

**Untersuchungen zum UV/VIS-Spektralverhalten von  
Azofarbstoffen: VIII—Quantitative Untersuchungen zur  
Tautomerie substituierter 1-Phenylazo-2-naphthole  
mittels UV/VIS-Spektroskopie**

R. Haessner,<sup>†</sup> H. Mustroph<sup>‡</sup> and R. Borsdorff<sup>†</sup>

<sup>†</sup> Sektion Chemie der Karl-Marx-Universität, Talstraße 35,  
DDR-7010 Leipzig, German Democratic Republic

and

<sup>‡</sup> VEB Filmfabrik Wolfen, Direktorat F/E, Puschkinplatz 1,  
DDR-4440 Wolfen 1, German Democratic Republic

(Received: 8 November, 1984)

**ZUSAMMENFASSUNG**

*Das Tautomeriegleichgewicht substituierter 1-Phenylazo-2-naphthole 1 in Lösung wurde mittels der UV/VIS-Spektroskopie untersucht. Die erhaltenen Absorptionsspektren lassen sich in drei (akzeptorsubstituierte Farbstoffe) bzw. vier (donatorsubstituierte Farbstoffe) Gaußfunktionen separieren. Die längstwellige (4-Peak-Separation) bzw. beide längstwellige (3-Peak-Separation) Gaußfunktionen lassen sich als Hydrazon-absorptionsbanden interpretieren. Die Fläche unter diesen Banden korreliert gut mit NMR-spektroskopisch bestimmten Hydrazon-gehalten. Die Wellenzahlen der Absorptionsmaxima der längstwelligen Banden aminosubstituierter 1 korrelieren gut mit den Hammett- $\sigma$ -Konstanten der entsprechenden Aminsubstituenten. Man erhält den erwarteten positiven Anstieg der Korrelationsgeraden. Bei den akzeptor-substituierten 1-Phenylazo-2-naphtholen 1 fällt die Korrelation deutlich schlechter aus.*

*Die beschriebene Methode eignet sich zur Bestimmung der Hydrazon-gehalte in unterschiedlichen Lösungsmitteln oder polymeren Schichten.*

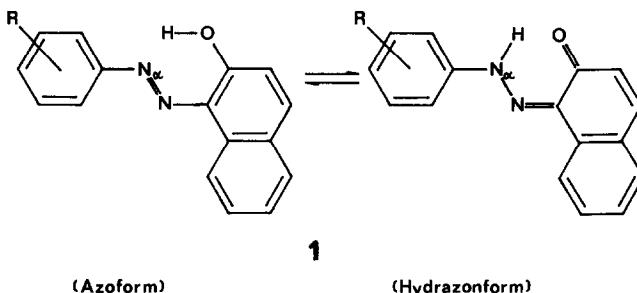
## SUMMARY

The tautomeric composition of 1-phenylazo-2-naphthols **1** has been investigated in solution by means of UV/VIS spectroscopy. The absorption spectra obtained may be separated into three (acceptor-substituted dyes) or four (donor-substituted dyes) Gaussian functions. Interpreting the longest-wavelength (four-peak-separation) or both longest-wavelength (three-peak-separation) Gaussian functions as hydrazone absorption bands, the area of these functions correlates well with hydrazone contents, measured by means of NMR spectroscopy. Utilizing only the frequency of the longest-wavelength band of amino-substituted **1** a good correlation with Hammett- $\sigma$  is obtained. The expected positive slope is obtained. Correlation is poorer in the case of acceptor-substituted **1**.

The method described is convenient to calculate substituent dependent hydrazone contents in different solvents or in polymer layers.

## 1. EINFÜHRUNG

Das Azo-Hydrazon-Gleichgewicht bei den in der Textilfärberei und der Filmindustrie vielfältig eingesetzten 1-Phenylazo-2-naphtholen 1 beeinflußt sowohl Farbe als auch photochemische Stabilität wesentlich. Die Bestimmung der Azo-Hydrazon-Gleichgewichtskonstanten bzw. des Anteils Hydrazonform im Gleichgewicht [H] ist mit Hilfe der NMR-Spektroskopie<sup>1-4</sup> in Lösung zuverlässig möglich. Qualitative—im Falle der 1-Phenylazo-4-naphthole<sup>5</sup> auch quantitative—Aussagen sind mit der UV-Spektroskopie gut möglich (z.B. Refs 6-8). Die u.a. von Saito *et al.*<sup>9</sup> versuchte quantitative Bestimmung der Gleichgewichtskonstanten beruht auf teilweise drastischen Vereinfachungen. Insbesondere läßt sich die starke Überlappung von Azo- und Hydrazonabsorptionsbande nicht



**Scheme 1.**

einfach vernachlässigen, sowie die Gleichheit der Extinktionskoeffizienten von Azo- und Hydrazonform nicht einfach voraussetzen.

Eine quantitative Behandlung der Tautomerie mittels der UV/VIS-Spektroskopie erfordert in erster Linie eine Separation der Absorptionsbanden von Azo- und Hydrazonform. Eine solche Bandentrennung lässt sich unter Vorgabe der mathematischen Beschreibung der Absorptionsbanden—z. B. als Gauß- oder Lorentzfunktion—numerisch vergleichsweise einfach durchführen.<sup>10,11</sup>

Obwohl die Bandentrennung bis heute überwiegend im IR-Bereich genutzt wird, eignet sie sich auch gut zur Analyse der Absorptionsspektren sowohl akzeptorsubstituierter—einschließlich des unsubstituierten—als auch stark donatorsubstituierter **1**. Der Bereich schwach donatorsubstituierter **1** liefert schwierig interpretierbare Spektren (insbesondere **1** ( $R = 4'$ -OCH<sub>3</sub>)).

## 2. EXPERIMENTELLES

Die Synthese der Farbstoffe, auch des <sup>15</sup>N-markierten **1h** (siehe Tab. 1) erfolgten nach Standardvorschriften.<sup>12</sup>

### *UV/VIS-Spektren*

Die Messungen erfolgten mit einem SPECORD UV/VIS (VEB Carl-Zeiss, Jena) bzw. einem Spektralphotometer Modell 330 (Perkin-Elmer). Die Farbstofflösungen in 1 cm Küvetten wurden bis zu einer Maximalextinktion von 1 verdünnt. Die Spektrendigitalisierung für die Bandentrennung erfolgte manuell in 1-nm-Schritten. Der Auswertebereich erstreckte sich generell von  $\lambda_{\text{Anf}} = 370$  nm für **1a**<sub>1</sub> bis **1h** bzw.  $\lambda_{\text{Anf}} = 400$  nm für **1m**<sub>2</sub> bis **1m**<sub>10</sub> bis zu einem langwelligen Ende der Absorption  $\lambda_{\text{End}}$  mit einer Extinktion  $\leq 0.02$ .

### *Bandentrennung*

Sie erfolgte nach dem Algorithmus von Derflinger *et al.*<sup>10</sup> auf einem KRS 4201. Die Rechnungen einschließlich der Startparametersuche für das iterative Verfahren verliefen dabei für **1a**<sub>1</sub> bis **1h** im wesentlichen unproblematisch. Für die Vierbandensysteme von **1m**<sub>2</sub> bis **1m**<sub>10</sub> konvergierte das Verfahren erst in der Nähe der optimalen Lösung zuverlässig. Hier ließ sich eine Lösung am besten nach folgender wiederholter Verfahrensweise finden: Nach erfolgter Wahl der Startparameter die charakteristischen Werte der 1. Bande konstanthalten und

nur die der 2. bis 4. Bande optimieren. Anschließend die gefundenen Parameter der 4. Bande konstanthalten und nur die der 1. bis 3. optimieren.

Nach mehrmaliger Anwendung des Verfahrens ließ sich dann meist der volle 4-Banden-Parametersatz optimieren.

### NMR-Spektren

Die  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren der 0,05 m Farbstofflösungen wurden an einem BS 487 C (Tesla, Brno) bei 80 MHz aufgenommen. Als Referenzsubstanz in dieser Arbeit dienten entweder externes Hexamethyldisiloxan (HMDSO) bzw. auch der intensivste Lösungsmittelpeak. Angaben der chemischen Verschiebung sind damit nicht sinnvoll.

## 3. ANALYSE DER VIS-SPEKTREN SUBSTITUIERTER 1-PHENYLAZO-2-NAPHTHOLE

### 3.1. Untersuchungsmethode

Das Bandentrennungsverfahren nach Derflinger *et al.*<sup>10</sup> setzt voraus, daß sich das gemessene Spektrum aus einer Summe differenzierbarer Funktionen—hier Gauß-Funktionen—mathematisch gut nähern läßt.

$$E(\lambda) = E_0 \exp - \frac{(\lambda - \lambda_0)^2}{b_0^2} \quad (1)$$

Die gewählte Darstellung  $E$  gegen  $\lambda$  gleicht eine Unsymmetrie der Absorptionsbanden, die bei energielinearer Spektendarstellung auftritt aus.<sup>13</sup>

Alle in dieser Arbeit untersuchte akzeptorsubstituierten und das unsubstituierte **1** lassen sich durch die Summation dreier Gaußkurven gut nähern (Abb. 1).

Für die aminosubstituierten **1** ergibt sich eine Separation in 4 Banden. Als Maß für die Qualität der Bandenanalyse diente die Fehlersumme

$$F = \sqrt{\frac{1}{n} \sum_{i=\lambda_{\text{Auf}}}^{\lambda_{\text{End}}} (E_{\text{ber},i} - E_{\text{meß},i})^2}$$

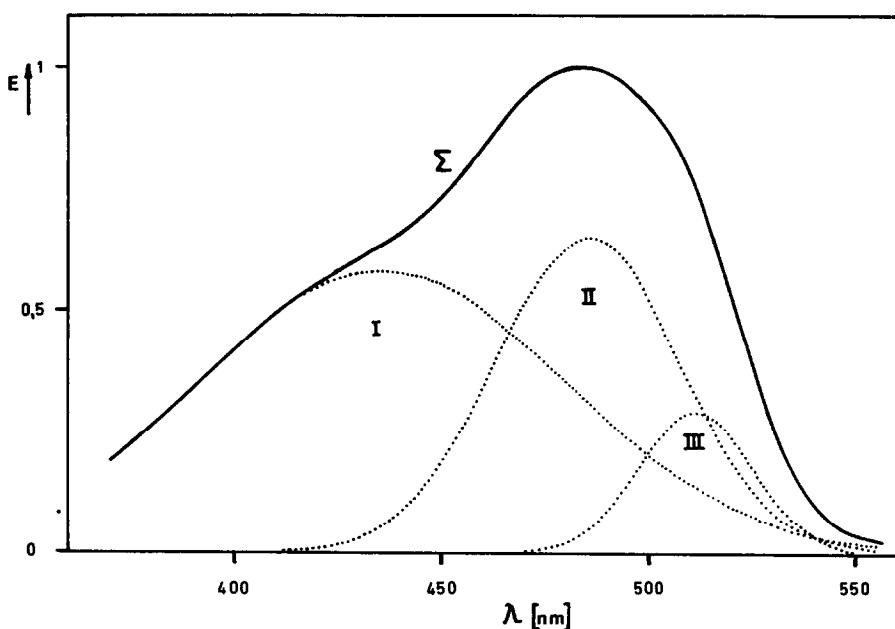


Abb. 1. Beispiel einer Bandenanalyse für den Farbstoff  $1c_3$  (hier in Ethanol); die gemessene und berechnete Summenkurve decken sich innerhalb der Strichbreite.

mit

$E_{\text{meß},i}$  = gemessene Extinktionswerte der Farbstoffe bei  $\lambda = i$ ,

$E_{\text{ber},i}$  = durch Summation aus den Einzelbanden ermittelte Extinktionswerte bei  $\lambda = i$  und

$n$  = Anzahl der Meßpunkte.

Bei den in Tab. 1 zusammengestellten Ergebnissen der Bandenseparation akzeptorsubstituierter 1-Phenylazo-2-naphthole **1** liegt dieser Fehler überwiegend unterhalb 1 % der Maximaextinktion.

Für die nahezu substituentenunabhängige Breite der drei Absorptionsbanden gilt

$$b_{0,I} = 67.89 \pm 2.88 \text{ nm},$$

$$b_{0,II} = 32.14 \pm 1.08 \text{ nm} \text{ und}$$

$$b_{0,III} = 16.24 \pm 0.93 \text{ nm}.$$

Für die Auswertung der Spektren donatorsubstituierter **1** sind nur die Parameter der 4. Bande von Bedeutung (Tab. 2).

TABELLE 1

Ergebnisse der Bandentrennung akzeptorsubstituierter 1-Phenylazo-2-naphthole **1** in verschiedenen Lösungsmitteln<sup>a</sup>

Verb.	R	Lösungsmittel	$\lambda_{0,1}$ (nm)	$\lambda_{0,II}$ (nm)	$\lambda_{0,III}$ (nm)	$E_{0,1}$	$E_{0,II}$	$E_{0,III}$	$f_{rel,Hydr}$	F
<b>1a<sub>1</sub></b>	2'-NO <sub>2</sub>	CHCl <sub>3</sub>	414.3	485.7	510.9	0.442	0.758	0.383	40.2	0.0011
<b>1a<sub>2</sub></b>	3'-NO <sub>2</sub>	CHCl <sub>3</sub>	423.7	478.4	504.3	0.617	0.666	0.255	31.4	0.0067
<b>1a<sub>3</sub></b>	4'-NO <sub>2</sub>	CHCl <sub>3</sub>	438.2	489.3	515.5	0.461	0.727	0.344	43.1	0.0035
<b>1b</b>	4'-COCH <sub>3</sub>	CHCl <sub>3</sub>	435.3	490.8	518.3	0.446	0.757	0.332	43.7	0.0042
<b>1c<sub>1</sub></b>	2'-CN	CHCl <sub>3</sub>	429.9	480.8	506.0	0.635	0.593	0.239	30.4	0.0141
<b>1c<sub>2</sub></b>	3'-CN	CHCl <sub>3</sub>	427.1	480.1	505.8	0.627	0.630	0.233	29.2	0.0060
<b>1c<sub>3</sub></b>	4'-CN	CHCl <sub>3</sub>	433.2	485.6	512.4	0.528	0.705	0.296	38.3	0.0044
<b>1d<sub>1</sub></b>	2'-F	CHCl <sub>3</sub>	426.8	484.6	512.9	0.567	0.691	0.322	33.5	0.0060
<b>1d<sub>2</sub></b>	3'-F	CHCl <sub>3</sub>	424.5	482.4	510.9	0.581	0.696	0.349	33.6	0.0042
<b>1d<sub>3</sub></b>	4'-F	CHCl <sub>3</sub>	420.8	481.8	513.9	0.804	0.623	0.397	26.2	0.0104
<b>1e<sub>1</sub></b>	2'-Cl	CHCl <sub>3</sub>	428.5	486.0	514.0	0.511	0.727	0.357	37.7	0.0065
<b>1e<sub>2</sub></b>	3'-Cl	CHCl <sub>3</sub>	425.3	483.1	511.2	0.587	0.682	0.324	32.6	0.0055
<b>1e<sub>3</sub></b>	4'-Cl	CHCl <sub>3</sub>	427.0	487.2	518.1	0.615	0.686	0.362	32.3	0.0072
<b>1f<sub>1</sub></b>	2'-Br	CHCl <sub>3</sub>	427.9	484.9	512.9	0.534	0.710	0.344	36.0	0.0072

<b>1f<sub>2</sub></b>	3'-Br	CHCl <sub>3</sub>	424.9	483.1	511.7	0.580	0.711	0.336	34.9	0.0051
<b>1f<sub>3</sub></b>	4'-Br	CHCl <sub>3</sub>	427.0	488.0	518.4	0.585	0.701	0.343	33.6	0.0059
<b>1g<sub>1</sub></b>	2'-I	CHCl <sub>3</sub>	430.9	487.3	515.7	0.614	0.648	0.291	30.5	0.0128
<b>1g<sub>2</sub></b>	3'-I	CHCl <sub>3</sub>	427.0	483.9	512.5	0.580	0.694	0.337	34.0	0.0054
<b>1g<sub>3</sub></b>	4'-I	CHCl <sub>3</sub>	428.9	491.5	522.2	0.547	0.714	0.320	35.0	0.0070
<b>1h</b>	H	Diethylether	423.6	477.1	506.0	0.917	0.461	0.332	17.9	0.0135
		Cyclohexan	425.5	478.4	507.8	0.904	0.441	0.310	17.7	0.0207
		Aceton	422.0	479.8	508.0	0.846	0.555	0.328	22.0	0.0080
		CCl <sub>4</sub>	423.1	481.7	510.5	0.758	0.595	0.343	25.2	0.0154
		CS <sub>2</sub>	431.6	488.0	519.2	0.730	0.593	0.380	26.9	0.0090
		Benzen	424.0	482.5	511.6	0.748	0.595	0.352	24.8	0.0127
		Acetonitril	419.2	479.1	506.7	0.778	0.624	0.322	25.6	0.0078
		DMSO	423.3	484.6	513.8	0.726	0.626	0.338	26.0	0.0076
		CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	420.8	483.4	511.9	0.651	0.686	0.352	30.5	0.0078
		CHCl <sub>3</sub>	418.1	484.6	513.4	0.580	0.753	0.375	35.1	0.0064

<sup>a</sup>  $\lambda_{0,i}$  = Absorptionsmaximum der *i*-ten separierten Bande;  $E_{0,i}$  = Extinktion im Absorptionsmaximum der *i*-ten Bande;  $f_{rel,Hydr}$  = Fläche unter der 2. und 3. Bande in Relation zur Fläche unter allen drei Banden.

TABELLE 2

Wesentliche Parameter der Bandenseparation donatorsubstituierter **1** in  $\text{CHCl}_3$  im Vergleich zu NMR-Daten; bei einer früheren Veröffentlichung<sup>4</sup> entnommenen Verbindungsindizierung ergaben fehlende Verbindungen numerische Schwierigkeiten bei der Bandentrennung

Verb.	R	$\lambda_{0,IV}$ (nm)	$E_{0,IV}$	$f_{rel., Hydr}$	$[\text{H}]_{\text{NMR}}^4$	$\sigma^{14-16}$	F
<b>1m<sub>2</sub></b>	4'-Morpholino	544.2	0.363	17.0	29.7	-0.60	0.0036
<b>1m<sub>3</sub></b>	4'-Piperidino	556.5	0.271	15.8	25.8	-0.74	0.0031
<b>1m<sub>4</sub></b>	4'-N(Et)(C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> Cl)	573.8	0.206	9.2	23.2	-0.82	0.0083
<b>1m<sub>5</sub></b>	4'-N(Et)(C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OH)	578.5	0.189	9.2	22.2	-0.87	0.0063
<b>1m<sub>7</sub></b>	4'-N(Me) <sub>2</sub>	577.1	0.190	9.3	21.2	-0.83	0.0063
<b>1m<sub>8</sub></b>	4'-N(Et) <sub>2</sub>	587.7	0.159	8.5	20.3	-0.902	0.0064
<b>1m<sub>9</sub></b>	4'-Pyrrolidino	588.5	0.158	8.1	17.5	-0.91	0.0059
<b>1m<sub>10</sub></b>	4'-N(C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> CN)(C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OH)	556.7	0.258	11.7	30.8	-0.77	0.0061

Der volle Lösungsparametersatz sei am Beispiel von **1m<sub>3</sub>** angeführt:

$$\lambda_{0,I} = 452.1 \text{ nm}, E_{0,I} = 0.653, b_{0,I} = 58.1 \text{ nm},$$

$$\lambda_{0,II} = 472.2 \text{ nm}, E_{0,II} = 0.142, b_{0,II} = 18.3 \text{ nm},$$

$$\lambda_{0,III} = 502.7 \text{ nm}, E_{0,III} = 0.530, b_{0,III} = 27.8 \text{ nm},$$

$$\lambda_{0,IV} = 556.5 \text{ nm}, E_{0,IV} = 0.271, b_{0,IV} = 58.7 \text{ nm}.$$

### 3.2. Bandenzuordnung

Für die in Tab. 1 aufgeführten Derivate von **1** gilt folgende Zuordnung:

Band I —Azoform,

Band II —Hydrazoneform und

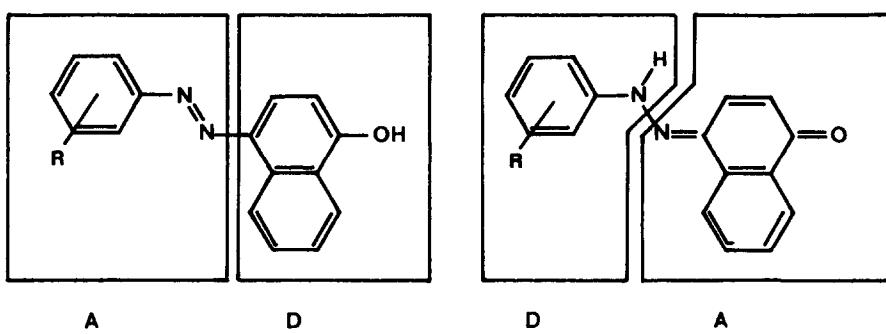
Band III—Hydrazoneform.

Die zuverlässige Zuordnung ist auf drei Wegen möglich.

(a) Das *O*-methylierte 1-Phenylazo-2-naphthol (stabilisierte Azoform) absorbiert bei 380 nm.<sup>17</sup> Das Absorptionsmaximum der ersten Bande kommt diesem Wert am nächsten.

(b) Substituierte 1-Phenylazo-4-naphthole<sup>18</sup> und substituierte **1**<sup>16</sup> lassen sich als CT-Chromophore auffassen. Der längstwellige Elektronenübergang in der Azoform entspricht einem intramolekularen Charge-Transfer vom Naphtholring (D) in das Phenylazosystem (A).

Elektronenakzeptorsubstituenten am Phenylrest erhöhen die Elektronenaffinität des Phenylazosystems, wodurch sie die längstwellige Absorp-



Scheme 2.

tionsbande bathochrom verschieben. Der längstwellige Elektronenübergang in der Hydrazonform entspricht einem intramolekularen Charge-Transfer vom Phenylaminsystem (D) in das Naphthochinoniminsystem (A). Somit senken Elektronendonatorsubstituenten am Phenylrest das Ionisierungspotential des Phenylaminsystems und verschieben demzufolge die längstwellige Absorptionsbande bathochrom.

In  $\text{CHCl}_3$  erhält man die theoretisch erwartete Abhängigkeit der Absorptionsmaxima der ersten und dritten Bande von den Hammett- $\sigma$ -Substituentenkonstanten:

$$\tilde{\nu}_{0,1}(\sigma) = -840 \text{ cm}^{-1} \cdot \sigma + 27\,733 \text{ cm}^{-1} \quad (2)$$

$$r = -0.676$$

und

$$\tilde{\nu}_{0,III}(\sigma) = 340 \text{ cm}^{-1} \cdot \sigma + 19\,347 \text{ cm}^{-1} \quad (3)$$

$$r = 0.434.$$

Für die zweite Bande erhält man ebenfalls einen positiven, jedoch sehr kleinen Anstieg.

Die außerordentlich schlechten Korrelationskoeffizienten (vgl. auch Ref. 19) erlauben natürlich keine Vorhersage von Absorptionsmaxima; die Tendenz ist jedoch eindeutig (Abb. 2).

Die Zusammengehörigkeit von Bande II und III ergibt sich aus der substituentenunabhängigen näherungsweisen Konstanz des Quotienten  $E_{0,II}/E_{0,III}$ .

Auch im Falle der Derivate von 1 ist die Korrelation von  $\tilde{\nu}_{0,1} - \tilde{\nu}_{0,III}$  gegen die Hammett- $\sigma$ -Substituentenkonstanten<sup>19</sup> bedeutend besser:

$$\Delta\tilde{\nu}(\sigma) = -1180 \text{ cm}^{-1} \cdot \sigma + 4386 \text{ cm}^{-1} \quad (4)$$

$$r = -0.9600.$$

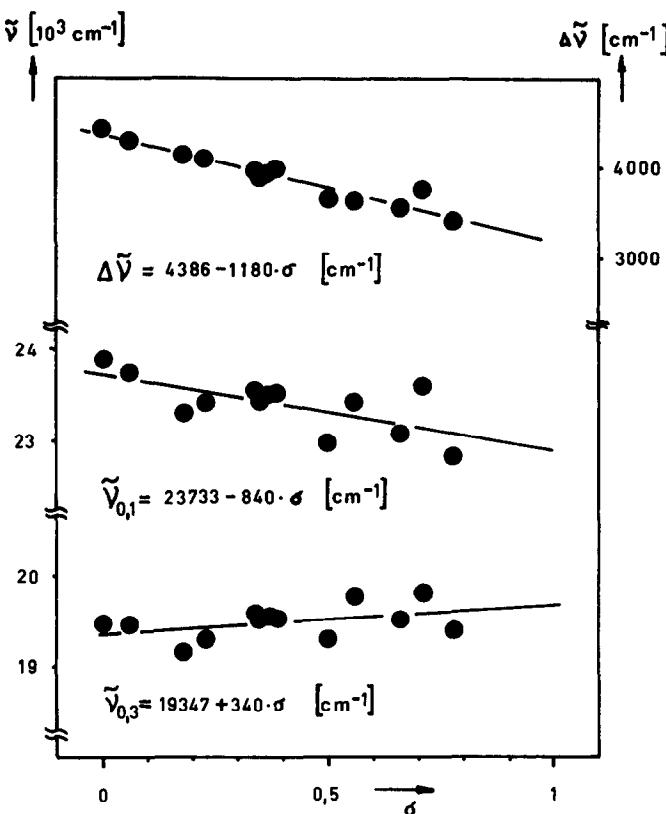


Abb. 2. Substituentenabhängigkeit der Absorptionsmaxima der 1. und 3. Bande akzeptorsubstituierter **1** nach dem CT-Modell ( $\sigma$  nach McDaniel *et al.*<sup>20</sup>).

Zahlenmäßig vergleichbare Anstiege der Abhängigkeit gemäß Gl. (2) bis (4) erhält man auch für F-Cellit und Ethanol (nicht in Tab. 1).

(c) Aus den Daten der UV/VIS-Bandentrennung erhält man nur unter der angegebenen Zuordnung eine vernünftige Beziehung zu NMR-Daten bezüglich der Azo-Hydrazon-Gleichgewichtskonstanten (siehe unten).

Für die in Tab. 2 aufgeführten Verbindungen lässt sich bisher nur die 4. Bande eindeutig der Hydrazonform zuordnen. Die übrige Zuordnung ist noch unklar, für die Untersuchungen dieser Arbeit aber auch nicht unbedingt erforderlich. Die Zuordnung der 4. Bande zur Hydrazonform stützt sich auf Lösungsmittelleinflüsse<sup>16</sup> sowie die ausgezeichnete Hammett-Abhängigkeit der Absorptionsmaxima (Abb. 3).

Bezüglich des wesentlich größeren Anstiegs der Ausgleichsgeraden

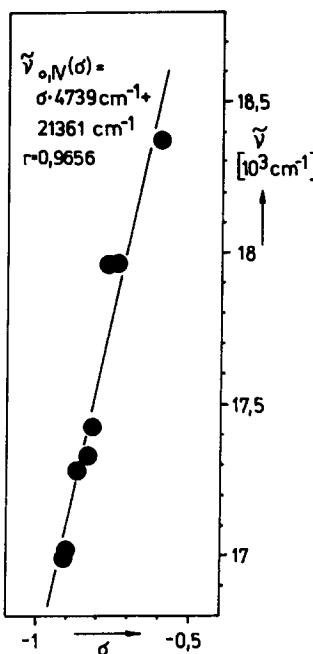


Abb. 3. Substituentenabhängigkeit des Absorptionsmaxima der 4. Bande donator-substituierter **1**.

gegenüber der in Abb. 2 verleihe man die Interpretation zu Pyrazolonazo-farbstoffen.<sup>21</sup>

### 3.3. Lösungsmittelabhängigkeit der Azo-Hydrazone-Tautomerie von **1h**

Die NMR-spektroskopische Ermittlung der Azo-Hydrazone-Gleichgewichtskonstanten<sup>1</sup> aus  $^1J(^{15}\text{N}_\alpha, ^1\text{H})$  mit einer Kopplungskonstante von 96 Hz für die reine Hydrazoneform beschränkt sich auf aprotische Lösungsmittel (Tab. 3).

Man erhält eine Lösungsmittelabhängigkeit des Gleichgewichtsanteiles Hydrazonform [H], die mit keiner der bekannten Lösungsmittelparameterreihen einen sinnvollen Zusammenhang ergibt. Es besteht jedoch ein eindeutiger mathematischer Zusammenhang mit den Ergebnissen der Bandentrennung:

$$[\text{H}]_{\text{UV/VIS}(E)} = 0.870 \cdot [\text{H}]_{\text{NMR}} - 0.019\,43 \quad (5)$$

$$r = 0.9689$$

TABELLE 3

Vergleich der Kopplungskonstanten  $^1J(^{15}N_\alpha, ^1H)$  in 1h und dem daraus abgeleiteten Anteil Hydrazonform mit der relativen Oszillatorstärke der Summe von 2. und 3. Bande  $f_{\text{rel. Hydr}}$  und dem Extinktionsmaximum der Summe von 2. und 3. Bande ( $E_{2+3}$ )

Lösungsmittel	$^1J(^{15}N_\alpha, ^1H)$	[H]	$f_{\text{rel. Hydr}}$	$E_{2+3}$
Diethylether	42.2	0.439	17.9	0.522
Cyclohexan	43.5	0.453	17.7	0.500
Aceton	48.6	0.506	22.0	0.605
CCl <sub>4</sub>	50.4	0.525	25.2	0.647
CS <sub>2</sub>	51.1	0.532	26.9	0.644
Benzin	51.9	0.541	24.8	0.642
Acetonitril	55.4	0.577	25.6	0.669
DMSO	56.8	0.592	26.0	0.663
CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	60.9	0.634	30.5	0.727
CHCl <sub>3</sub>	65.0	0.677	35.1	0.791

mit

$$[H]_{\text{UV/VIS}(E)} = \frac{E_{2+3}}{E_{0,1} + E_{2+3}},$$

$E_{2+3}$  = maximale Extinktion der Summe von 2. und 3. Bande,  
 $[H]_{\text{NMR}}$  = über  $^1J(^{15}N_\alpha, ^1H)$  ermittelter Anteil Hydrazonform im Gleichgewicht,

und

$$[H]_{\text{UV/VIS}(f)} = 0.67 \cdot [H]_{\text{NMR}} - 0.117 \quad (6)$$

$$r = 0.9586$$

mit

$$[H]_{\text{UV/VIS}(f)} = f_{\text{rel. Hydr}} \cdot 0.01$$

Trotz der etwas besseren Korrelation von  $[H]_{\text{UV/VIS}(E)}$  mit  $[H]_{\text{NMR}}$  erweist sich  $[H]_{\text{UV/VIS}(f)}$  für die weiteren Betrachtungen als günstiger. Insbesondere ist es dadurch problemloser möglich, die Werte von Tab. 1 und Tab. 2 miteinander zu vergleichen.

Das logisch eigentlich unbegründete Absolutglied in Gl. (5) und (6) röhrt u.a. von  $n$ ,  $\pi^*$ -Absorptionen her, die sich mit Sicherheit noch unter der Azoabsorptionsbande verstecken, mathematisch aber nicht mehr sinnvoll separiert werden können.

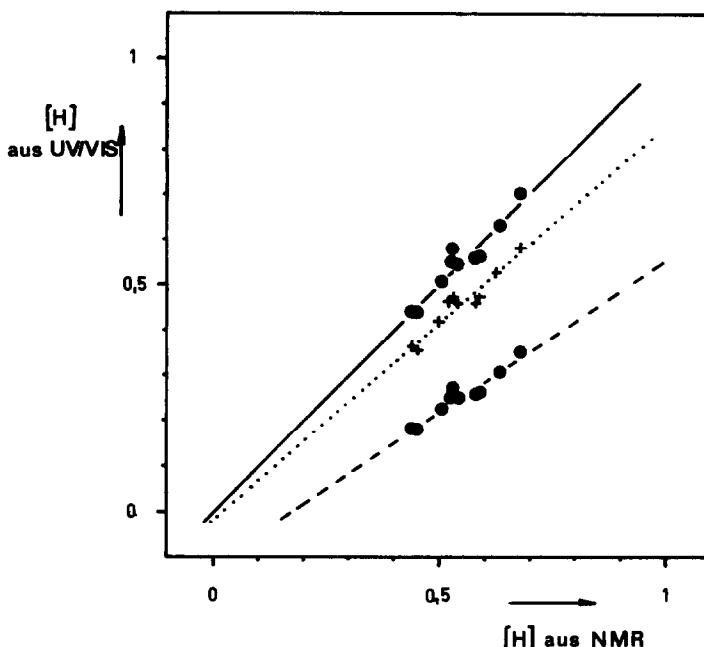


Abb. 4. Vergleich zwischen den NMR- und UV/VIS-spektroskopisch ermittelten Anteilen Hydrazonform im Gleichgewicht von **1h** in verschiedenen Lösungsmitteln ( $[H]_{UV/VIS}$  unten nach Gl. (5), in der Mitte nach Gl. (6) und oben nach Gl. (7)).

### 3.4. Substituentenabhängigkeit der Azo-Hydrazone-Gleichgewichtskonstanten aus UV/VIS-Daten

Die Ausgleichsfunktion Gl. (6) lässt sich durch einfaches Umstellen dazu nutzen, den Anteil Hydrazonform im Gleichgewicht  $[H]$  bzw. die Azo-Hydrazone-Gleichgewichtskonstante aus UV/VIS-Daten zu bestimmen (vgl. Abb. 4):

$$[H] = \frac{f_{rel,Hydr} + 0.117}{0.67} \quad (7)$$

Diese Beziehung gilt eigentlich nur für **1h** in verschiedenen Lösungsmitteln. Die Anwendung von Gl. (7) auf verschiedene substituierte **1** lässt durch die Substituentenabhängigkeit der Extinktionskoeffizienten sowohl von der Azo- als auch der Hydrazonform Fehler erwarten. Der Vergleich von  $[H]$  ermittelt nach Gl. (7) für die verschiedenen substituierten **1** aus Tab. 1 und 2 mit NMR-spektroskopisch bestimmten Hydrazongehalten<sup>4</sup>

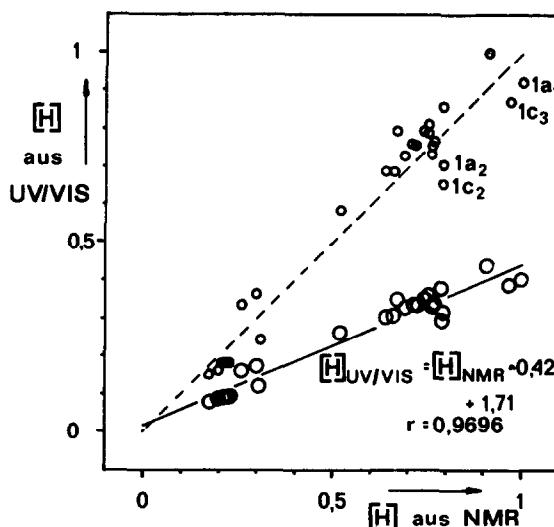


Abb. 5. Vergleich der Anteile Hydrazoneform  $[H]$  bestimmt in  $\text{CHCl}_3$  aus UV/VIS-Daten dieser Arbeit nach Gl. (8) mit denen in  $\text{CDCl}_3$  aus NMR-Daten.<sup>4</sup>

liefert dennoch eine brauchbare, aber noch keinesfalls optimale Übereinstimmung. Zwischen  $[H]_{\text{UV/VIS}(f)}$  und  $[H]_{\text{NMR}}$  bei unterschiedlich substituierten **1** besteht folgender Zusammenhang:

$$[H]_{\text{UV/VIS}(f)} = 0.42 \cdot [H]_{\text{NMR}} + 0.0171 \quad (8)$$

$r = 0.9696$ .

Nach Umstellung analog Gl. (7) ermöglicht diese Beziehung die Bestimmung von Azo-Hydrazone-Gleichgewichtskonstanten (Abb. 5) beliebig substituierter **1**.

Die Gleichung (8) beschreibt auch die in Abb. 4 wiedergegebene Lösungsmittelabhängigkeit des Anteils Hydrazoneform in **1h** noch durchaus befriedigend, so daß sich die Anwendung von Gl. (8) auf die Beschreibung der lösungsmittel- und substituentenabhängigen Azo-Hydrazone-Tautomerie subst. **1** eignet.

## LITERATUR

1. A. H. Berrie, P. Hampson, S. W. Longworth and A. Mathias, *J. Chem. Soc. B*, 1308 (1968).
2. A. Lyčka and D. Šnobl, *Collect. Czech. Chem. Commun.*, **46**, 892 (1981).

3. J. Kelemen, S. Moss, H. Sauter and T. Winkler, *Dyes & Pigments*, **3**, 27 (1982).
4. R. Haessner, H. Mustroph and R. Borsdorf, *J. prakt. Chem.*, **327** (1985) im Druck.
5. R. Hempel and H. Viola, *Acta Polymerica*, **30**, 450 (1979).
6. A. Burawoy, A. G. Salem and A. R. Thompson, *J. Chem. Soc.*, 4793 (1952).
7. J. Kelemen, S. Moss and S. Glitsch, *Dyes & Pigments*, **5**, 83 (1984).
8. Y. Matsunaga and M. Shimane, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **45**, 295 (1972).
9. I. Saito, Y. Bansho and A. Kakuta, *Kôgyô Kagaku Zasshi*, **70**, 1715 (1967).
10. G. Derflinger and H. Lischka, *Mh. Chem.*, **99**, 1851 (1968).
11. J. Pitha and R. N. Jones, *Can. J. Chem.*, **44**, 3031 (1966).
12. H. Mustroph, J. Marx and J. Epperlein, *Acta Polymerica*, **34**, 336 (1983).
13. J. S. Challice and G. M. Clarke, *Spectrochim. Acta*, **21**, 791 (1965).
14. *Spravočník Chimika*, S. 961, Chimija, Moskau, 1964.
15. H. Mustroph and J. Epperlein, *J. prakt. Chem.*, **322**, 49 (1980).
16. H. Mustroph and R. Bartel, *J. prakt. Chem.*, **324**, 743 (1982).
17. G. Gabor, Y. Frei, D. Gegiou, M. Kaganowitch and E. Fischer, *Isr. J. Chem.*, **5**, 193 (1967).
18. J. Griffiths, *Colour and constitution of organic molecules*, London, Academic Press, 1976, S. 191.
19. J. Griffiths, *J. Soc. Dyers Colour.*, **88**, 106 (1972).
20. D. H. McDaniel and H. C. Brown, *J. Org. Chem.*, **23**, 420 (1958).
21. H. Mustroph, *J. prakt. Chem.*, **327**, 121 (1985).