

ANGEWANDTE CHEMIE

FORTSETZUNG DER ZEITSCHRIFT »DIE CHEMIE«

HERAUSGEGEBEN VON DER GESELLSCHAFT DEUTSCHER CHEMIKER

77. JAHRGANG

NR. 11 · SEITE 469–516

7. JUNI 1965

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 Konjugationssperrwirkung 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-schweifelsäure-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-schweifelsäure-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

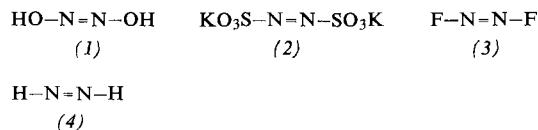
1834 fand Mitscherlich [3], indem er „Kali in Alkohol auflöste und eine Auflösung von Nitrobenzid (= Nitrobenzol) in Alkohol hinzusetzte“ als erste Azoverbindung das Azobenzol. Griess [4] entdeckte 1858 die Diazoniumsalze, und es begann die stürmische Entwicklung der

[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.

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 $R_2N-N=N-NR_2$.

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).

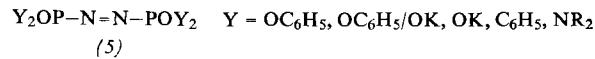
Als unabhängige Einzelentdeckungen verzeichnet die Literatur schließlich vier Azoerbindungen (1), (2), (3) und (4) mit anorganischen Substituenten.



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 Amidosulfosäure [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 N_2F_4 -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 Azoerbindungen 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 $-\text{I}$ -Effekt elektronegativer Substituenten bewirken höhere Zersetzungstemperaturen. Als Prototypen dürfen das bei 297 °C (!) unzersetztes Azobenzol und das unter den brutalen Bedingungen der N_2F_4 -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

- [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 $\text{P}(\text{NR}_2)_3$ 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.

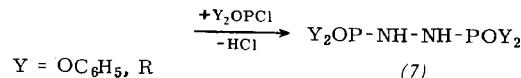
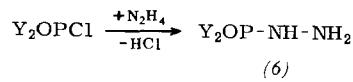


und benachbarten Phosphoratomen [17], führten uns zur Synthese einer weiteren Klasse anorganischer Azoerbindungen, der Azo-bisphosphorsäure-Derivate (5) [18, 19, 20].

B. Präparatives

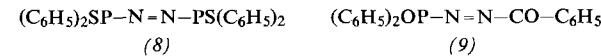
1. Azo-bisphosphorsäure-Derivate

Die als Ausgangsstoffen benötigten Hydrazin-Derivate (7) waren mit Ausnahme des Tetraphenylesters ($\text{Y} = \text{OC}_6\text{H}_5$) [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 solvolysse-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 inertnen 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 $\text{Y} = \text{OC}_6\text{H}_5$, C_6H_5 und $\text{N}(\text{CH}_3)_2$, zur Thio-Verbindung (8) sowie zum



unsymmetrisch substituierten Benzoyl-diphenylphosphonyl-diazin (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 Azoerbindungen nach der rationellen Nomenklatur der Stickstoffwasserstoffe die Bezeichnung „Diazene“ vorgeschlagen [18] und im folgenden überall dort benutzt, wo übersichtliche Trivialnamen fehlen.

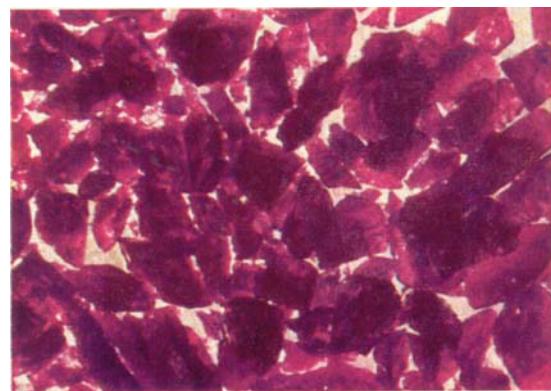
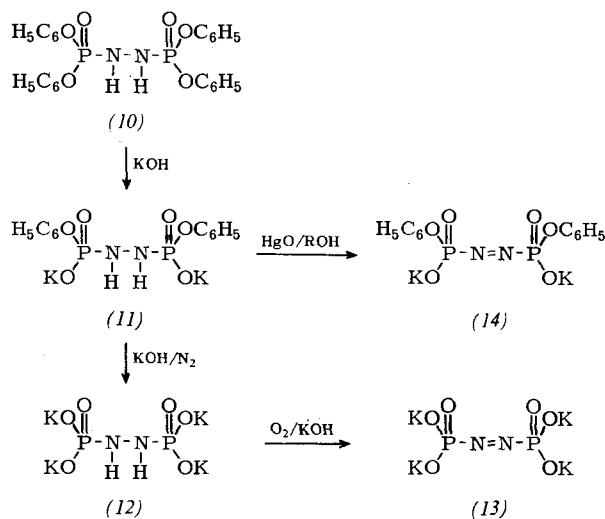
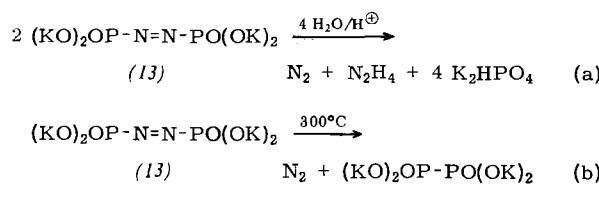


Abb. 1. Kristalle des Azo-bisphosphorsäure-tetraphenyleesters im Durchlicht. (Vergrößerung $\approx 1:4$).

(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].



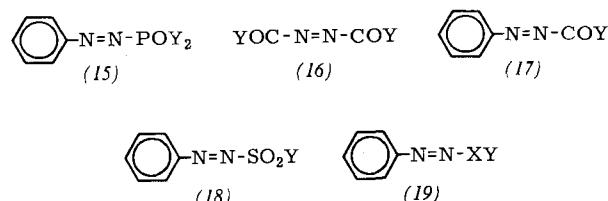
Hingewiesen sei darauf, daß Tetrakalium-azo-bisphosphat (13) erst bei 300 °C quantitativ Stickstoff abspaltet, während Dikalium-azo-bis-sulfat (2) bereits bei 0 °C seinen gesamten Stickstoff verliert [8].

Anlaß der im folgenden geschilderten präparativen und spektroskopischen Untersuchungen war jedoch ein weit faszinierenderes 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 intensitäts-schwachen $n \rightarrow \pi^*$ -Bande im sichtbaren Spektralbereich (vgl. Abschn. C.1). Während die Frage nach der Ursache des „Phosphorazo-Violetts“ vor den weitgehend unbe-kannten Effekten anorganischer Substituenten mit un-besetzten d-Orbitalen endete, ergaben Literaturrecher-chen, daß sich in Azoverbindungen $YX-N=N-XY$ die $n \rightarrow \pi^*$ -Bande mit sinkender Elektronegativität der Sub-stituenten XY ebenfalls bathochrom verschiebt (Tab. 1). Die Erfassung bestehender Gesetzmäßigkeiten erfor-derte zunächst ein umfangreiches spektroskopisches Vergleichsmaterial.

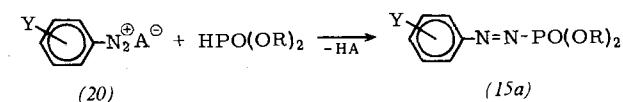
Der präparative Aufwand bei der Synthese neuer Azo-Verbindungen sowie deren ungewisse thermische Stabilität ließ nach bekannten Verbindungsklassen Ausschau halten. Dabei bewährte sich die empirische Regel, daß die Substituent-Stickstoff-Bindung in einseitig phenylsubstituierten Azo-Verbindungen in das Konjugations-System einbezogen und stabilisiert wird. Insgesamt haben wir mehr als 60 bekannte und unbekannte Phenylazo-phosphorsäure- (15), Azo-dicarbonsäure- (16), Phenyl-azo-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 Diazo-sulfonat-Synthese nach *Fischer* [28] konnten wir mit dem Tetrafluoroborat-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, I. Krone, u. G. Rudolph, Angew. Chem. 76, 575 (1964); Angew.*

J. Kröner u. G. Rudolph, *Angew. Chem.* 76, 573 (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.

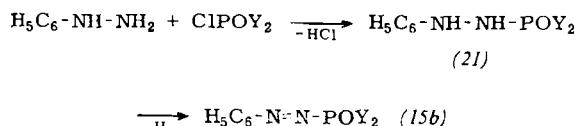
[26] J. Kroner, Diplomarbeit, Universität München, 1963; H. Bock, *ibid.*

u. J. Kroner, Chem. Ber., im Druck.
[271] E. Schäffler. — H. H. J. J. A.

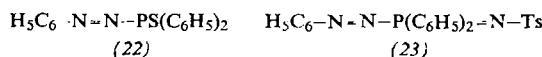
[27] F. Suckfüll u. H. Haubrich, Angew. Chem. 70, 238 (1958).
[28] F. Eisele, Liebig Ann. Chem. 199, 67 (1878).

[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).



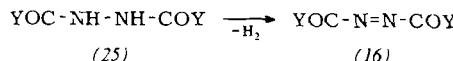
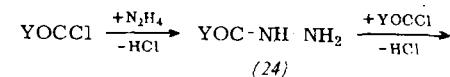
Die 2-N-Phenyl-phosphorsäurehydrazide (21) und Phenylazo-phosphorsäure-Derivate (15b) waren mit Ausnahme des Dimethylesters ($\text{Y} = \text{OR}$) unbekannt, desgleichen die Thio- und Tosylimino-Verbindungen (22) und (23).



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

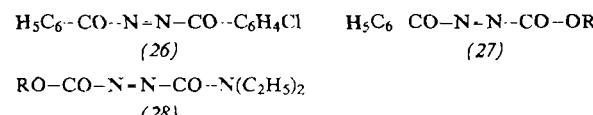
b) Azo-dicarbonsäure-Derivate

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 dienten: N-Bromsuccinimid für Di-benzoyl-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 Zweisubstitution 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).

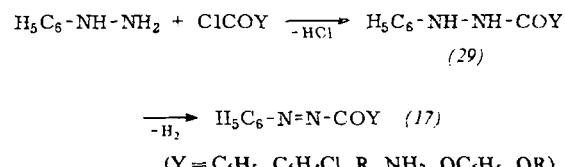
[33] O. Diels u. P. Fritzsche, *Ber. dtsch. chem. Ges.* 44, 3020 (1911).

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

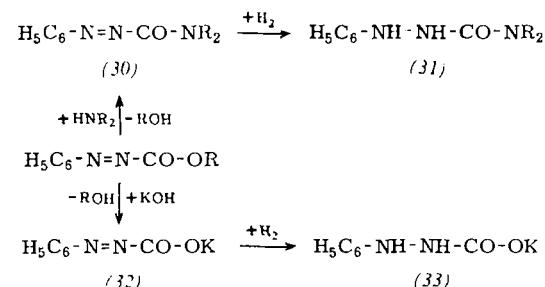
c) Phenylazo-carbonsäure-Derivate

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 vorzülichen 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).

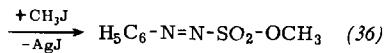
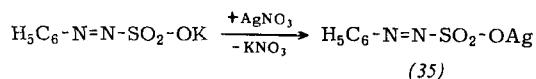
[36] J. Thiele, *Ber. dtsch. chem. Ges.* 28, 2600 (1895).

[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).

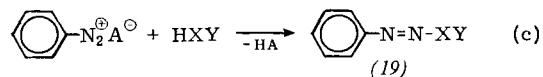
stellung neuer Phenylazo-schwefelsäure-Derivate scheiterte zumeist an den Ausgangsverbindungen: zum Beispiel entwickelte Phenylhydrazin mit Dimethylamino- oder Methoxy-schwefelsäurechlorid YO_2SCl ($\text{Y} = \text{NR}_2, \text{OCH}_3$) in inerten



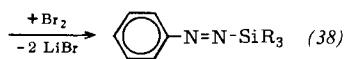
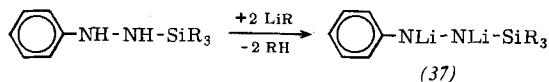
Lösungsmitteln unter Rotfärbung Schwefeldioxyd. Der Phenyl-azo-schwefelsäuremethylester (36) schließlich fiel über das Silber-phenylazo-sulfat (35) nahezu quantitativ als unbeständiges rotes Öl an [25].

e) Weitere Phenylazo-Verbindungen

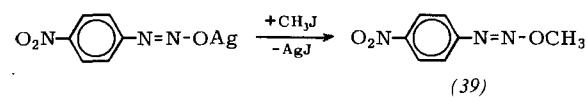
In Azo-Verbindungen $\text{YX}-\text{N}=\text{N}-\text{XY}$ beeinflussen die der Azogruppe benachbarten „Erstsubstituenten“ X die Lage der $n \rightarrow \pi^*$ -Absorptionsmaxima weit stärker als die „Zweitsubstituenten“ Y (vgl. Abschn. C. 1). Für spektroskopische Untersuchungen waren daher Phenylazo-Verbindungen (19) mit weitgehend varierten 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



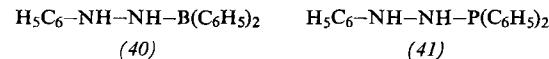
[Gl. c)] erhalten. Die interessanten blauen Trialkylsilyl-phenyl-diazene (38) entstehen bei Oxydation des Dilithium-hydrazids (37) mit Brom [42]. Zum p-Nitrophenyl-azo-



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

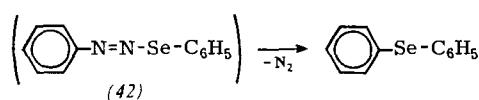
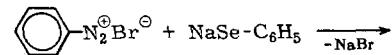


Mit den angeführten Phenylazo-Verbindungen scheinen zunächst präparative Grenzen erreicht: So endeten bislang alle Oxydationsversuche an neuen Phenylhydrazin-Derivaten wie (40) und (41), die Bor oder Phosphor(+3) enthielten, bei braun-



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 Gesamt moleküls (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 Elektronenpaares [52].

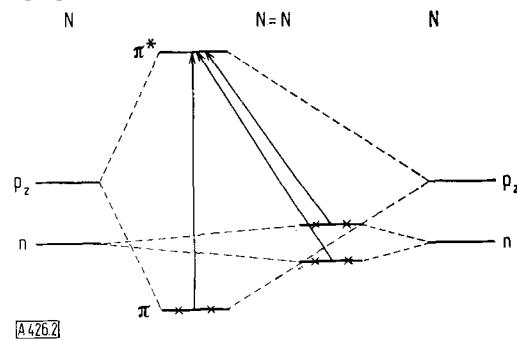


Abb. 2. Energieniveauschema der Azogruppe [49].

Die geringe $n \rightarrow \pi^*$ -Intensität (molare Extinktionskoeffizienten ϵ_m bis $10^3 \text{ l/Mol} \cdot \text{cm}$ und Oszillatorkräften 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 Schwingungsfeinstruktur [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-diazen 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
$\log \epsilon_m$	–	(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
$\log \epsilon_m$	–	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*, S.-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 Erstsubstituenten 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 „Zweitsubstituenten“ Y verschieben demgegenüber nur im schmalen Bereich von 17 600 bis 18 800 cm⁻¹. Die Intensitäten (Oszillatorträgen $f = 1,8 \cdot 10^{-4}$ bis $3,5 \cdot 10^{-4}$) werden ebenfalls wenig beeinflußt. Dabei liegen die $n \rightarrow \pi^*$ -Maxima unsymmetrisch substituierter 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-diazen (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).

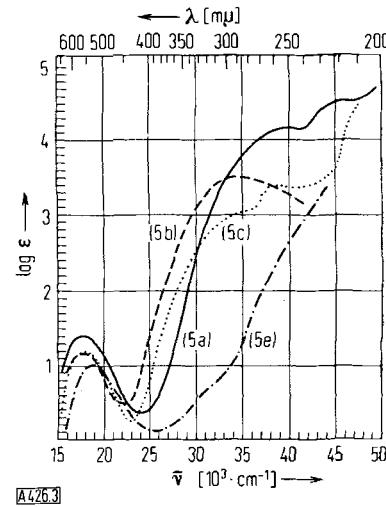


Abb. 3. Elektronenspektren repräsentativer Azo-bisphosphorsäure-Derivate $Y_2OP-N=N-POY_2$ (vgl. Tabelle 2).

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 Tetrakis-dimethylamino-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).

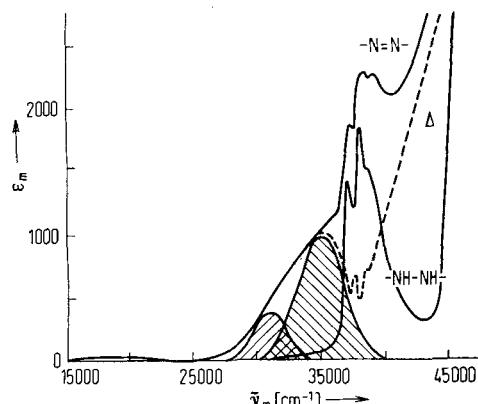
Tabelle 2. Absorptionsmaxima und -intensitäten von Azo-bisphosphorsäure-Derivaten $XY-N=N-XY$ in Dioxan [63, 64].

XY	$n \rightarrow \pi^*$			$\pi \rightarrow \pi^*$		
	ν_m [cm ⁻¹]	ϵ_m	f	ν_m [cm ⁻¹]	ϵ_m	f
(5a) $PO(C_6H_5)_2$	17600	23	0,00026	(39200)	(13000)	— [a]
(5b) $PO[N(CH_3)_2]_2$	17800	13	0,00023	(34900)	(3000)	(0,12)
(5c) $PO(OC_6H_5)_2$	18000	16	0,00026	(37300)	(2300)	— [a]
				(38500)		
				(39200)		
(5d) $PO(OC_6H_5)(OK)$	18600	13	0,00022	(37300)	(1200)	— [a]
				(38500)		
				(39200)		
(5e) $PO(OK)_2$ [b]	18800	11	0,00018	—	—	— [a]
(5f) $PS(C_6H_5)_2$ [c, d]	18600	—	—	—	—	— [a]
(5g) $PO(C_6H_5)_2$ $CO(C_6H_5)$	19650	38	0,00075	(39000)	(10000)	— [a]

[a] Wenig ausgeprägtes Maximum im kurzweligen 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 ($\nu_m^{(1)} \approx 31000\text{ cm}^{-1}$; $\nu_m^{(2)} \approx 35000\text{ cm}^{-1}$), jedoch voneinander abweichende Extinktionen. Eine qualitative Modell-Betrachtung (Abschn. D.3.a) soll weitere Aufschlüsse zur $\pi \rightarrow \pi^*$ -Absorption der Phosphor-Azoverbindungen liefern.



[A4264]

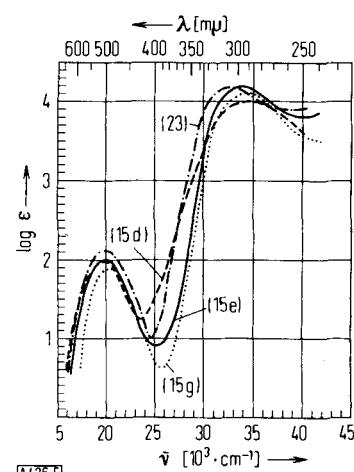
Abb. 4. Absorptions-Differenz Δ von Azo- und Hydrazo-bisphosphorsäurediphenylester. (Die unterbrochene Linie gibt die Differenzkurve an).

[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 Oszillatormärken f nähern 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 kurzweliger ungenügend abgesetzten $\pi \rightarrow \pi^*$ -Banden aus deren doppelter langwelliger Hälfte. Die vom Nachbarbanden-Untergrund unzureichend abgesetzten $n \rightarrow \pi^*$ -Kurvenäste 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 langweligen ungestörten Anstiegs ermittelt. Die Übereinstimmung von experimentellen und berechneten Kurventeilten bestätigt für Phosphor-Azoverbindungen unsymmetrische, für alle anderen Verbindungsklassen symmetrische $n \rightarrow \pi^*$ -Banden (Abschn. C.3).

[64] Die Fehlertgrenzen 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, Lösungsmitteleffekte, 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



[A4265]

Abb. 5. Elektronenspektren repräsentativer Phenylazo-phosphorsäure-Derivate $H_5C_6-N=N-PZY_2$ (vgl. Tabelle 3).

Tabelle 3. Absorptionsmaxima und -intensitäten von Phenylazo-phosphorsäure-Derivaten $H_5C_6-N=N-XY$ (in Dioxan) [63, 64].

XY	$n \rightarrow n^*$			$\pi \rightarrow \pi^*$		
	ν_m [cm ⁻¹]	ϵ_m	f	ν_m [cm ⁻¹]	ϵ_m	f
(15c) $PO(R)_2$ [a]	(19500)	(77)	—	(35000)	(11500)	—
(15d) $PO[N(CH_3)_2]_2$	19800	93	0,0016	34700	9600	0,31
(15e) $PO(C_6H_5)_2$	19950	100	0,0017	33800	13800	0,33
(15f) $PO(OC_6H_5)_2$	20300	94	0,0016	33400	13400	0,31
(15g) $PO(OR)_2$	20500	73	0,0012	34100	12000	0,27
(15h) $PO(OK)_2$ [b]	20700	(65)	(0,0011)	35000	(11300)	(0,19)
(22) $PS(C_6H_5)_2$	20300	145	0,0026	34000	13600	0,37
(23) $PNTs(C_6H_5)_2$	19950	129	0,0022	32900	14400	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 Fehlertgrenzen.

[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 $n \rightarrow \pi^*$ -Oszillatormärkte 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-diphenylesters (16e) aufweist.

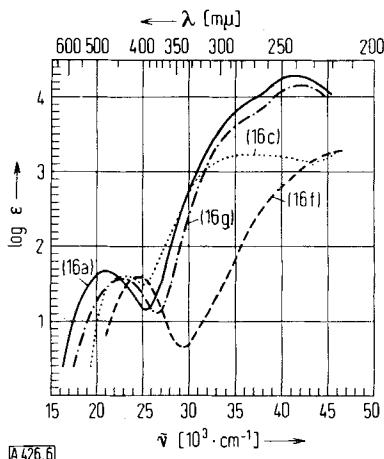


Abb. 6. Elektronenspektren repräsentativer Azo-dicarbonsäure-Derivate YOC—N=N—COY (vgl. Tabelle 4).

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

XY	ν _m [cm ⁻¹]	n → π*			π → π*		
		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] Wendepunktkurve, 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

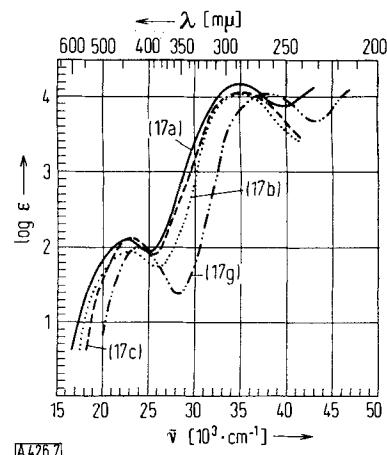


Abb. 7. Elektronenspektren ausgewählter Phenylazo-carbonsäure-Derivate H₅C₆—N=N—COY (vgl. Tabelle 5).

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 Oszillatormärkte. Unterschiede zeigen sich in der bei Phenylazo-carbonsäure-Derivaten symmetrischen $n \rightarrow \pi^*$ -Bandenform. Dabei lässt sich die Symmetrie der nur als Schultern ausgebildeten „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	$n \rightarrow \pi^*$			$\pi \rightarrow \pi^*$		
	ν_m [cm ⁻¹]	ϵ_m	f	ν_m [cm ⁻¹]	ϵ_m	f
(17a) CO(C ₆ H ₅)	22550	121	0,0026	34700	13400	0,32
(17b) CO(CH ₃)	22800	88	0,0021	34850	10800	0,26
(17c) CO[N(CH ₃) ₂]	23100	129	0,0025	35250	10700	0,31
(17d) CO(NH ₂)	23500	124	0,0027	35550	10200	0,28
(17e) CO(C ₆ H ₅)	23700	133	0,0028	34350	12400	0,31
(17f) CO(OCH ₃)	23800	131	0,0025	34850	10000	0,25
(17g) CO(OK) [a]	23900	98	0,0018	37700	10600	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 ölichen, wegen seiner Zersetzung nicht zu reinigenden Methylesters (18c) bleibt unzuverlässig.

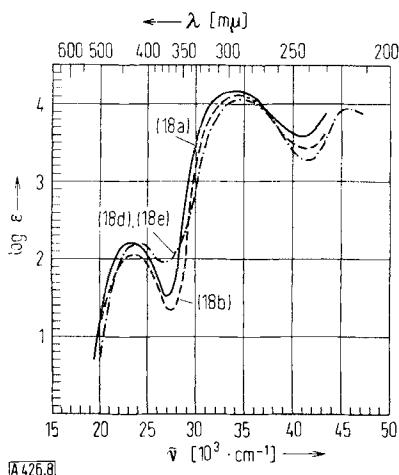


Abb. 8. Elektronenspektren repräsentativer Phenylazo-schwefelsäure-Derivate $H_5C_6-N=N-SO_2Y$ (vgl. Tabelle 6).

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

XY	$n \rightarrow \pi^*$			$\pi \rightarrow \pi^*$		
	ν_m [cm ⁻¹]	ϵ_m	f	ν_m [cm ⁻¹]	ϵ_m	f
(18a) SO ₂ (C ₆ H ₅)	23400	159	0,0035	33900	14000	0,36
(18b) SO ₂ (CH ₃)	23500	116	0,0021	34250	13200	0,35
(18c) SO ₂ (OCH ₃) [a]	(24100)	(117)	—	—	—	—
(18d) SO ₂ (OK) [b]	24200	154	0,0028	34750	11200	0,26
(18e) SO ₂ (OAg) [b]	24250	169	0,0030	34750	10200	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 kurzwellig 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.

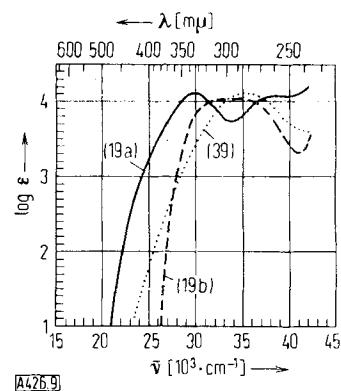


Abb. 9. Elektronenspektren von Phenyl-thiophenyl-diazen, 1-Phenyl-3,3-dimethyl-triazen und Methoxy-p-nitrophenyl-diazen (vgl. Tabelle 7).

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 $> 32000 \text{ cm}^{-1}$ 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	$\pi \rightarrow \pi^*$		
	ν_m [cm ⁻¹]	ϵ_m	f
(19a) S(C ₆ H ₅)	29950	12300	0,31
(19b) N(CH ₃) ₂	(34300)	(10200)	—
(39) O(CH ₃)	25500	13200	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 Lösungsmittelseinflüssen 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	$(H_5C_6)_2OP-N=N-PO(C_6H_5)_2$	$H_5C_6-N=N-PO(NR_2)_2$	$ROOC-N=N-COOR$	$H_5C_6-N=N-COOR$	$H_5C_6-N=N-SO_2R$			
		$\nu_m [\text{cm}^{-1}]$	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]	19700	78	24800	39	23900	156
	Benzol	17700	24	19800	90	24800	45	23900	140
	Dioxan	17700	21	19800	93	24700	47	23900	146
	Chloroform	17950	24	19850	96	24650	38	23800	140
	Äthanol	17900	24	19900	95	14900	36	23900	142
	Wasser	—	— [a]	20500	120	—	— [c]	—	— [a]
$\pi \rightarrow \pi^*$ -Banden	Wasser	—	— [a]	33200	10000	—	— [c]	—	— [a]
	Äthanol	39500	14400	34250	10600	—	— [d]	34700	10800
	Chloroform	39400	13000	34250	10400	—	— [d]	34250	10300
	Dioxan	39400	12300	34700	9400	—	— [d]	34850	8800
	Benzol	—	— [b]	34500	11300	—	— [d]	34800	10200
	Cyclohexan	—	— [a]	35200	12200	—	— [d]	35400	10200

[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 Platt-Diagramm (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:

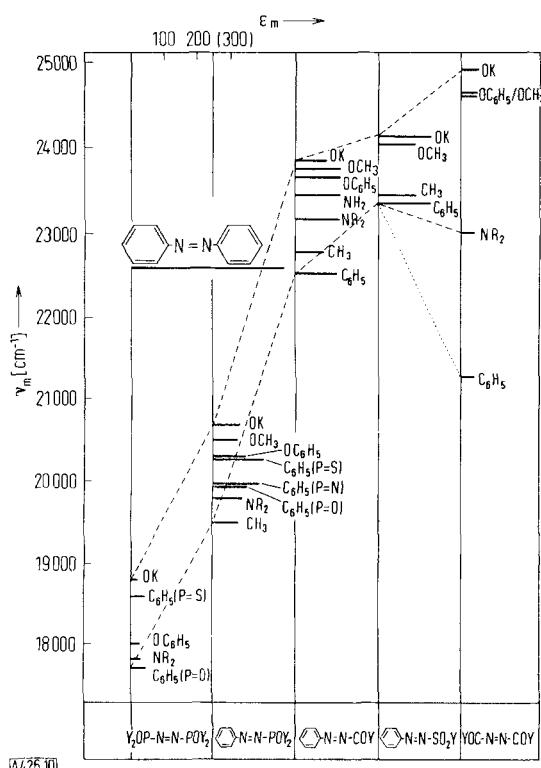


Abb. 10. Platt-Diagramm der $n \rightarrow \pi^*$ -Maxima von Azoverbindungen $YX-N=N-XY$ und $H_5C_6-N=N-XY$.

Die $n \rightarrow \pi^*$ -Maxima wandern mit sinkender Elektronegativität (EN) der „Erstsubstituenten“ X [$EN_C(2,5) \approx EN_S(2,5) > EN_P(2,1)$] 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 $C_6H_5 \approx R \approx NR_2 > OR > O^\ominus$ [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 $A-N=N-B$ stets zwischen denen der gleich substituierten Verbindungen $A-N=N-A$ und $B-N=N-B$ (Tab. 9).

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

A	B	A-N=N-A		A-N=N-B		B-N=N-B	
		$\nu_m [\text{cm}^{-1}]$	$f \cdot 10^4$	$\nu_m [\text{cm}^{-1}]$	$f \cdot 10^4$	$\nu_m [\text{cm}^{-1}]$	$f \cdot 10^4$
$PO(C_6H_5)_2$	C_6H_5	17700	3,5	19950	17	22600	100
$PO(C_6H_5)_2$	$CO(C_6H_5)$	17700	3,5	19650	7,5	21350	9,4
$PO(OC_6H_5)_2$	$PO(OK)_2$	18000	2,6	18600	2,2	18800	1,8
$PS(C_6H_5)_2$	C_6H_5	(18600) (7) [a]	20300	26	22600	100	
$CO(C_6H_5)_2$	$COOR$	21350	9,4	23000	8,3	24700	7,1
C_6H_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 Oszillatorkräfte besitzen hier trans-Azobenzole ($f = 135 \cdot 10^{-4}$ [57]), es folgen Phenyl-Azoverbindungen ($f = 20 \cdot 10^{-4}$) und schließlich Azo-dicarbonsäure- und Azo-bisphosphorsäure-Derivate ($f = 5 \cdot 10^{-4}$). 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 Azo-schwefelsäure-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 ($Y = O^\ominus$) könnten die Reihenfolge $O^\ominus > OR$ lauten.

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

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-Azo-Verbindungen könnten symmetrieeignete leere Phosphor-d-Orbitale beitragen (siehe Abschn. D.3.b).

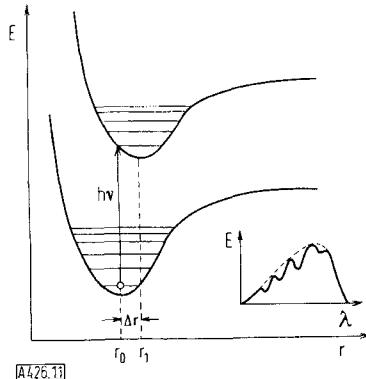


Abb. 11. Zur Diskussion der $n \rightarrow \pi^*$ -Bandenform mit Hilfe des Franck-Condon-Prinzips.

Bei den $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergängen von Azo-Verbindungen steigen die Anregungsenergien und fallen die Oszillatormärkte von Azobenzol ($v_m = 31000 \text{ cm}^{-1}$, $f = 0,6$) über Phenylazo-Verbindungen ($v_m = 33000$ bis 35000 cm^{-1} , $f \approx 0,3$) zu Azo-bisphosphorsäure- und Azo-dicarbon-säure-Derivaten ($v_m > 35000 \text{ cm}^{-1}$, $f = 0,05$). Dabei beweist der schmale Spektralbereich, in dem Phenylazo-Verbindungen mit so unterschiedlichen Substituenten XY wie OR, NR₂, COY, SO₂Y und POY₂ absorbieren, den bestimmenden Einfluß des Phenylazo-Chromophors.

Über Untersuchungen, die bei den $n \rightarrow \pi^*$ -Absorptionen gefundenen Substituenteneinflüsse an weiteren physikalischen Eigenschaften von Azo-Verbindungen – P=O- und C=O-Valenzschwingungsfrequenzen [19, 25, 26] sowie ¹⁴N- und ³¹P-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

[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 ¹⁴N- und ³¹P-Kernresonanzspektren vermaß 1962 freundlicherweise Herr Dr. G. Englert, Freiburg.

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 Substituenteneinflüsse 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 erhält 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. Janssen, 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 2,085 für die K-Schale und 4,035 für die L-Schale zusammen.

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

[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 $IC \approx 19,5 \%$.

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 Elektronegativitätsdifferenz $\Delta EN_{N-N} \equiv 0$ – von 27000 cm^{-1} ($\Delta EN_{N-P} = +0,9$) bis 45000 cm^{-1} ($\Delta EN_{N-F} = -1,0$). 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).

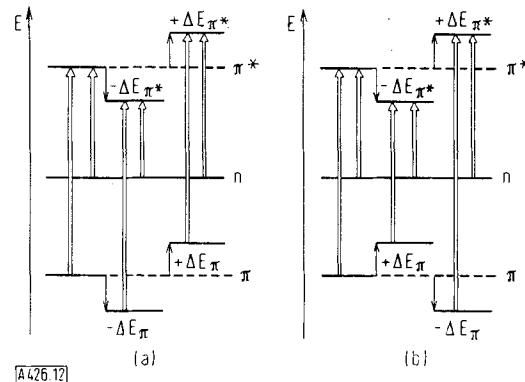


Abb. 12. Induktive (a) und konjugative (b) Substituenteneinflüsse auf π - und π^* -Niveaus von Azoverbindungen.

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 starker 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	B	$\nu_m [\text{cm}^{-1}]$	$\pi \rightarrow \pi^*$ (ber.)		
			$E [\beta]$	$E_{\pi^*} [\beta]$	$\Delta E [\beta]$
C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	31 500	0,660	-0,277	0,937
C ₆ H ₅	COC ₆ H ₅	34 700	0,888	-0,158	1,046
COC ₆ H ₅	COC ₆ H ₅	(35 000) [b]	1,000	-0,017	1,017
COC ₆ H ₅	COOR	(35 000) [b]	1,000	-0,038	1,038
C ₆ H ₅	COOR	34 850	0,893	-0,188	1,081
C ₆ H ₅	R	38 500 [87, 88]	0,865	-0,359	1,224
COOR	COOR	(47 600) [c]	1,402	-0,061	1,463
COOR	R	(<45 000) [d]	1,440	-0,258	1,698
R	R	61 400 [53]	1,500	-0,500	2,000
					67 000

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

[b] Im $35 000 \text{ cm}^{-1}$ -Bereich findet sich ein Wendepunkt (Abschn. C.2.c).

[c] Durch beginnende Lösungsmittel-Eigenabsorption langwellig verschoben.

[d] Nicht vermessen; bis $45 000 \text{ cm}^{-1}$ jedoch keine Absorption [89].

Bezogen auf Azobenzol als Standard decken sich die berechneten Wellenzahlen von Benzoyl-phenyl-diaz, 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 $\alpha_x = \alpha_x + h_N \beta_0$ 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-diazen, 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 Oszillatorkräften 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]	Δ_E [β] [a]	ν_m [cm ⁻¹] [b]
COCl ₆ H ₅	COCl ₆ H ₅	21300	0,963	0,551	0,568	19100
COCl ₆ H ₅	C ₆ H ₅	22550	1,129 0,938 [c]	0,453	0,611	20500
C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	22600	1,072	0,399	0,676	22700
COCl ₆ H ₅	COOR	23000	0,952 0,970 [c]	0,551	0,589	19800
C ₆ H ₅	COOR	23800	0,934 1,113 [c]	0,467	0,655	22000
COOR	COOR	24700	0,963	0,551	0,612	20600
C ₆ H ₅	R	24800	1,000 1,095 [c]	0,434	0,792	26500
COOR	R	26500	1,037 0,915 [c]	0,534	0,793	26600
R	R	28000	1,000	0,500	1,000	33600

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

[b] Bezoogen auf den Wellenzahl-Standard 0,937 β = 31500 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-diazen > Benzoyl-phenyl-diazen > Azobenzol > Phenylazo-alkan > Alkylazo-carbonester > Dialkyl-diazen

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.

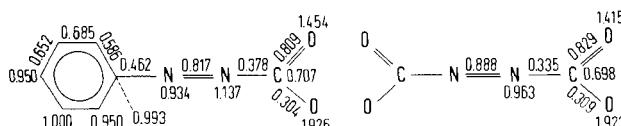
Bei einem Verhältnis Heteroatom:Kohlenstoff = 3:1 steckt der größte Fehler im Carbonester-Kohlenstoff, der bei wei-

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 ($\nu_m = 50100$ cm⁻¹) die korrekte $n \rightarrow \pi^*$ -Anregungsenergie $\nu_m = 24900$ 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



A42613

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

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.

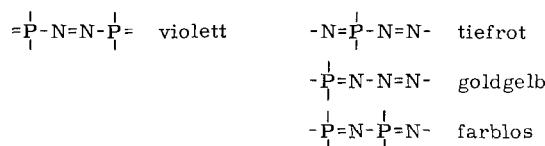
[99] H. Bock, Vorträge auf der Chemiedozenten-Tagung, Freiburg 1964 sowie dem IUPAC-Symposium über phosphororganische Verbindungen, Heidelberg 1964.

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

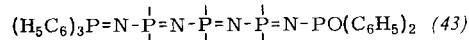
Die P=O-Valenzschwingungsfrequenzen aller Phosphor-Azo-Verbindungen folgen der empirischen Elektronegativitäts-Beziehung nach *Bell, Heisler, Tannenbaum und Goldenson* [100], was für überwiegend induktive Substituenteneffekte auf die Phosphoratome spricht [18, 19, 25]. Bei den durch Konjugation beeinflußten 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-diphenyl-phosphorsäure-Derivate $H_5C_6-N=N-P(C_6H_5)_2$, 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.

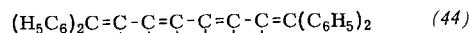
Von uns synthetisierte Phosphor-Stickstoff-Ketten [18, 25, 101] bestätigen durch ihre Farbe die Konjugations-sperrwirkung durch Phosphor(+5) der Koordinationszahl 4 [*].



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 $(C_6H_5)_3P=N-N \sim P(C_6H_5)_3$.

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

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

ringfügiger Winkelauflaufweitung die an zwei Ecken des Phosphor-sp³-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).

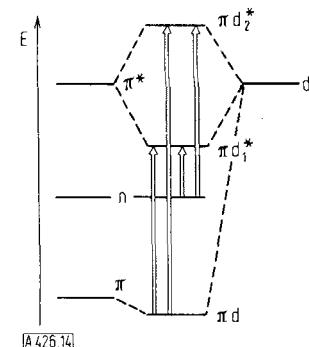


Abb. 14. Energieniveauschema für π^* -d-Wechselwirkung.

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 kurzweligen Kurvenanstiegs im $\pi \rightarrow \pi^*$ -Bereich die geforderte doppelte Zahl von Banden besitzen (Abb. 3); davon die längstwellige mit geringer Intensität ($n \rightarrow \pi d_1^*$ -Übergang?). Obwohl die genaue Lage des $\pi d \rightarrow \pi d_2^*$ -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_1^* - und πd_2^* -Niveaus für Übergänge aus dem gleichen Grundzustand erfüllt: Die Wellenzahl-Differenzen könnten für die beiden ($x = 1,2$) $n \rightarrow \pi d_x^*$ -Banden etwa 15000 cm^{-1} und für die beiden $\pi d \rightarrow \pi d_x^*$ -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.

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).

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

XY	F	OR	NR_2	CR_3	C_6H_5	SiR_3/C_6H_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 $\pi \rightarrow \pi^*$ -Banden die intensitätschwachen langwelligeren 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

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_6H_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_6H_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 verringt 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,

[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.

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.

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