

Bol. inst. quim. univ. nal. auton. Méx. VIII págs. 108-115 (1956).

EL ESPECTRO DE ABSORCION DEL GRUPO AZO AROMATICO Y COMPUESTOS RELACIONADOS. I. AZOXIBENCENOS*

*Peter H. Gore** y Owen H. Wheeler****

Contribución conjunta del Departamento de Química del Acton Technical College y del Instituto de Química de la Universidad Nacional Autónoma de México.

Con la excepción de algunos estudios anteriores (1), del efecto de los sustituyentes en el espectro de absorción del azoxibenceno, no se ha intentando un estudio sistemático de este tema. El objeto de este trabajo es el dar estos datos, especialmente el de los *trans*-azoxibencenos simétricamente disustituidos.

Recientemente se ha demostrado (2) que la absorción en el ultravioleta de los compuestos azoxi alifáticos, presenta dos bandas, un máximo cerca de 220 $m\mu$ (ϵ 7,000) y una inflexión cerca de 275 $m\mu$ (ϵ 50). Sin embargo, no se ha intentando interpretar estas dos bandas. Parece probable que la banda cerca de 220 $m\mu$, siendo de alta intensidad, se debe a una transición electrónica (banda E) implicando el sistema $-N=N-$ y a que, como es de esperarse, los grupos alquilo desplazan esta banda de 4 a 7 $m\mu$. La banda más débil, cerca de 270 $m\mu$, se debe probablemente a una transición del radical en los grupos azoxi (banda R), correspondiente a la banda cerca de 350 $m\mu$ ($\epsilon \sim 10$) en el azometano (3). La coordinación de un átomo de oxígeno, conduce a un deslizamiento hipsocrómico y a un aumento en la intensidad de la absorción y este es el efecto típico de la sustitución sobre bandas R (4).

* Traducido del *J. Am. Chem. Soc.*, 78, 2160 (1956), con permiso de los editores.

** Acton Technical College, Londres.

*** Universidad Nacional Autónoma de México.

Se ha preparado una serie de azoxibencenos y se han tomado sus espectros (Tabla I). La absorción tiene lugar en tres regiones principales a 230, 260 y 320 $m\mu$ (designados bandas E_1 —, E_2 y K). La banda R de los compuestos azoxi alifáticos se sumergirá en la banda de alta intensidad cerca de 320 $m\mu$. Esta es una diferencia respecto a los espectros de los azobencenos (5), por otra parte muy parecidos, en los cuales las bandas R se encuentran en la región visible, puesto que la banda R de los compuestos azo alifáticos está en una longitud de onda mayor (3) y sufre un deslizamiento batocrómico hacia la región visible cercana en los derivados del benceno.

La banda (E_1) cerca de 230 $m\mu$ * no es afectada apreciablemente en la longitud de onda por la sustitución, registrándose cambios solamente en la intensidad de absorción. También en los espectros de las fenilnitronas (6a) y de los azobencenos (6b) se encuentra una banda similar, que puede atribuirse a transiciones electrónicas en los anillos de benceno, originadas por la banda E del benceno (circa 205 $m\mu$, ϵ 6,300) (7) que ha sido desplazada por la substitución del grupo azoxi a cerca de 230 $m\mu$ y que no es desplazada apreciablemente por substituciones posteriores. Esta banda E_1 aparece algunas veces como dos máximos separados, lo cual puede deberse a una polarización desigual de los dos anillos de benceno** por el grupo azoxi asimétrico; estos máximos dobles no se encuentran en los compuestos azo (6a).

El azoxibenceno mismo y algunos de sus derivados muestran una segunda banda (E_2). La posición real de la banda de absorción (circa 250 $m\mu$) sugiere que la transición E_2 implica a uno de los anillos de benceno y a la ligadura azoxi. En muchos de los compuestos disustituídos, la banda E_2 se sumergirá en la banda E_1 , que es siempre de mayor intensidad.

La banda K en los derivados disustituídos 4,4' (Tabla I) muestra una serie de pronunciados deslizamientos batocrómicos con $I < F < Me < Cl < Br < NO_2 < OMe < fenilo$. El deslizamiento hipsocrómico del yodo es anormal, pero esto se ha observado también en el espectro de otros compuestos bencenoides (7). La secuencia batocrómica de los otros átomos es la observada usualmente (7, 8) y está en orden

* Esta banda no fue encontrada en la mayoría de los primeros trabajos.

** α significa substitución en el anillo remoto del grupo $N \rightarrow O$ y β en el otro anillo.

inverso a los efectos inductivos en la reactividad química (9). Sin embargo, el orden de los efectos mesoméricos (10) vg., $F < Me < Cl < Br < I < OMe < fenilo$, sigue una secuencia muy parecida a la de los desplazamientos batocrómicos, lo cual sugiere que el efecto mesomérico es el más importante. Este efecto bajará el nivel de energía del estado de excitación, disminuyendo en esta forma la energía de la transición, es decir, causando un desplazamiento a una longitud de onda mayor.

El efecto mesomérico no opera en una posición *meta* y el efecto de los sustituyentes en la posición 3,3' del azoxibenceno será muy pequeño puesto que el único efecto operante será el inductivo. Los derivados dihalogenados tienen esencialmente el mismo espectro que el compuesto inicial. Un grupo nitro es un poderoso sustituyente $-M$ y la sustitución en la posición *meta* reducirá la disponibilidad electrónica en los anillos de benceno y hará más difíciles las transiciones conjugadas a través de toda la molécula. Esto explica la aparición de nuevas bandas (en 314-315 $m\mu$) en el espectro de 3,3'-dinitro y 3,5,3',5'-tetranitroazoxibenceno y posiblemente también la baja intensidad de la banda K del 4,4'-dinitroazoxibenceno.

La sustitución en las posiciones 2,2' da como resultado pronunciados deslizamientos hipsocrómicos y disminución de intensidad en la banda K^* (Tabla I). Esto se ha observado anteriormente para derivados del azoxibenceno (1a, 11) y de los compuestos relacionados con las series del 1-naftil (11). Este efecto doble indica un fuerte impedimento estérico a la coplanaridad (12) y debe esperarse un impedimento considerable por el tamaño de los sustituyentes *orto* y su proximidad con el átomo de oxígeno coordinado en el grupo azoxi. La inhibición estérica de la resonancia eleva el nivel de la energía del estado de excitación en relación con el nivel cero (ground state), lo cual produce un deslizamiento hipsocrómico y disminuye la intensidad de la absorción. Para grupos muy grandes, por ej., 2,2'-dimetoxi y diyodo, la degradación de los niveles de energía (22) hace que el máximo principal se divida en varios máximos adicionales.

* Como resultado de esto, muchos azoxibencenos disustituído-2,2' son de color muy claro, ej., el 2,2'-dicloro-6,6'-dimetoxi-azoxi-benceno es casi incoloro. R. Adams, R. R. Holmes y J. W. Way, *J. Am. Chem. Soc.*, 75, 5901 (1953).

TABLA I

Espectro de Absorción de los Derivados del Azoxibenzeno^a

| Substituyentes | E ₁ | E ₂ | K | Máximo de Absorción ^b | |
|-------------------------------------|--------------------------------|----------------|----------------|----------------------------------|--------------------|
| | | | | $\Delta\lambda/2^c$ | $\Delta\epsilon^d$ |
| | 231 (8300) | 260 (7000) | 323 (14,500) | | |
| β -4'NMEe ₂ →O | | 264.5 (9020) | 341 (19,200) | +18 | + 4,700 |
| 4,4'-DiMe | 227 } (9400) | | 330 (18,100) | + 3.5 | + 3,600 |
| | 236 } | | | | |
| 4,4'-DiPh ^e | | | 366 (28,300) | +21.5 | +13,800 |
| 4,4'-DiMeO | 242 (11,500) | | 356 (25,600) | +16.5 | +11,100 |
| 4,4'-DiNO ₂ | 227 (7530) | 267 } (5650) | 342 (13,900) | + 9.5 | - 600 |
| | | 281 } | | | |
| 4,4'-DiF | 234.5 (11,000) | 261 (7040) | 325 (16,200) | + 1 | + 1,700 |
| 4,4'-DiCl | 223 } (9080) | | 330 (18,700) | + 3.5 | + 4,200 |
| | 236 } | | | | |
| 4,4'-DiBr | 230-230 ^f (~12,000) | | 333 (22,100) | + 5 | + 7,600 |
| 4,4'-DiI | 223 (12,900) | | 295 (22,500) | -14 | + 8,000 |
| 3,3'-DiNO ₂ ^e | | 251 } (20,700) | 314 } (14,400) | + 0.5 | - 100 |
| | | 257 } | 324 } | | |
| 3,5,3',5'-TetraNO ₂ | 227 } (32,100) | 251 } (24,100) | 315 (14,400) | + 0.2 | - 3,200 |
| | 236 } | 256 } | 324 (11,300) | | |
| 3,3'-DiF | 227 (6080) | | 324 (13,100) | + 0.5 | - 1,400 |
| 3,3'-DiCl | 227 } (9880) | 251 (4810) | 324 (12,000) | + 0.5 | - 2,500 |
| | 236 } | | | | |
| 3,3'-DiBr | 228 } (14,200) | | 323 (15,700) | 0 | + 1,600 |
| | 237 } | | | | |
| 3,3'-DiI | 227 (27,900) | 251 } (15,800) | 328 (13,900) | + 2.5 | - 600 |
| | | 257 } | | | |
| 2,2'-DiMe | 228 } (6840) | | 312 (11,100) | - 5.5 | - 3,400 |
| | 238 } | | | | |
| 2,2'-DiMeO | 227 (3870) | | 304 (2580) | - 4 ^g | -12,000 |
| | | | 330 } (2320) | | |
| | | | 342 } | | |
| 2,2'-DiCl | 223 (10,900) | | 304 (7500) | - 9.5 | - 7,000 |
| 2,2'-DiBr | 227 (14,900) | | 310 (5700) | - 6.5 | - 8,800 |
| | 237 (10,700) | | | | |
| 2,2'-DiI | 227 (23,800) | | 280 } (6750) | -15.5 ^h | - 7,700 |
| | | | 305 } | | |
| | | | 312 (5850) | | |

^a Determinaciones hechas en el presente trabajo, los valores son los obtenidos en solución etanólica, a menos que se especifique lo contrario. ^b Las longitudes de onda están dadas en $m\mu$ y las ϵ máximas se encuentran entre paréntesis. ^c Valor promedio de $\Delta\lambda$ para la banda K, para un sustituyente. ^d $\Delta\epsilon$ máx. para la banda K. ^e Determinada en solución clorofórmica. ^f Estructura fina. ^g El centro de la banda K se toma como λ 315 $m\mu$, ϵ 2500. ^h El centro de la banda K se toma como λ 292 $m\mu$, ϵ 6800.

Szegö (1b) ha medido el espectro de absorción de varios azoxibencenos *para* mono sustituidos. Encontró que el efecto de los sustituyentes en la banda K está en el orden de $\text{Me} < \text{Br} < \text{NO}_2 < \text{OMe} < \text{OEt} < \text{OH} < \text{NH}_2$, que es el mismo orden que hemos señalado antes. La sustitución en la posición α -4 produce deslizamientos batocrómicos más grandes que en la posición β -4, puesto que en el primer caso la polarización de la ligadura central azoxi es más fácil. Los deslizamientos de longitud de onda son más grandes en la monosustitución (α -Me, 11; β -Me, 10; α -OMe, 31; β -OMe, 13; α -Br, 12; β -Br, 10; α -NO₂, 17; β -NO₂, 17 m μ) que el efecto medio de la disustitución (Tabla I), lo cual demuestra que la introducción de un segundo grupo tiene menos efecto que el producido por el primero.

Un grupo dimetilamino con electrones no compartidos produce el deslizamiento más grande (β -4-dimetilaminoazoxibenceno tiene λ máx. 395 m μ , ϵ 28,200) (13), pero cuando estos electrones están coordinados a un átomo de oxígeno (como en el compuesto β -4-N-Me₂)



este deslizamiento se reduce. (Tabla I).

Se han preparado *cis*-azoxibencenos (1a, 14) pero dado que existen en una configuración en la cual debe de haber interferencia apreciable entre los átomos de hidrógeno *orto* de los dos anillos, son de poca estabilidad y los *cis*-azoxibencenos sustituidos en *orto* son muy inestables (1a, 14d). Müller y Hory (1a) midieron la absorción ultravioleta de algunos *cis*-azoxibencenos disustituidos y los deslizamientos batocrómicos para las bandas K son pequeños y las intensidades de absorción (4,000-7,000) mucho menores que en los correspondientes derivados *trans*, debido a esta configuración tensionada en la ligadura central.

Suponiendo que la extinción molar de las bandas $\rightarrow K$ en los azoxibencenos 2,2'-disustituidos (ϵ_2), en la ausencia de efectos estéricos, debe de ser tan alta como la extinción molar en los compuestos 4,4'-disustituidos (ϵ_0), se puede calcular el ángulo de distorsión. El ángulo de deformación total (no-coplanaridad) es dado indistintamente por $\cos \Theta_1 = \epsilon_2 / \epsilon_0$ (12b) o por $\cos^2 \Theta_2 = \epsilon_2 / \epsilon_0$ (15). Se ha encontrado que estos ángulos de deformación aumentan con el tamaño efectivo del sustituyente (Tabla II), ej., $\text{Me} < \text{Cl} < \text{Br} < \text{I} < \text{OMe}$, lo

cual confirma la discusión cualitativa previa. El ángulo para el compuesto *cis*-dimetilo es esencialmente el mismo que para el derivado *trans*, pero probablemente el *cis*-azoxibenceno y los *cis*, 4,4' azoxibencenos disustituídos no son coplanares* y el tratamiento anterior solamente daría el alejamiento adicional a la coplanaridad.

TABLA II

Ángulos de Deformación para los Azoxibencenos Disustituídos en 2,2'^a

| Sustituyente | ϵ_2 | ϵ_0 | Θ_1 | Θ_2 |
|-------------------------------|--------------|--------------|------------|------------|
| <i>trans</i> -DiMe | 11,100 | 18,100 | 52° | 38° |
| <i>cis</i> -DiMe ^b | 4,000 | 6,500 | 50° | 37° |
| <i>trans</i> -DiMeO | 2,500 | 25,000 | 84° | 72° |
| <i>trans</i> -DiCl | 7,500 | 18,700 | 66° | 51° |
| <i>trans</i> -DiBr | 5,700 | 22,100 | 75° | 59° |
| <i>trans</i> -DiI | 5,850 | 22,500 | 75° | 59° |

^a Datos del presente trabajo, a menos que se especifique lo contrario.

^b Datos de la ref. 14b.

En trabajos posteriores (6a, b) se estudiarán las relaciones entre los espectros de azoxibencenos y azobencenos, así como los de las fenilnitronas.

PARTE EXPERIMENTAL

Compuestos. Los azoxibencenos (Tabla III) fueron preparados por reducción de los compuestos nitro correspondientes con hidróxido de sodio en metanol (16) (método A) o por oxidación del correspondiente azobenceno con ácido peracético (17) (método B), a menos que se advierta lo contrario. Fueron recrystalizados de etanol

* Se ha demostrado que el *cis*-azobenceno es no-planar. G. C. Hampson y J. M. Robertston, *J. Chem. Soc.*, 409 (1941).

TABLA III

| Sustituyente | Método de Preparación | P. f., °C. | Literatura, °C. |
|--------------------------------|-----------------------|------------------------|----------------------------|
| | .. ^a | 35 | 35.5–36.5 ^a |
| β,4-NMe ₁ → O | B | 136–137 | 128 ^b |
| 4,4'-DiMe | A | 68 | 69 ^c |
| 4,4'-DiPh | A | 203–204 | 205 ^d |
| 4,4'-DiMeO | .. ^e | 118 (136) ^f | 118.5 (135.6) ^g |
| 4,4'-DiNO ₂ | B | 192 | 192 ^h |
| 4,4'-DiF | B | 86–87 | — |
| 4,4'-DiCl | A | 155–156 | 155–156 ⁱ |
| 4,4'-DiBr | B | 172 | 172 ^j |
| 4,4'-DiI | A | 198 | 199.5 ^k |
| 3,3'-DiNO ₂ | A | 143 | 144–145 ^l |
| 3,5,3',5'-TetraNO ₂ | A | 185 | 185 ^m |
| 3,3'-DiF | B | 51.5 | 51.5 ⁿ |
| 3,3'-DiCl | A | 96 | 97 ^o |
| 3,3'-DiBr | A | 111 | 113 ^p |
| 3,3'-DiI | A | 120.5–121.5 | 118–119 ^q |
| 2,2'-DiMe | A | 60 | 59–60 ^r |
| 2,2'-DiMeO | A | 81–82 | 81 ^s |
| 2,2'-DiCl | A | 55–56 | 56 ^t |
| 2,2'-DiBr | A | 115 | 114 ^u |
| 2,2'-DiI | ... | 148 | 148 ^v |

^a H. E. Bigelow y A. Palmer, *Org. Syntheses*, Vol. Colec. II, 57 (1943). ^b A. Angeli, *Atti. R. Accad. Lincei*, 24, 1190 (1915). ^c E. Bamberg y E. Renauld, *Ber.*, 30, 2278 (1897). ^d W. Zimmermann, *ibid.*, 13, 1961 (1880). ^e Muestra comercial. ^f Anisotrópico ópticamente con 2 puntos de fusión. ^g T. Svedberg, *Ann. Physik.* 44, 1132 (1914). ^h A. Werner y E. Stiasny, *Ber.*, 32, 3274 (1899). ⁱ M. D. Farrow y C. K. Ingold, *J. Chem. Soc.*, 2543 (1924). ^j S. Gabriel, *Ber.*, 9, 1405 (1876). ^k E. Bambrugger y R. Hübner, *ibid.*, 36, 3803 (1903). ^l C. A. Lobry, de Bruyn y A. van Leent, *Rev. trav. chim.*, 13, 151 (1894). ^m P. H. Hore y G. K. Hughes, *Austr. J. Sci. Res.*, 4A, 185 (1951).

° A. Laubenheimer, *Ber.*, 8, 1623 (1875). ° H. Klinger y R. Pitschke, *ibid.*, 18, 2551 (1885). ° K. Brand, *J. prakt. Chem.*, 67, 145 (1903). ° Ref. (ver nota pág.). ° A. H. Cook y D. G. Jones, *J. Chem. Soc.*, 1309 (1938), con rendimiento mejorado (35%).

hasta punto de fusión constante (Tabla III) 4,4'-difluoro-azoxibenceno, un compuesto nuevo que fue preparado por oxidación con ácido peracético (17) de 4,4'-difluoroazobenceno (18) y recristalizado de alcohol en forma de agujas amarillo pálido, p. f. 86-87°.

| | |
|--|-----------------|
| <i>Anál.</i> Calc. para $C_{12}H_8N_2OF_2$: | C, 61.5; H, 3.4 |
| Encontrado | C, 61.3; H, 3.5 |

Espectros de absorción. Los espectros de absorción fueron determinados en etanol absoluto o cloroformo A. R. con un espectrofotómetro Unicam S. P. 500.

Agradecimientos. Los autores agradecen al Prof. Lichtenberger (Mulhouse) un donativo de 4,4'-difluoroazobenceno. Uno de los autores (O. H. W.) agradece a la Rockefeller Foundation, New York, su ayuda económica. Algunas medidas espectroscópicas preliminares fueron hechas por la Sra. I. Boston del Spectroscopic Laboratory, Chemistry Dept. Imperial College of Science and Technology, London.

RESUMEN

Se ha medido la absorción en el ultravioleta de varios azoxibencenos. Los resultados han sido interpretados en términos de efectos electrónicos y estéricos de los sustituyentes.

BIBLIOGRAFIA

- (a) E. Müller y E. Hory, *Z. Physik., Chem. A* 162, 281 (1932);
(b) L. Szegö, *Ber.*, 61, 2087 (1928); 62, 736 (1929).
- B. W. Langley, B. Lythgoe y N. V. Riggs., *J. Chem. Soc.*, 2309 (1951); B. W. Langley, B. Lythgoe y L. S. Rayner, *ibid.*, 4191 (1952).
- A. Hantzsch y J. Lifschitz, *Ber.*, 45, 3011 (1912).
- A. Buraway, *J. Chem. Soc.*, 1177 (1939).
- A. Buraway, *ibid.*, 1865 (1937); A. H. Cook, D. G. Jones y J. B. Polya, *ibid.*, 1315 (1939).

6. (a) Parte II. *J. Am. Chem. Soc.*, 78, 3363 (1956);
(b) Parte III, en preparación.
7. K. Bowden y E. A. Braude, *J. Chem. Soc.*, 1068 (1952).
8. J. W. Baker y H. B. Hopkins, *ibid.*, 1089 (1949).
9. E. A. Braude y E. Stern, *ibid.*, 1096 (1947).
10. C. K. Ingold, "Structure and Mechanism in Organic Chemistry", Cornell University Press, Ithaca, N. Y., 1953, cap. III.
11. G. M. Badger y R. G. Buttery, *J. Chem. Soc.*, 2156 (1953).
12. (a) E. A. Braude, E. R. H. Jones, H. P. Koch, R. W. Richardson, F. Sondheimer y J. B. Toogood, *ibid.*, 1890 (1949); (b) E. A. Braude, W. F. Forbes y F. Sondheimer, *Nature*, 173, 117 (1954).
13. W. Anderson, *J. Chem. Soc.*, 1722 (1952).
14. (a) G. M. Badger, R. G. Buttery y G. E. Lewis, *ibid.*, 2143 (1953);
(b) E. Müller y W. Kreutzmann, *Ann.*, 495, 132 (1932);
(c) K. Calderbank y R. J. W. LeFevre, *J. Chem. Soc.*, 1949 (1948);
(d) E. Müller, *Ann.*, 493, 166 (1932).
15. H. B. Klevens y J. R. Platt, *J. Am. Chem. Soc.*, 71, 1714 (1949).
16. L. Zechmeister y P. Rom, *Ber.*, 59, 867 (1926); *Ann.*, 468, 129 (1929).
17. A. Angeli, *Atti. R. Accad. Lincei*, 19, 793 (1910).
18. J. Lichtenberger y R. Dormet, *Bull. Soc. Chim. France*, 318 (1951).