeutig negative Solvatochromie als $n \rightarrow \pi^*$ -Anregung identifiziert (vgl. Abschn. C.2.g). Den Maxima zwischen 32000 und



[A426.5]

Abb. 5. Elektronenspektren repräsentativer Phenylazo-phosphorsäure-Derivate $\text{H}_5\text{C}_6-\text{N}=\text{N}-\text{PZY}_2$ (vgl. Tabelle 3).

Tabelle 3. Absorptionsmaxima und -intensitäten von Phenylazo-phosphorsäure-Derivaten $\text{H}_5\text{C}_6-\text{N}=\text{N}-\text{XY}$ (in Dioxan) [63, 64].

	XY	$n \rightarrow \pi^*$			$\pi \rightarrow \pi^*$		
		ν_m [cm ⁻¹]	ϵ_m	f	ν_m [cm ⁻¹]	ϵ_m	f
(15c)	$\text{PO}(\text{R})_2$ [a]	(19 500)	(77)	—	(35 000)	(11 500)	—
(15d)	$\text{PO}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_2$	19 800	93	0,0016	34 700	9600	0,31
(15e)	$\text{PO}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$	19 950	100	0,0017	33 800	13 800	0,33
(15f)	$\text{PO}(\text{OC}_6\text{H}_5)_2$	20 300	94	0,0016	33 400	13 400	0,31
(15g)	$\text{PO}(\text{OR})_2$	20 500	73	0,0012	34 100	12 000	0,27
(15h)	$\text{PO}(\text{OK})_2$ [b]	20 700	(65)	(0,0011)	35 000	(11 300)	(0,19)
(22)	$\text{PS}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$	20 300	145	0,0026	34 000	13 600	0,37
(23)	$\text{PNTs}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$	19 950	129	0,0022	32 900	14 400	0,36

[a] Unbeständig.

[b] Spektrum der äthanolischen Verseifungslösung mit ca. 75-proz. Umsatz.

azo-sulfat (Abschn. C.2.f) sowie für solvatochromie-unempfindliche Azoverbindungen in verschiedenen Lösungsmitteln (Abschn. C.2.9) bestätigen die angenommenen Fehlergrenzen.

[65] C. Sandorfy: Die Elektronenspektren in der Theoretischen Chemie, übers. von H. v. Hirschhausen. Verlag Chemie, Weinheim 1961, S. 32.

35000 cm⁻¹ ($f \approx 0,3$) werden $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergänge zugeordnet. Oberhalb 40000 cm⁻¹ erscheint eine weitere substanzspezifische Bande, auf deren Diskussion wegen der beginnenden Eigenabsorption des Lösungsmittels Dioxan verzichtet wird. Hinzuweisen ist abermals auf die Unsymmetrie der langwellig steiler abfallenden $n \rightarrow \pi^*$ -Banden, die sich in Anbetracht der geringen Extinktionen bei 25000 cm⁻¹ nicht auf einen durch Nachbarbanden bedingten Untergrund zurückführen lassen.

c) Azo-dicarbonsäure-Derivate

In Abbildung 6 und Tabelle 4 sind die Elektronenspektren bekannter und unbekannter Azo-dicarbonsäure-Derivate zusammengestellt: Die $n \rightarrow \pi^*$ -Übergänge fügen sich gut in die bei Azo-bisphosphorsäure-Derivaten (Abschn. C.2.a) beobachteten Regelmäßigkeiten ein. So blieben Maxima und Extinktionen der unsymmetrischen Verbindungen (16g) und (16h) wiederum zwischen denen der symmetrischen Verbindungen (16a) und (16f) sowie (16c) und (16f). Die $n \rightarrow \pi^*$ -Oszillatorstärken der Azo-dicarbonsäure-Derivate betragen etwa das Dreifache der Phosphor-Analoga; die Banden sind hier symmetrisch. Auffällig ist die mit 21300 cm⁻¹ unerwartet langwellige $n \rightarrow \pi^*$ -Bande des Dibenzoyl-diazens (16a), doch weist der $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergang auf ein energetisch günstiges π -System mit einbezogenen Phenylkernen hin. Gleiches gilt für den Benzoyl-azo-carbonsäureäthylester (16g), der im $\pi \rightarrow \pi^*$ -Bereich die achtfache Extinktion des Azo-dicarbonsäure-di-phenylesters (16e) aufweist.

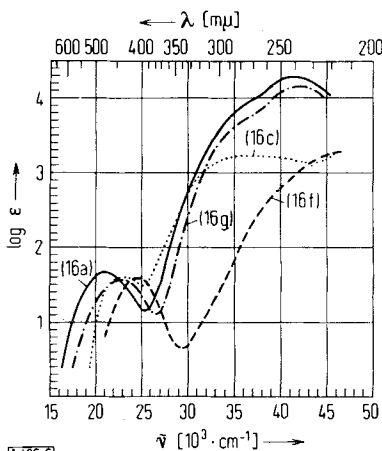


Abb. 6. Elektronenspektren repräsentativer Azo-dicarbonsäure-Derivate YOC-N=N-COY (vgl. Tabelle 4).

Tabelle 4. Absorptionsmaxima und -intensitäten von Azo-dicarbonsäure-Derivaten YX-N=N-XY (in Dioxan) [63,64].

	XY	$n \rightarrow \pi^*$			$\pi \rightarrow \pi^*$		
		ν_m [cm ⁻¹]	ϵ_m	f	ν_m [cm ⁻¹]	ϵ_m	f
(16a)	CO(C ₆ H ₅)	21300	42	0,00098	41500	19900	0,62 [a]
(16b)	CO(CH ₃) [b]	(22100)	(30)	(0,0005)	(> 42000)	—	—
(16c)	CO[N(CH ₃) ₂]	23050	39	0,00076	(38000)	(1600)	—
					34100	2400	0,08 [c]
(16d)	CO-Piperidino	23050	44	0,00084	(37000)	(1500)	—
					33700	2400	0,08 [c]
(16e)	CO(OC ₆ H ₅)	24500	40	0,00096	(40000)	(2000)	—
					36700	3650	0,05 [c]
(16f)	CO(OC ₂ H ₅)	24700	39	0,00071	(47600)	(2200)	— [d]
(16g)	CO(C ₆ H ₅) CO(OC ₂ H ₅)	23000	36	0,00083	41900	13700	0,43 [a]
(16h)	CO(OC ₂ H ₅) CO[N(C ₂ H ₅) ₂]	(23400)	(43)	(0,00082) [e]	(35000)	(1000)	—
					34500	1200	0,05 [c]
(16i)	CO(OK) [f]	25000	25	0,00047	—	—	— [g]

[a] Zusätzlicher Wendepunkt bei 35000 cm⁻¹. [b] Unbeständig. [c] In Methanol.
[d] Beginnende Eigenabsorption des Dioxans. [e] Wendepunktskurve, Maximum nach [63] berechnet.
[f] In 1 N KOH. [g] Bis 41000 cm⁻¹ kein weiteres Maximum [56].

Allgemein zeigen Azo-dicarbonsäure-Derivate im ultravioletten Spektralbereich ein eigenartiges Verhalten: In Dioxan treten lediglich Wendepunkte auf, während in Methanol — bathochrom verschoben — ein Maximum erscheint. Untersuchungen, ob hier UV-induzierte trans-cis-Isomerisierungen [66] vorliegen, wurden begonnen.

d) Phenylazo-carbonsäure-Derivate

Die Elektronenspektren der Phenylazo-carbonsäure-Derivate (Abb. 7 und Tab. 5) zeigen drei Absorptionsmaxima: eine $n \rightarrow \pi^*$ -Bande im schmalen „Zweitsubstituenten(Y)“-Bereich

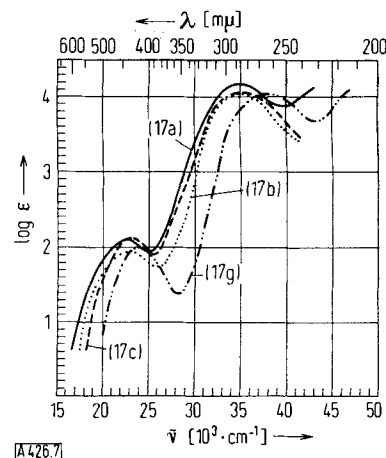


Abb. 7. Elektronenspektren ausgewählter Phenylazo-carbonsäure-Derivate H₅C₆-N=N-COY (vgl. Tabelle 5).

22500 bis 24000 cm⁻¹, eine $\pi \rightarrow \pi^*$ -Bande zwischen 34000 und 38000 cm⁻¹ und eine weitere, wegen beginnender Dioxan-Absorption nicht vermessene Bande oberhalb 42000 cm⁻¹. Ein Vergleich mit den Spektren der Phenylazo-phosphorsäure-Derivate (Abschn. C.2.b) ergibt etwa die gleichen Oszillatorstärken. Unterschiede zeigen sich in der bei Phenylazo-carbonsäure-Derivaten symmetrischen $n \rightarrow \pi^*$ -Bandenform. Dabei läßt sich die Symmetrie der nur als Schultern ausgeprägten „Azo-Vorbanden“ durch den Vergleich berechneter symmetrischer und unsymmetrischer Gauss-Kurven nachweisen [63].

[66] E. Koerner von Gustorf u. B. Kim, Vortrag auf der Chemiedozenten-Tagung, Freiburg 1964; Angew. Chem. 76, 592 (1964).

Tabelle 5. Absorptionsmaxima und -intensitäten von Phenylazo-carbonsäure-Derivaten $H_5C_6-N=N-XY$ (in Dioxan) [63, 64].

	XY	$n \rightarrow \pi^*$			$\pi \rightarrow \pi^*$		
		$\nu_m [cm^{-1}]$	ϵ_m	f	$\nu_m [cm^{-1}]$	ϵ_m	f
(17a)	$CO(C_6H_5)$	22 550	121	0,0026	34 700	13 400	0,32
(17b)	$CO(CH_3)$	22 800	88	0,0021	34 850	10 800	0,26
(17c)	$CO[N(CH_3)_2]$	23 100	129	0,0025	35 250	10 700	0,31
(17d)	$CO(NH_2)$	23 500	124	0,0027	35 550	10 200	0,28
(17e)	$CO(OC_6H_5)$	23 700	133	0,0028	34 350	12 400	0,31
(17f)	$CO(OCH_3)$	23 800	131	0,0025	34 850	10 000	0,25
(17g)	$CO(OK) [a]$	23 900	98	0,0018	37 700	10 600	0,29

[a] In Äthanol.

e) Phenylazo-schwefelsäure-Derivate

In den Elektronenspektren der Phenylazo-schwefelsäure-Derivate (Abb. 8 und Tab. 6) sind wie bei den Phenylazo-carbonsäure-Derivaten drei Maxima zu erkennen. Die $n \rightarrow \pi^*$ -Absorptionskurven verlaufen symmetrisch. Das Spektrum des öligen, wegen seiner Zersetzlichkeit nicht zu reinigenden Methylesters (18c) bleibt unzuverlässig.

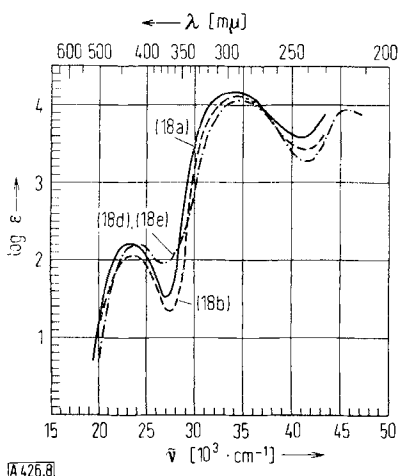


Abb. 8. Elektronenspektren repräsentativer Phenylazo-schwefelsäure-Derivate $H_5C_6-N=N-SO_2Y$ (vgl. Tabelle 6).

Tabelle 6. Absorptionsmaxima und -intensitäten von Phenylazo-schwefelsäure-Derivaten $H_5C_6-N=N-XY$ [63, 64].

	XY	$n \rightarrow \pi^*$			$\pi \rightarrow \pi^*$		
		$\nu_m [cm^{-1}]$	ϵ_m	f	$\nu_m [cm^{-1}]$	ϵ_m	f
(18a)	$SO_2(C_6H_5)$	23 400	159	0,0035	33 900	14 000	0,36
(18b)	$SO_2(CH_3)$	23 500	116	0,0021	34 250	13 200	0,35
(18c)	$SO_2(OCH_3) [a]$	(24 100)	(117)	—	—	—	—
(18d)	$SO_2(OK) [b]$	24 200	154	0,0028	34 750	11 200	0,26
(18e)	$SO_2(OAg) [b]$	24 250	169	0,0030	34 750	10 200	0,26

[a] Oberhalb 0 °C unbeständig. [b] In Wasser.

Die übereinstimmenden Spektren der beständigen Kalium-(18d) und Silber-phenylazo-sulfate (18e), die beide das gleiche absorbierende Anion enthalten, sprechen — gleiche Kationeneinflüsse vorausgesetzt — für befriedigende Reproduzierbarkeit der Messungen [64].

f) Weitere Phenylazo-Verbindungen

In den Elektronenspektren von Phenyl-thiophenyl-diazen (19a), 1-Phenyl-3.3-dimethyltriazen (19b) und Methoxy-p-nitrophenyl-diazen (39) (Abb. 9 und Tab. 7) werden vermutlich die kurzweilig verschobenen $n \rightarrow \pi^*$ -Banden von den intensitätsstarken $\pi \rightarrow \pi^*$ -Absorptionen überdeckt, so daß die gelbe Farbe von der im Sichtbaren auslaufenden $\pi \rightarrow \pi^*$ -Bande herrührt.

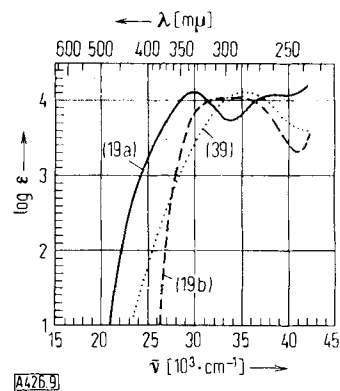


Abb. 9. Elektronenspektren von Phenyl-thiophenyl-diazen, 1-Phenyl-3.3-dimethyltriazen und Methoxy-p-nitrophenyl-diazen (vgl. Tabelle 7).

Auch die farblosen Tetraalkyl-tetrazene (vgl. Tab. 1) besitzen keine intensitätsschwache Vorbande; das $n \rightarrow \pi^*$ -Maximum muß bei trans-ständigen Dialkylamino-Gruppen (C_{2h}) daher $> 32 000 cm^{-1}$ liegen.

Tabelle 7. Absorptionsmaxima und -intensitäten weiterer Phenylazo-Verbindungen $H_5C_6-N=N-XY$ und $O_2N-C_6H_4-N=N-XY$ [63, 64].

	XY	$\pi \rightarrow \pi^*$		
		$\nu_m [cm^{-1}]$	ϵ_m	f
(19a)	$S(C_6H_5)$	29 950	12 300	0,31
(19b)	$N(CH_3)_2$	(34 300)	(10 200)	—
(39)	$O(CH_3)$	25 500	13 200	0,37

g) Solvatochromie-Effekte

Die Solvatochromie-Effekte auf $n \rightarrow \pi^*$ - und $\pi \rightarrow \pi^*$ -Banden der Azo-Verbindungen $YX-N=N-XY$ bleiben gering [25]; nennenswerte Verschiebungen finden sich nur bei größeren Differenzen der Z-Werte der Lösungsmittel [67, 68] sowie bei unsymmetrischen Azoverbindungen. So wird die $n \rightarrow \pi^*$ -Bande von Phenylazo-phosphorsäure-bis-dimethylamid erwartungsgemäß hypsochrom (vgl. Abschn. C. 1) verschoben;

die $n \rightarrow \pi^*$ -Anregungsenergie ist in Wasser gegenüber Cyclohexan um 2,1 kcal/Mol erhöht. Gleichzeitig wandert der $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergang $2000 cm^{-1}$ bathochrom, entsprechend einer um 5,7 kcal/Mol erniedrigten $\pi \rightarrow \pi^*$ -Anregungsenergie. Die für Konjugationseffekte geforderte Konstanz der molaren Extinktionen [69] ist mit Ausnahme des $n \rightarrow \pi^*$ -Wertes in

[67] K. Dimroth, C. Reichardt, T. Siepmann u. F. Bohlmann, Liebigs Ann. Chem. 661, 1 (1963). Vgl. auch die umfangreichen Untersuchungen zur Solvatochromie an substituierten Azobenzolen [K. Dimroth, S.-B. Ges. Beförd. ges. Naturwiss. Marburg 76, 3 (1953); Chem. Zbl. 1954, 9481], deren $\pi \rightarrow \pi^*$ -Banden im Gegensatz zu denen des Azobenzols [25, 57, 59] beträchtlichen Lösungsmiteleinflüssen unterliegen.

[68] E. M. Kosower, J. Amer. chem. Soc. 80, 3253 (1958).

[69] G. Scheibe, H. Dörfling u. J. Assmann, Liebigs Ann. Chem. 544, 240 (1940).

Tabelle 8. Solvatochromie ausgewählter Azoverbindungen $YX-N=N-XY$. Die Lösungsmittel sind nach steigenden ($n \rightarrow \pi^*$) oder fallenden ($\pi \rightarrow \pi^*$) Z-Werten geordnet [64].

	Lösungsmittel	$(\text{H}_5\text{C}_6)_2\text{OP-N=N-PO}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$		$\text{H}_5\text{C}_6\text{-N=N-PO}(\text{NR}_2)_2$		ROOC-N=N-COOR		$\text{H}_5\text{C}_6\text{-N=N-COOR}$		$\text{H}_5\text{C}_6\text{-N=N-SO}_2\text{R}$	
		$\nu_m [\text{cm}^{-1}]$	ϵ_m	$\nu_m [\text{cm}^{-1}]$	ϵ_m	$\nu_m [\text{cm}^{-1}]$	ϵ_m	$\nu_m [\text{cm}^{-1}]$	ϵ_m	$\nu_m [\text{cm}^{-1}]$	ϵ_m
$n \rightarrow \pi^*$ -Banden	Cyclohexan	—	— [a]	19 700	78	24 800	39	23 900	156	23 500	116
	Benzol	17 700	24	19 800	90	24 800	45	23 900	140	23 500	126
	Dioxan	17 700	21	19 800	93	24 700	47	23 900	146	23 500	116
	Chloroform	17 950	24	19 850	96	24 650	38	23 800	140	23 700	135
	Äthanol	17 900	24	19 900	95	14 900	36	23 900	142	23 750	133
	Wasser	—	— [a]	20 500	120	—	— [c]	—	— [c]	—	— [a]
$\pi \rightarrow \pi^*$ -Banden	Wasser	—	— [a]	33 200	10 000	—	— [c]	—	— [c]	—	— [a]
	Äthanol	39 500	14 400	34 250	10 600	—	— [d]	34 700	10 800	34 100	12 300
	Chloroform	39 400	13 000	34 250	10 400	—	— [d]	34 250	10 300	33 700	13 300
	Dioxan	39 400	12 300	34 700	9 400	—	— [d]	34 850	8 800	34 250	13 200
	Benzol	—	— [b]	34 500	11 300	—	— [d]	34 800	10 200	33 900	11 950
	Cyclohexan	—	— [a]	35 200	12 200	—	— [d]	35 400	10 200	34 700	12 100

[a] Unlöslich. [b] Eigenabsorption des Lösungsmittels. [c] Zersetzung durch das Lösungsmittel. [d] Keine Absorption bis 42500 cm^{-1} .

Wasser innerhalb der Fehlergrenze erfüllt (Tab. 8). Aus den geringen Solvatochromie-Effekten darf mit Vorsicht auf geringe Polaritätsunterschiede zwischen Grund- und Anregungszustand von Azoverbindungen $YX-N=N-XY$ geschlossen werden (vgl. Abschn. D.2.a).

3. Diskussion der Azo-Elektronenspektren

Ausgangspunkt unserer Untersuchungen war die unerwartet langwellige Absorption (Violett) der Azo-bisphosphorsäure-Derivate. Durch das in einem Plattendigramm (Abb. 10) zusammengestellte spektroskopische Vergleichsmaterial sollten sich Zusammenhänge zwischen Farbe und Konstitution bei Azoverbindungen zu erkennen geben. In den untersuchten Azo-Verbindungen $YX-N=N-XY$ beeinflussen Substituenten XY Bandenlagen, Intensitäten und Bandenformen wie folgt:

Die $n \rightarrow \pi^*$ -Maxima wandern mit sinkender Elektronegativität (EN) der „Erstsubstituenten“ X [$EN_{\text{C}(2,5)} \approx EN_{\text{S}(2,5)} > EN_{\text{P}(2,1)}$] bathochrom. Dabei erniedrigen sich die Anregungsenergien der $n \rightarrow \pi^*$ -Banden im Bereich von 25000 bis 17600 cm^{-1} (Abb. 10) um 21 kcal/Mol; über den gesamten Bereich der Substituenten XY beträgt die Differenz $\Delta E_{n \rightarrow \pi^*}$ etwa 65 kcal/Mol (vgl. Tab. 1). Substituenten Y verursachen demgegenüber nur geringere bathochrome Verschiebungen ($\Delta E_{n \rightarrow \pi^*} \approx 3$ bis 10 kcal/Mol) in der Reihenfolge $\text{C}_6\text{H}_5 \approx \text{R} \approx \text{NR}_2 > \text{OR} > \text{O}^\ominus$ [70]. In erster Näherung trägt damit jede Substituentengruppe XY ein Inkrement zur $n \rightarrow \pi^*$ -Absorption bei; so finden sich die $n \rightarrow \pi^*$ -Maxima ungleich substituierter Azoverbindungen $\text{A}-\text{N}=\text{N}-\text{B}$ stets zwischen denen der gleich substituierten Verbindungen $\text{A}-\text{N}=\text{N}-\text{A}$ und $\text{B}-\text{N}=\text{N}-\text{B}$ (Tab. 9).

Tabelle 9. $n \rightarrow \pi^*$ -Absorptionsmaxima und Oszillatorstärken symmetrisch und unsymmetrisch substituierter Azoverbindungen.

A	B	A-N=N-A		A-N=N-B		B-N=N-B	
		ν_m [cm ⁻¹]	$\times 10^4$	ν_m [cm ⁻¹]	$\times 10^4$	ν_m [cm ⁻¹]	$\times 10^4$
PO(C ₆ H ₅) ₂	C ₆ H ₅	17700	3,5	19950	17	22600	100
PO(C ₆ H ₅) ₂	COC ₆ H ₅	17700	3,5	19650	7,5	21350	9,4
PO(OC ₆ H ₅) ₂	PO(OK) ₂	18000	2,6	18600	2,2	18800	1,8
PS(C ₆ H ₅) ₂	C ₆ H ₅	(18600)	(7) [a]	20300	26	22600	100
CO(C ₆ H ₅)	COOR	21350	9,4	23000	8,3	24700	7,1
C ₆ H ₅	COOR	22600	100	23800	25	24700	7,1

[a] Zersetzung bei -20°C .

Die $n \rightarrow \pi^*$ -Intensitäten folgen ebenfalls einer A-B-Regel (Tab. 9). Die größten Oszillatorstärken besitzen hier trans-Azobenzole ($\bar{f} = 135 \cdot 10^{-4}$ [57]), es folgen Phenyl-Azoverbindungen ($\bar{f} = 20 \cdot 10^{-4}$) und schließlich Azodicarbonsäure- und Azo-bisphosphorsäure-Derivate ($\bar{f} = 5 \cdot 10^{-4}$). Unter den Substituenten Y zeigen C_6H_5 meist höchste und O^\ominus oft niedrigste Extinktionen.

Die $n \rightarrow \pi^*$ -Banden sind bei Azo-carbonsäure- und Azoschwefelsäure-Derivaten symmetrisch, bei Phosphor-Azoverbindungen dagegen unsymmetrisch. Nach dem Franck-Condon-Prinzip [71, 72] sollten nun bei kleiner

[70] Bei Berücksichtigung negativer Solvatochromie (Abschn. 3.27) für die in Wasser vermessenen Anionen ($Y = O^{\ominus}$) könnte die Reihenfolge $O^{\ominus} > OR$ lauten.

[71] Die Diskussion der Bandenformen folgt einer Anregung von Herrn Priv.-Doz. Dr. F. Dörr, München.

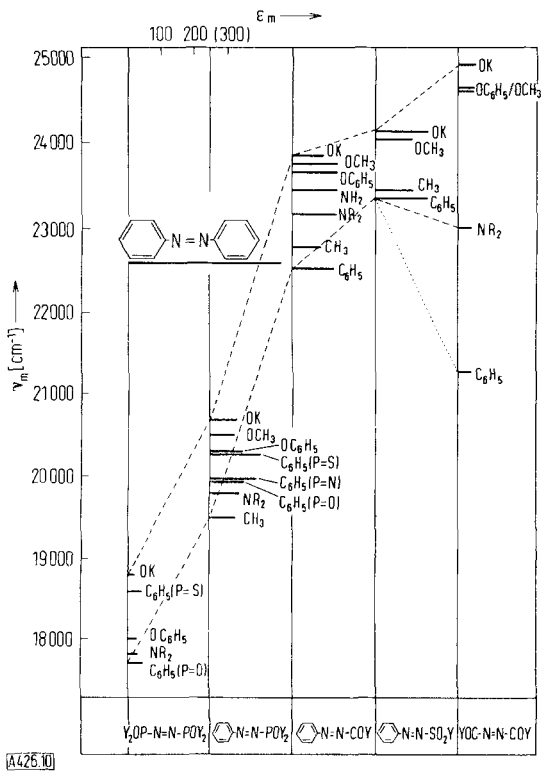


Abb. 10. Platt-Diagramm der $n \rightarrow \pi^*$ -Maxima von Azoverbindungen $YX-N=N-XY$ und $H_5C_6-N=N-XY$.

Differenz der Atomabstände $\Delta r = r_1 - r_0$ von Grund- und erstem Anregungszustand die Übergänge nahe dem 0,0-Übergang energetisch begünstigt sein und durch ihre Häufigkeit einen langwellig steileren Abfall der Absorptionsbande bewirken (Abb. 11). Damit wäre aus den Spektren der Schluß erlaubt, daß bei Anregungen in den π^* -Zustand des $P=N=N=P$ -Systems die NN-Bindung nicht nennenswert geweitet wird. Zu dem erforderlichen Konjugationsausgleich im Grundzustand der Phosphor-Azoverbindungen könnten symmetrieeignete leere Phosphor-d-Orbitale beitragen (siehe Abschn. D.3.b).

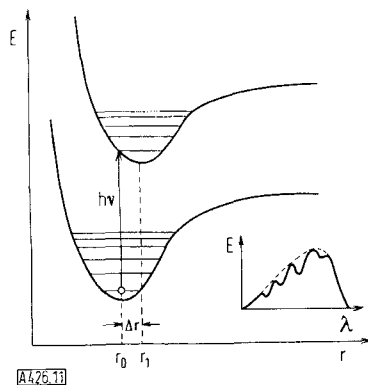


Abb. 11. Zur Diskussion der $n \rightarrow \pi^*$ -Bandenform mit Hilfe des Franck-Condon-Prinzips.

Bei den $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergängen von Azoverbindungen steigen die Anregungsenergien und fallen die Oszillatorstärken von Azobenzol ($\nu_m = 31000 \text{ cm}^{-1}$, $f = 0,6$) über Phenylazo-Verbindungen ($\nu_m = 33000$ bis 35000 cm^{-1} , $f \approx 0,3$) zu Azo-bisphosphorsäure- und Azo-dicarbonsäure-Derivaten ($\nu_m > 35000 \text{ cm}^{-1}$, $f = 0,05$). Dabei beweist der schmale Spektralbereich, in dem Phenylazo-Verbindungen mit so unterschiedlichen Substituenten XY wie OR, NR_2 , COY, SO_2Y und POY_2 absorbieren, den bestimmenden Einfluß des Phenylazo-Chromophors.

Über Untersuchungen, die bei den $n \rightarrow \pi^*$ -Absorptionen gefundenen Substituenteneinflüsse an weiteren physikalischen Eigenschaften von Azoverbindungen – P=O- und C=O-Valenzschwingungsfrequenzen [19,25,26] sowie ^{14}N - und ^{31}P -Kernresonanzsignalen [73] – zu bestätigen, soll später berichtet werden.

D. Modell-Betrachtungen

Aus der Diskussion der Azo-Absorption im sichtbaren und ultravioletten Spektralbereich folgt als wesentliches Ergebnis, daß die $n \rightarrow \pi^*$ -Übergänge in Lage und Intensität mit substituenten-spezifischen Inkrementen zu beschreiben sind. Offen bleibt dagegen der komplexe Wirkungsmechanismus der Substituenten XY auf die Anregung der N=N-Gruppe. In qualitativen LCAO-MO-Modellen seien daher als mögliche Substituenteneinflüsse die induktive Verschiebung des n-Terms relativ

zum π^* -Niveau, die Veränderung des π -Systems bei konstantem n-Term sowie die Wechselwirkung symmetrieeigneter leerer d-Orbitale mit Azo-Molekülorbitalen betrachtet.

1. Induktive Substituenteneinflüsse auf den n-Term

Der n-Term (Abb. 2) des zum π -System orthogonalen freien Elektronenpaares an den Azo-Stickstoffen wird von der einfachen LCAO-MO-Theorie numerisch nicht erfaßt und daher in einer offensichtlich unzureichenden Näherung meist als konstant angesehen [53, 57–59]. Allgemein finden sich n-Niveaus und darauf wirkende induktive Effekte bislang nur bei kleinen Molekülen [46] und durch empirische Parameter berücksichtigt. So verwenden Nagakura [74], Jansen [75] und Sandström [76] als n-Niveaus der freien Elektronenpaare die mit ω -Iterationen „self-consistent“ gemachten Coulomb-Integrale der betreffenden Heteroatome (vgl. Abschn. D.2). Im folgenden wird versucht, die induktiven Substituenteneffekte auf den n-Term energetisch abzuschätzen. Für die Energie des freien Elektronenpaares am ungeladenen Stickstoffatom gelte der vereinfachte Ansatz (d)

$$E_n^0 = A_n (Z_{\text{eff},n}^0)^2 \quad (d)$$

mit einer Konstanten A_n und der auf die Hauptquantenzahl n bezogenen effektiven Kernladungszahl Z_{eff} nach Slater [77]. Nach Einschalten des induktiven Substituenteneffekts erhalte das freie Elektronenpaar die durch die Stickstoff-Partialladung veränderte Energie

$$E_n' = A_n (Z_{\text{eff},n}')^2 = A_n (Z_{\text{eff},n}^0 + \sigma \cdot \Delta Q)^2 \quad (e)$$

Bei Elektronenwechselwirkung innerhalb gleicher Schalen beträgt die Abschirmungskonstante $\sigma = 0,35$ [77]; ΔQ erfaßt die induktiv geänderte Elektronendichte am Stickstoffatom. Die Größen der Gleichung (e) lassen sich abschätzen: Die auf ein Elektron wirkende effektive Kernladung $Z_{\text{eff},n}^0$ des ungeladenen Stickstoffatoms [78] und die Ionisierungsenergie des Stickstoffs liefern die Konstante A_n [79]; die Beziehung zwischen Ionencharakter einer Bindung und Elektronegativitätsdifferenz der beiden Bindungspartner nach Pauling erlaubt eine Aussage über die Elektronendichteänderung ΔQ [80].

[74] S. Nagakura, Bull. chem. Soc. Japan 25, 164 (1952).

[75] M. J. Jansen, Recueil Trav. chim. Pays-Bas 79, 1066 (1960).

[76] J. Sandström, Acta chem. scand. 16, 1616 (1962); 17, 678, 731, 937, 1380 (1963).

[77] J. C. Slater, Physic. Rev. 36, 57 (1930).

[78] Nach Slater [77] gilt: $Z_{\text{eff},n}^0 = (Z - \sigma)/n = 1,95$ Elektronenladungen, wobei die Stickstoff-Kernladung $Z = 7$ Elektronenladungen und die Hauptquantenzahl $n_L = 2$ ist. Die Abschirmungskonstante σ setzt sich aus den Beträgen 2,0,85 für die K-Schale und 4,0,35 für die L-Schale zusammen.

[79] Die Ionisierungsenergie des Stickstoffs E_N^I beträgt 14,54 eV (vgl. R. W. Kiser: Tables of Ionization Potentials, United States Atomic Energy Commission, TID-6142). Mit $E_n^0 = E_N^I$ folgt aus Gleichung (d): $A_n = E_N^I / (Z_{\text{eff},n}^0)^2 = 3,83 \text{ eV}$.

[80] Der Ionencharakter IC einer Bindung läßt sich aus der Elektronegativitätsdifferenz ΔEN der Bindungspartner nach $IC = 1 - \exp[-0,25 (\Delta EN)^2]$ abschätzen (L. Pauling: Die Natur der Chemischen Bindung, übers. von H. Noller, Verlag Chemie, Weinheim 1962, S. 94). Zwischen Stickstoff und möglichen Azo-Substituenten ($EN_F \approx 4,0$; $EN_N \approx 3,0$; $EN_P \approx 2,1$) bewirkt die Elektronegativitätsdifferenz $\Delta EN \approx \pm 1$ somit eine Änderung der Elektronendichte am Stickstoff $\Delta Q \approx IC \approx \pm 0,22$. – Nach der von N. B. Hannay und C. P. Smith, J. Amer. chem. Soc. 68, 171 (1946), gegebenen Formel $IC \approx 16 \Delta EN + 3,5 (\Delta EN)^2$ resultiert ein um 10% kleinerer Ionencharakter $IC \approx 19,5\%$.

[72] Vgl. H. A. Staab: Einführung in die Theoretische Organische Chemie, Verlag Chemie, Weinheim 1960, S. 302; H. H. Jaffé u. M. Orchin: Theory and Applications of Ultraviolet Spectroscopy, Wiley, New York 1962, S. 134.

[73] Die ^{14}N - und ^{31}P -Kernresonanzspektren vermaß 1962 freundlicherweise Herr Dr. G. Englert, Freiburg.

Einsetzen der so erhaltenen Werte in Gleichung (e) ergibt, daß sich die Energie E_n^0 des Azo-n-Terms durch induktive Effekte der Substituenten XY um etwa ± 25 kcal ändern kann.

Unter dem Vorbehalt der in vorstehende Abschätzung eingehenden Annahmen reichen somit die induktiven Substituenteneffekte auf den n-Term von Azoverbindungen – bezogen auf einen Tetrazen-Standard mit dem $n \rightarrow \pi^*$ -Maximum $\nu_m \equiv 36000 \text{ cm}^{-1}$ und einer Elektronenegativitätsdifferenz $\Delta E_{N-N} \equiv 0$ – von 27000 cm^{-1} ($\Delta E_{N-P} = +0,9$) bis 45000 cm^{-1} ($\Delta E_{N-F} = -1,0$). Ein solches Ergebnis stimmt mit der spektroskopischen Erfahrung (vgl. Tab. 1) überein.

2. $n \rightarrow \pi^*$ - und $\pi \rightarrow \pi^*$ -Anregungen im LCAO-MO-Schema

a) Substituenteneinflüsse auf π - und π^* -Niveaus

Durch die Überlappung coplanarer p_z -Atomorbitale von Azo-Stickstoffen und Substituenten XY entsteht ein Konjugationssystem, das im LCAO-MO-Schema durch mit je zwei Elektronen besetzte bindende (π) und unbesetzte antibindende (π^*) Molekülorbitale beschrieben wird (Abb. 2). Die Terme dieser Molekülorbitale werden bei Elektronegativitätsunterschieden zwischen Azo-Gruppe und Substituenten XY analog verschoben wie der n-Term (Abschn. D.1): $-I$ -Effekte [81] senken und $+I$ -Effekte heben in den vorliegenden quasi-alternierenden Systemen sowohl π - als auch π^* -Niveaus. Bei der $\pi \rightarrow \pi^*$ -Anregung sollten geringe Ladungsdichteänderungen an den Azo-Stickstoffen (vgl. Abschn. C.2.g) die Energiedifferenz $\Delta E_{\pi \rightarrow \pi^*} = \Delta E_{\pi^*} - \Delta E_{\pi}$ klein halten, und die $\pi \rightarrow \pi^*$ -Bande sollte daher im Gegensatz zum $n \rightarrow \pi^*$ -Übergang nur wenig verschoben sein (Abb. 12a).

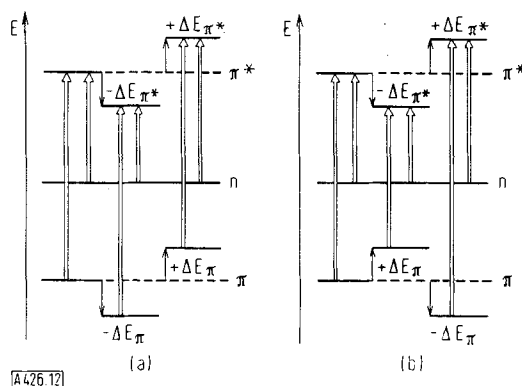


Abb. 12. Induktive (a) und konjugative (b) Substituenteneinflüsse auf π - und π^* -Niveaus von Azoverbindungen.

Konjugative Substituenten-Effekte können demgegenüber, da π - und π^* -Niveaus in quasi-alternierenden Systemen gegenläufig beeinflusst werden, den $\pi \rightarrow \pi^*$ -Abstand erheblich ändern (Abb. 12b): Eine steigende Zentrenzahl des π -Systems oder zunehmende Wechselwirkung zwischen den einzelnen Atomorbitalen verschiebt die $\pi \rightarrow \pi^*$ -Bande bathochrom.

[81] In Übereinstimmung mit H. A. Staab (Einführung in die Theoretische Organische Chemie. Verlag Chemie, Weinheim 1960, S. 559), wird als $-I$ -Effekt die elektronenabziehende Wirkung stärker elektronegativer Substituenten definiert.

Auf den n-Term wirken konjugative Substituenteneffekte wegen der Orthogonalität zum π -System nur als Störungen 2. Ordnung über eine veränderte effektive Kernladung an den Azo-Stickstoffen (Abschn. D.1).

b) Berechnung der Elektronenübergänge von Kohlenstoff-Azoverbindungen

Die qualitativ diskutierten Substituenten-Effekte auf π - und π^* -Niveaus (Abschn. D.2.a) lassen sich bereits im Einelektronen-Schema der einfachen Hückel-Theorie [82,83] mit zufriedenstellenden Zahlenwerten belegen. Hier mögen die Kohlenstoff-Azoverbindungen als Beispiele dienen, deren $N=N$ -Gruppe nicht von schlecht erfaßbaren Heteroatomen flankiert wird. In Anbetracht der zu erwartenden, bestenfalls halbquantitativen Ergebnisse haben wir auf eine Parameter-Justierung an spektroskopischen Daten verzichtet und statt dessen bewährte Literaturwerte verwendet [83–85]. Trotz dieser Einschränkung führt die Rechnung zu gut übereinstimmenden $\pi \rightarrow \pi^*$ -Anregungsenergien (Tab. 10).

Tabelle 10. Vergleich spektroskopischer und berechneter $\pi \rightarrow \pi^*$ -Anregungsenergien bei Kohlenstoff-Azoverbindungen [86].

A—N=N—B		$\pi \rightarrow \pi^*$ (gef.) $\nu_m [\text{cm}^{-1}]$	$\pi \rightarrow \pi^*$ (ber.)			
A	B		E [β]	$E_{\pi^*} [\beta]$	$\Delta E [\beta]$	$\nu_m [\text{cm}^{-1}]$
C_6H_5	C_6H_5	31 500	0,660	−0,277	0,937	31 500 [a]
C_6H_5	COC_6H_5	34 700	0,888	−0,158	1,046	35 200
COC_6H_5	COC_6H_5	(35 000) [b]	1,000	−0,017	1,017	34 200
COC_6H_5	COOR	(35 000) [b]	1,000	−0,038	1,038	34 900
C_6H_5	COOR	34 850	0,893	−0,188	1,081	36 400
C_6H_5	R	38 500 [87,88]	0,865	−0,359	1,224	41 100
COOR	COOR	(47 600) [c]	1,402	−0,061	1,463	49 200
COOR	R	(<45 000) [d]	1,440	−0,258	1,698	57 000
R	R	61 400 [53]	1,500	−0,500	2,000	67 000

[a] Wellenzahl-Standard mit $0,937 \beta \equiv 31 500 \text{ cm}^{-1}$.

[b] Im 35000 cm^{-1} -Bereich findet sich ein Wendepunkt (Abschn. C.2.c).

[c] Durch beginnende Lösungsmittel-Eigenabsorption langwellig verschoben.

[d] Nicht vermessen; bis 45000 cm^{-1} jedoch keine Absorption [89].

Bezogen auf Azobenzol als Standard decken sich die berechneten Wellenzahlen von Benzoyl-phenyl-diazan, Phenylazo-carbonsäureester und Azo-dicarbonsäureester innerhalb $\pm 1600 \text{ cm}^{-1}$ ($= \pm 0,2 \text{ eV}$) mit den spek-

[82] J. D. Roberts: Notes on Molecular Orbital Calculations. Benjamin Inc., New York 1961.

[83] A. Streitwieser jr.: Molecular Orbital Theory. Wiley and Sons, New York 1961. Hier findet sich zugleich eine ausführliche Zusammenstellung gebräuchlicher Heteroatom-Parameter.

[84] A. Zweig u. A. K. Hoffmann, J. Amer. chem. Soc. 85, 2736 (1963), justierten den hier übernommenen Parametersatz für das Azodicarbonat-Anion polarographisch und mit Elektronenspinresonanz-Daten.

[85] In den Berechnungen wurden nach $\alpha_x - \alpha_x + h_{\beta}\beta_0$ und $\beta_{xx} - k_{xx}\beta_0$ folgende Heteroatom-Parameter verwendet (in β -Einheiten): $h_N = 0,5$ und $k_{N=N} = k_{C=N} - k_{C=C} = 1$ [58,60,83,84], $h_O = 1,2$ und $k_{C=O} = 1,6$ [83,84], $h_O = 2,0$ und $k_{C-O} = 0,8$ [83,84]. Zur Niveau-Besetzung liefert jede Carbonsäure-Gruppe vier Elektronen.

[86] Die Rechnungen erledigte die IBM 7090 des Rechenzentrums München-Garching; das komplette HMO-Programm stammt von den Herren Dipl.-Phys. P. Straub und Dr. E. Weltin, Zürich. Für die spektroskopischen Daten vgl. Abschn. C.2.d sowie die dort angeführten Literaturzitate.

[87] R. O'Connor, J. org. Chemistry 26, 4375 (1961).

[88] A. Burawoy, J. chem. Soc. (London) 1937, 1865.

[89] M. C. Chaco u. N. Rabjohn, J. org. Chemistry 27, 2765 (1962), sowie persönliche Mitteilung.

troskopischen Werten. Bei Dibenzoyl-diazan, Benzoyl-azo- und Alkylazo-carbonsäureester ergeben sich nun Anhaltspunkte für die noch offene spektroskopische Zuordnung. Abweichungen zeigen lediglich Alkyl-Substituenten R, die in einfachen HMO-Rechnungen zweifellos unzureichend erfaßt werden. Von einer Berechnung zugehöriger $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergangsmomente Q und Oszillatorstärken f wurde abgesehen, da diese Größen bereits beim wohlkonjugierten und nur zwei Heteroatome enthaltenden Azobenzol ($f_{\text{gef.}} = 0,56$; $f_{\text{ber.}} = 1,70$ [58]) stark abweichen. Dagegen ergaben sich mit der ω -Technik [74–76, 83] nach Gleichung (f) ($\omega = 1,4$) bereits

$$\alpha_N = \alpha_0 + (1 - q_N)\omega\beta_0 \quad (f)$$

nach dem ersten Iterationsschritt brauchbare Werte der Coulombintegrale α_N als angenähertes Maß für die n-Terme der Azo-Stickstoffe (Tab. 11).

Tabelle 11. Vergleich spektroskopischer und berechneter $n \rightarrow \pi^*$ -Anregungsenergien bei Kohlenstoff-Azoverbindungen [85].

A—N=N—B		$n \rightarrow \pi^*$ (gef.)		$n \rightarrow \pi^*$ (ber.)		
A	B	ν_m [cm ⁻¹]	q_N [β]	α_N [β]	ΔE [β] [a]	ν_m [cm ⁻¹] [b]
COC ₆ H ₅	COC ₆ H ₅	21 300	0,963	0,551	0,568	19 100
COC ₆ H ₅	C ₆ H ₅	22 550	1,129 0,938 [c]	0,453	0,611	20 500
C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	22 600	1,072	0,399	0,676	22 700
COC ₆ H ₅	COOR	23 000	0,952 0,970 [c]	0,551	0,589	19 800
C ₆ H ₅	COOR	23 800	0,934 1,113 [c]	0,467	0,655	22 000
COOR	COOR	24 700	0,963	0,551	0,612	20 600
C ₆ H ₅	R	24 800	1,000 1,095 [c]	0,434	0,792	26 500
COOR	R	26 500	1,037 0,915 [c]	0,534	0,793	26 600
R	R	28 000	1,000	0,500	1,000	33 600

[a] E_{π^*} -Eigenwerte aus Tabelle 10.

[b] Bezogen auf den Wellenzahl-Standard 0,937 $\beta \equiv 31\,500$ cm⁻¹ (Tabelle 10).

[c] Der zweite q_N -Wert gilt für den Substituenten B; die α_N -Werte sind arithmetisch gemittelt.

Die abermals auf den Standard $\pi \rightarrow \pi^*$ -Azobenzol bezogenen $n \rightarrow \pi^*$ -Wellenzahlen geben die Reihenfolge der Kohlenstoff-Azoverbindungen mit

Dibenzoyl-diazan > Benzoyl-phenyl-diazan > Azobenzol > Phenylazo-alkan > Alkylazo-carbonester > Dialkyl-diazan

qualitativ richtig wieder. Der exakte Wert für Azobenzol ist wohl zufällig. Dagegen erfordern die zu niedrigen $n \rightarrow \pi^*$ -Anregungsenergien aller Verbindungen mit COO-Gruppen entweder weitere Iterationsschritte oder eine Parameter-Justierung, deren Ansatzpunkte aus den MO-Moleküldiagrammen von Phenylazo-carbonsäureester und Azo-dicarbonsäureester (Abb. 13) folgen.

Bei einem Verhältnis Heteroatom:Kohlenstoff = 3:1 steckt der größte Fehler im Carbonester-Kohlenstoff, der bei wei-

tem nicht „self-consistent“ ist. Auch für den Azo-Stickstoff sollte wegen der hier stark negativierenden COO-Gruppe der Wert des Coulomb-Integrals α erhöht werden. Ferner scheint die C—N-Bindungsordnung zu niedrig. Mit einem durch Störungsrechnung ermittelten neuen Parameter-Satz [90] resultiert beispielsweise für den Azo-dicarbonsäureester bei annähernd gleichem $\pi \rightarrow \pi^*$ -Wert ($\nu_m = 50\,100$ cm⁻¹) die korrekte $n \rightarrow \pi^*$ -Anregungsenergie $\nu_m = 24\,900$ cm⁻¹.

3. Beteiligung von d-Orbitalen am $n \rightarrow \pi^*$ -Übergang in Phosphor-Azoverbindungen

a) Argumente zur Konjugationshinderung durch Phosphor(+5) der Koordinationszahl 4

Die Ursache des „Phosphorazo-Violetts“ ist mit vorstehendem Orbital-Modell nicht zu erklären. Vor der Diskussion einer vermutlichen π^* -d-Orbitalwechselwirkung (Abschn. D.3.b) sei gezeigt, daß das π -System

der Azo-bisphosphorsäure-Derivate nur die vier Atome P—N=N=P umfaßt. Die noch strittige [91–96] Konjugationshinderung durch Phosphor(+5) der Koordinationszahl 4 [97–99], der elektronische Effekte als Stö-

[90] Aus Eigenvektoren sowie Polarisierbarkeiten ergab sich durch Störungsrechnung 1. und 2. Ordnung [83] der justierte Parametersatz [85]: $\alpha'_C = \alpha_C + 0,3 \beta$; $\alpha'_N = \alpha_C + 0,75 \beta$; $\beta_{C-N} = 0,8 \beta$.

[91] D. P. Craig, J. chem. Soc. (London) 1959, 997.

[92] D. P. Craig, M. L. Heffernan, R. Mason u. N. L. Paddock, J. chem. Soc. (London) 1961, 1376.

[93] N. L. Paddock, Quart. Rev. (chem. Soc., London) 18, 185 (1964).

[94] N. L. Paddock in: Developments in Inorganic Polymer Chemistry. Elsevier, London 1962, S. 92.

[95] M. I. Kabachnik, Tetrahedron 20, 655 (1964).

[96] C. T. Mortimer in: Reaction Heats and Bond Strength. Pergamon Press, Oxford 1962, S. 191.

[97] M. J. S. Dewar, E. A. C. Lucken u. M. A. Whitehead, J. chem. Soc. (London) 1960, 2423.

[98] Vgl. H. H. Jaffé u. M. Orchin in: Theory and Applications of Ultraviolet Spectroscopy. Wiley and Sons, New York 1962, S. 466.

[99] H. Bock, Vorträge auf der Chemiedozenten-Tagung, Freiburg 1964 sowie dem IUPAC-Symposium über phosphororganische Verbindungen, Heidelberg 1964.

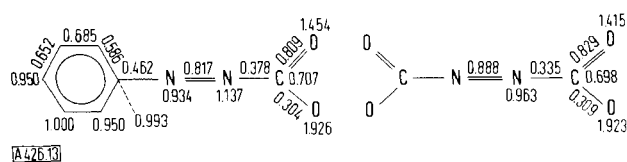


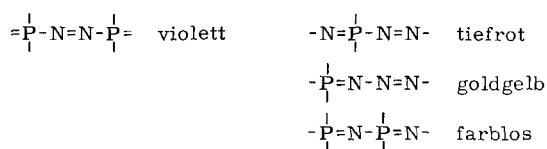
Abb. 13. MO-Moleküldiagramme für Phenylazo-carbonsäureester und Azo-dicarbonsäureester mit Ladungsdichten und Bindungsordnungen.

rungen 2. Ordnung weiterreicht [99], soll hier durch neue Argumente gestützt werden:

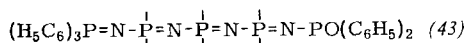
Die P=O-Valenzschwingungsfrequenzen aller Phosphor-Azoverbindungen folgen der empirischen Elektronegativitäts-Beziehung nach *Bell, Heisler, Tannenbaum* und *Goldenson* [100], was für überwiegend induktive Substituenteneffekte auf die Phosphoratome spricht [18, 19, 25]. Bei den durch Konjugation beeinflussten Azocarbonsäure-Derivaten war eine analoge Beziehung für die C=O-Valenzschwingungen folgerichtig nicht zu finden [25, 26].

Die $n \rightarrow \pi^*$ - und $\pi \rightarrow \pi^*$ -Banden der Phenylazo-diphenylphosphorsäure-Derivate $H_5C_6-N=N-PZ(C_6H_5)_2$, mit $Z = NR, O, S$ (Tab. 3), belegen, daß innerhalb der Fehlergrenzen [64] über den vierfach koordinierten Phosphor(+5) hinweg keine nennenswerte Änderung des Konjugationssystems erfolgt.

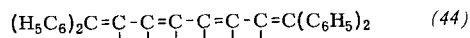
Von uns synthetisierte Phosphor-Stickstoff-Ketten [18, 25, 101] bestätigen durch ihre Farbe die Konjugationsspierrwirkung durch Phosphor(+5) der Koordinationszahl 4 [*].



Insbesondere zeigt die Gegenüberstellung der auch bei beliebiger Gliederzahl stets farblosen Phosphornitril-Ketten [93, 94], deren längstwellige Absorption bei Phenyl-Substitution die 1L_b -Bande der Benzolkerne bleibt [102], mit den entsprechenden Diphenyl-polyenen [103], die ab drei C=C-Einheiten im sichtbaren Spektralbereich absorbieren, daß aus einer Linearkombination von



$$\nu_m > 36700 \text{ cm}^{-1} \quad ({}^1L_b)$$



$$\nu_m = 25100 \text{ cm}^{-1}$$

p_z - und d-Orbitalen kein p_z - p_z -analoges π -System resultiert.

Für die Azo-bisphosphorsäure-Derivate (5) bleibt daher einzig das Konzept von *Dewar, Lucken* und *Whitehead* [97] plausibel: Zwei leere, orthogonale d-Orbitale geeigneter Symmetrie (wie d_{xz}, d_{yz}) überlappen unter ge-

[100] *J. V. Bell, J. Heisler, H. Tannenbaum u. J. Goldenson, J. Amer. chem. Soc.* 76, 5185 (1954).

[101] *H. Bock u. W. Wiegräbe, Angew. Chem.* 75, 789 (1963); *Angew. Chem. internat. Edit.* 2, 484 (1963).

[*] Vgl. auch das von *R. Appel* und *R. Schöllhorn, Angew. Chem.* 76, 991 (1964) [*Angew. Chem. internat. Edit.* 3, 805 (1964)], synthetisierte granatrote Triphenylphosphinazin $(C_6H_5)_3P=N-N=N-P(C_6H_5)_3$.

[102] *K. L. Paciorek, Inorg. Chem.* 3, 97 (1964).

[103] *K. W. Hausser, R. Kuhn u. A. Smakula, Z. physik. Chem. B* 29, 384 (1935).

ringfügiger Winkelaufweitung die an zwei Ecken des Phosphor- sp^3 -Tetraeders lokalisierten p_z -Orbitale des Azo-Stickstoffs und P=O-Sauerstoffs. Die entstehenden, aufeinander nahezu senkrechten π -Systeme enden jeweils am Phosphoratom; ihre Konjugationswechselwirkung ist vernachlässigbar klein.

b) Diskussion einer π^* -d-Wechselwirkung

Innerhalb eines solchen Konzepts – elektronegative Substituenten bewirken eine positive Partialladung des Phosphors und kontrahieren so die das Phosphor-Azo-System bestimmenden und begrenzenden d-Orbitale – lassen sich die möglichen Kombinationen eines d-Orbitals am Phosphor mit den π -, n - oder π^* -Orbitalen der N=N-Gruppe (Abb. 2) infolge fehlenden Zahlenmaterials nur qualitativ diskutieren. Durch Widersprüche zu spektroskopischen Befunden scheiden dabei π -d- und n-d-Wechselwirkungen von vornherein aus: Das π -d-Modell fordert für die resultierende $n \rightarrow \pi d^*$ -Anregung mit steigender Wechselwirkung eine hypsochrome Verschiebung; das n-d-Modell fordert wegen der gleichen Symmetrie von Grund- (nd) und erstem Anregungszustand (nd^*) einen erlaubten $nd \rightarrow nd^*$ -Übergang hoher Intensität. Allein das π^* -d-Modell [104] mit energetisch bevorzugter Kombination von π^* -Niveau und d-Orbital gibt eine bathochrome Verschiebung der verbotenen $n \rightarrow d^*$ -Bande bei zunehmender Wechselwirkung korrekt wieder (Abb. 14).

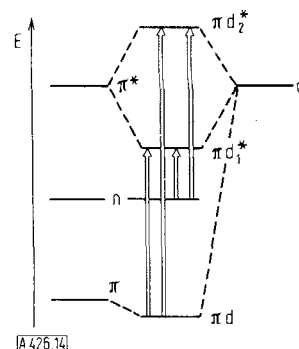


Abb. 14. Energieniveau-Schema für π^* -d-Wechselwirkung.

Welche spektroskopischen Argumente sprechen nun für die postulierte π^* -d-Orbital-Wechselwirkung in den Azo-bisphosphorsäure-Derivaten? Der Vergleich mit Azo-dicarbonsäure-Derivaten (Abschn. C.2.e) zeigt, daß die Azo-bisphosphorsäure-Derivate bei korrekter Analyse des kurzwelligen Kurvenanstiegs im $\pi \rightarrow \pi^*$ -Bereich die geforderte doppelte Zahl von Banden besitzen (Abb. 3); davon die längstwellige mit geringer Intensität ($n \rightarrow \pi d^*$ -Übergang?). Obwohl die genaue Lage des $\pi d \rightarrow \pi d^*$ -Übergangs in Phosphor-Azoverbindungen ($\nu_m \geq 46000 \text{ cm}^{-1}$) unbekannt ist, scheint auch die weitergehende Forderung des Modells nach konstantem Abstand der πd^* - und πd -Niveaus für Übergänge aus dem gleichen Grundzustand erfüllt: Die Wellenzahl-Differenzen könnten für die beiden ($x = 1, 2$) $n \rightarrow \pi d^*$ -Banden etwa 15000 cm^{-1} und für die beiden $\pi d \rightarrow \pi d^*$ -Banden mindestens 13000 cm^{-1} betragen (Abschn. C.2.a).

[104] *D. F. Harnish u. R. West, Inorg. Chem.* 2, 1083 (1963).

4. Zusammenfassung: Farbe und Konstitution bei Azoverbindungen

Die Orbital-Modelle machen den komplexen Zusammenhang zwischen Farbe und Konstitution bei Azoverbindungen $YX-N=N-XY$ qualitativ verständlich.

Tabelle 12. Substituenteneffekte auf die $n \rightarrow \pi^*$ -Anregung (ν_m in $[\text{cm}^{-1}]$) bei Azo-, Carbonyl-, Thiocarbonyl- und Nitroso-Verbindungen.

XY	F	OR	NR ₂	CR ₃	C ₆ H ₅	SiR ₃ /C ₆ H ₅
$YX-N=N-XY$	(45000)	(40000)	(36000)	28000	22600	17000 [42]
$(YX)_2C=O$	—	49000	45000	36400	30100	24200 [105]
$(YX)_2C=S$	—	33000 [106]	30300 [106]	19800 [106]	16500 [106]	—
$YX-N=O$	32180 [107]	28100	27700	15050	13250	—

Bei willkürlicher Konstanthaltung der restlichen Variablen ergeben sich folgende Substituenteneffekte auf den farbbedingenden $n \rightarrow \pi^*$ -Übergang:

1. Substituenten XY können die Lage des n-Niveaus nach Maßgabe ihres Elektronegativitätsunterschieds zum Azo-Stickstoff induktiv beträchtlich ändern. Steigende (fallende) effektive Kernladung des Azo-Stickstoffs senkt (hebt) das n-Niveau und läßt den $n \rightarrow \pi^*$ -Übergang hypsochrom (bathochrom) wandern.

2. Das π^* -Niveau wird durch induktive und konjugative Effekte der Substituenten XY beeinflusst: In den vorliegenden quasialternierenden Systemen senken (heben) $-I(+I)$ -Effekte sowie Vergrößerung (Verkleinerung) des π -Systems oder abnehmende (zunehmende) Orbital-Wechselwirkung das π^* -Niveau und verschieben damit den $n \rightarrow \pi^*$ -Übergang bathochrom (hypsochrom).

3. Induktive und konjugative Effekte der Substituenten XY auf das besetzte π -Niveau beeinflussen durch Änderung der effektiven Kernladung des Azo-Stickstoffs zugleich den n-Term gemäß Punkt 1.

4. Bei zusätzlicher Wechselwirkung mit unbesetzten d-Orbitalen geeigneter Symmetrie sollte das π^* -Niveau aufspalten und ein nochmals langwellig verschobener $n \rightarrow \pi d^*$ -Übergang resultieren.

Das vereinfachend unter Trennung der einzelnen Substituenteneffekte und unter Vernachlässigung der Intensitätsverhältnisse entworfene Modell ist, wenn auch im Prinzip wohl richtig, so doch grob. Weitere spektroskopische Untersuchungen und weitere Rechnungen sollen die Kenntnis von den reizvollen Zusammenhängen zwischen Farbe und Konstitution bei Azoverbindungen Zug um Zug verfeinern.

E. Ausblick: $n \rightarrow \pi^*$ -Übergänge als Molekülsonden

Die an Azoverbindungen erstmals detailliert beschriebenen Substituenteneffekte haben allgemeinere Bedeutung: $n \rightarrow \pi^*$ -Übergänge finden sich bei allen π -Systemen, die Heteroatome mit freien Elektronenpaaren enthalten und bei denen intensivere $\pi-\pi^*$ -Banden die intensitätsschwachen langwelligen Absorptionen nicht völlig überdecken. Hierzu gehören neben zahlreichen Heteroaromaten die wichtigen Doppelbindungssysteme $C=O$, $C=S$ und $N=O$. In allen diesen Fällen belegen Literaturwerte sowie unsere Messungen eine azo-analoge

Substituentenabhängigkeit der $n \rightarrow \pi^*$ -Anregung. So verschiebt eine abnehmende Elektronegativität der Substituenten XY den $n \rightarrow \pi^*$ -Übergang stets bathochrom ($F < O < N < C$), eine Konjugationsbeteiligung (z. B. $XY = C_6H_5$) und insbesondere eine d-Orbital-Wechselwirkung (z. B. $XY = SiR_3$) wirken gleichsinnig (Tab.12).

Substituentenspezifische Absorptionsinkremente (Abschnitt C.3) finden sich beispielsweise auch bei Thiocarbonyl-Derivaten: die $n \rightarrow \pi^*$ -Absorptionen ungleich substituierter Verbindungen $ABC=S$ liegen stets zwischen denen gleich substituierter Verbindungen $A_2C=S$ und $B_2C=S$ (s. Tab. 13).

Tabelle 13. $n \rightarrow \pi^*$ -Maxima und molare Extinktionen symmetrisch und unsymmetrisch substituierter Thiocarbonyl-Verbindungen $(YX)_2C=S$ [106, 108].

A	B	$A_2C=S$		$ABC=S$		$B_2C=S$	
		ν_m [cm^{-1}]	ϵ_m	ν_m [cm^{-1}]	ϵ_m	ν_m [cm^{-1}]	ϵ_m
C ₆ H ₅	R	16000	185	17600	48	20000	3,5
R	SR	20000	3,5	21700	18	23300	35
R	OR	20000	3,5	26500	19	33000	— [a]
R	NH ₂	20000	3,5	27300	36	34500	100
SR	OR	23300	35	28000	52	33000	— [a]
NH(OCH ₃)	OR	26200	42	30000	95	33000	— [a]

[a] Schulter der Absorptionskurve.

Tabelle 14 belegt die vergleichbaren Beträge der Substituenten-Inkremente in verschiedenen π -Systemen: Die Differenzen der $n \rightarrow \pi^*$ -Anregungsenergien ΔE alkoxy- und phenyl-substituierter Verbindungen stimmen innerhalb $\pm 10\%$ überein.

Tabelle 14. Differenzen der $n \rightarrow \pi^*$ -Anregungsenergien ΔE in verschiedenen π -Systemen mit den Substituenten $YX = OR$ oder C_6H_5 .

π -System	$YX-N=N-XY$	$(YX)_2C=O$	$(YX)_2C=S$	$YX-N=O$
ν_m (OR)	(40000) [a]	49000	33000 [106]	28100
ν_m (C ₆ H ₅)	22600	30100	16500 [106]	13200
$\Delta \nu_m$ [cm^{-1}]	17400	18900	16500	14900
ΔE [kcal]	49	54	47	43

[a] Zuordnung unsicher.

Begonnene spektroskopische Untersuchungen lassen hoffen, mit den $n \rightarrow \pi^*$ -Übergängen als „Molekülsonden“ präzise Auskünfte über den Mechanismus der d-Orbital-Kontraktion mit steigender Kernladung zu erhalten und damit zu einer allgemeinen Theorie der Substituenteneffekte auf π -Systeme beizutragen.

[105] A. G. Brook, J. Amer. chem. Soc. 79, 4373 (1957); A. G. Brook, M. A. Quickley, G. J. D. Peddle, N. V. Schwartz u. C. M. Warner, *ibid.* 82, 5102 (1960).

[106] M. J. Janssen, Recueil Trav. chim. Pays-Bas 79, 454, 464 (1960).

[107] H. S. Johnston u. H. J. Bertin jr., J. molecular Spectroscopy 3, 683 (1959).

[108] J. Fabian u. R. Mayer, Spectrochim. Acta 20, 299 (1964).

Herrn Prof. Dr.-Ing. Dr. h. c. E. Wiberg sei, auch im Namen meiner Mitarbeiter, für seine stets großzügig gewährte Unterstützung und Förderung herzlich gedankt. Das Zusammentragen des experimentellen Materials erforderte wegen der geringen Stabilität mancher Verbindungen Geduld und manuelles Geschick; mein Dank gilt den eingangs genannten Herren Dr. G. Rudolph, z. Zt. Nattick, Mass., Dr. E. Baltin, Höchst, und Dipl.-Chem. J. Kroner, München. Das IBM 7090-Programm schrieben

uns mit freundlicher Genehmigung durch Herrn Prof. Dr. E. Heilbronner die Herren Dipl.-Phys. P. Straub und Dr. E. Weltin, Zürich. Für Diskussionen oder Durchsicht des Manuskripts danke ich den Herren Prof. Dr. E. Heilbronner, Zürich, Dr. G. Hohlneicher, München, Prof. Dr. H. Labhart, Zürich, Prov.-Doz. Dr. H.-W. Preuss, München, Priv.-Doz. Dr. R. Sizmann, München und Dr. E. Weltin, Zürich.

Eingegangen am 18. September 1964 [A 426]

Wege zur automatisierten Röntgenstrukturanalyse [1]

Teil I. Automatisierung des Meßvorgangs [2]

VON PROF. DR. W. HOPPE

ABTEILUNG FÜR RÖNTGENSTRUKTURFORSCHUNG AM MAX-PLANCK-INSTITUT FÜR EIWEISS- UND LEDERFORSCHUNG, MÜNCHEN, UND ABTEILUNG FÜR STRUKTURFORSCHUNG AM PHYSIKALISCH-CHEMISCHEN INSTITUT DER TECHNISCHEN HOCHSCHULE MÜNCHEN

Der vorliegende erste Teil des Artikels beschreibt die Prinzipien, nach denen automatische Zählrohrdiffraktometer für die Röntgenanalyse von Kristallen gebaut werden können. Mit diesen Instrumenten kann die Zeit zur Vermessung des Kristalls eines organischen Moleküls (einige Tausend Intensitäten) von einigen Monaten (photographische Verfahren) auf einige Tage verringert werden.

a) Einleitung

Bei der röntgenographischen Strukturanalyse des Kristalls eines organischen Moleküls mittlerer Größe (20 bis 40 Atome ohne Wasserstoff) müssen einige Tausend Intensitäten gemessen werden. Da jede dieser Intensitäten aus Gründen der Sicherheit mehrfach gemessen wird, sind ca. 10000 Messungen für eine Analyse durchaus keine Seltenheit. Es ist daher nicht verwunderlich, daß „Meßroboter“ entwickelt wurden, welche diese Daten automatisch sammeln. Das hat durchaus seine Parallelen in anderen Gebieten der Physik und physikalischen Chemie. Während aber die automatisierte Aufnahme von Infrarotspektren oder von Elektronenresonanz- und Kernresonanzsignalen nur das Rohmaterial liefert,

aus welchem der Wissenschaftler die molekularphysikalischen und chemischen Folgerungen erst zu ziehen hat, wird in der Röntgenstrukturanalyse erstmalig der Versuch unternommen, auch die Auswertung bis zur Struktur der Elementarzelle Maschinen anzuvertrauen. Seit Beginn der Kristallstrukturanalyse sind viele Tausend Strukturen mit einem außerordentlichen Aufwand an geistiger Brillanz und Intuition gelöst worden. Man wird sich daher mit Recht fragen müssen, wie weit es überhaupt möglich ist, derartige Untersuchungen zu automatisieren. Auf diesen Punkt wird im zweiten Teil dieses Artikels noch näher eingegangen werden. — Der erste Teil soll sich mit der einfacheren Frage beschäftigen, wie Automaten beschaffen sein müssen, welche die zur Auswertung einer Struktur notwendigen Daten messen.

[1] Erweiterte Fassung eines Vortrages im Rahmen des Symposiums „Moderne Methoden der Analyse organischer Verbindungen“ auf Einladung der Fachgruppe „Analytische Chemie“ in der Gesellschaft Deutscher Chemiker und der „Sectie voor Analytische Chemie van de Koninklijke Nederlandse Chemische Vereniging“, Eindhoven (Holland), Mai 1964.

[2] Die Röntgenstrukturanalyse als Methode zur Bestimmung der Struktur, oder — bei ausschließlicher Kenntnis der Summenformel — der Konstitution organischer Moleküle, ist lange bekannt und wurde in dieser Zeitschrift öfters abgehandelt [vgl. W. Hoppe, *Angew. Chem.* 69, 639 (1957); G. Habermehl, 75, 78 (1963); M. F. Perutz, 75, 589 (1963); J. C. Kendrew, 75, 595 (1963)]. In letzter Zeit wurden sowohl in der experimentellen Methodik wie in der Auswertung mit großen elektronischen Rechenmaschinen Fortschritte erzielt, die es als möglich erscheinen lassen, daß in Zukunft zumindest ein Teil der anfallenden Strukturprobleme „automatisch“ gelöst werden kann.

Es sei daran erinnert, daß man nach Bragg die Röntgenbeugung formal als eine selektive Reflexion an den Netzebenen des Kristalls auffassen kann. Diese Netzebenen durchziehen den Kristall streng gesetzmäßig und sind in verschiedener Weise zu den Kristallachsen orientiert. Aus der Intensität dieser selektiven Reflexion, die bei einem bestimmten Winkel, dem Glanzwinkel ϑ , auftritt, läßt sich eine Größe bestimmen, die der Kristallograph als Strukturamplitude (Absolutwert des Strukturfaktors) bezeichnet. Die Strukturamplitude ist