

392. A. Hantzsch und J. Lifschitz: Optische Untersuchungen von Diazo- und Azo-Verbindungen.

(Eingegangen am 2. Oktober 1912.)

Die Absorptionsspektren der Diazoverbindungen und der Azokörper sind bisher noch nicht systematisch untersucht worden. Hierfür fehlte namentlich die Kenntnis des optischen Verhaltens der aliphatischen Azokörper, bei denen sich der Charakter des Azochromophors viel einfacher und reiner zu erkennen gibt, als bei den bisher fast ausschließlich untersuchten aromatischen Azokörpern und Azofarbstoffen¹⁾, in denen der optische Effekt des Azochromophors durch die Mitwirkung der gleichfalls chromophoren, bisweilen sogar chinoid gewordenen Benzolreste weitgehend verändert worden ist.

Azobenzol ist von Baly²⁾ optisch untersucht worden. Auf seine nicht unwidersprochen gebliebene Theorie des Azobenzol-Spektrums³⁾ werden wir später zurückkommen.

Das spektroskopische Verhalten einiger stereoisomerer Diazoverbindungen ist von Dobbie und Tinkler⁴⁾ studiert worden. Allein da diese Autoren ihre sonst recht genauen Messungen auf nur wenige Körper und einen sehr kleinen Spektralbezirk beschränkten und innerhalb eines relativ kleinen Konzentrationsintervalls blieben, so konnten sie keine allgemeineren Schlüsse aus ihren Versuchen ziehen. Auffallend war, daß die Diazotate von ihnen danach für Nitrosaminsalze gehalten werden.

Optisch noch gar nicht untersucht waren aber, wie erwähnt, die aliphatischen Azoverbindungen⁵⁾. Ebenso fehlte ein genauer Vergleich der Spektren der Diazoniumsalze unter einander und mit denen der verwandten Azokörper. Die vorliegende Arbeit, in der diese Lücken ausgefüllt und auch einige uns freundlichst mitgeteilte Beobachtungen von C. H. Desch verwertet worden sind, enthält die Grundlagen der Spektroskopie aller bekannten Typen dieser Körperklassen und im Anschluß hieran auch die Schlüsse, die sich aus dieser optischen Methode für die noch unsichere Konstitution gewisser hierher gehöriger Verbindungen ergeben.

¹⁾ A. Hantzsch, B. **42**, 2132 [1909]; Graebe, Ph. Ch. **10**, 689 [1892]; Hewitt und Mitchell, Soc. **97**, 517 [1910], u. a. O.

²⁾ Soc. **89**, I, 982 [1906].

³⁾ Crymble, Stewart und Wright, B. **43**, 1189 [1910].

⁴⁾ Soc. **87**, I, 273 [1905].

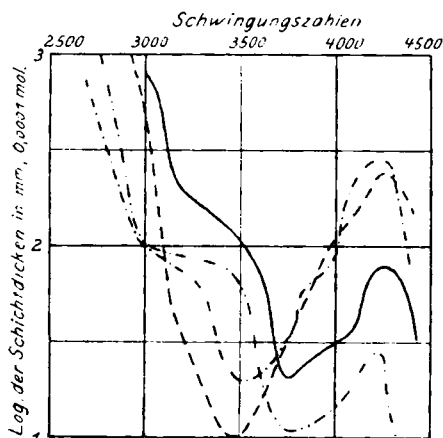
⁵⁾ Verschiedene hier nicht aufgenommene Tafeln sind noch in der Dissertation von J. Lifschitz, Leipzig 1911, enthalten.

I. Die Absorptionsspektren der Diazoniumsalze.

Die Diazoniumsalze unterscheiden sich, wie zu erwarten, optisch scharf von allen Azokörpern, während sie unter einander sehr große Analogie im Bau des Spektrums zeigen. Ihre Absorption ist, wie bei ihnen als Ammoniumsalzen vorausgesehen war, unabhängig von der Natur der Säure und fast unabhängig von der des Lösungsmittels; sie ist charakterisiert durch ein typisches »Diazoniumband«; und wenn auch dessen Lage durch Substitution im Benzolring stark beeinflusst wird, so bleibt doch der Charakter des Spektrums erhalten, sofern die Substituenten nicht selbst Chromophore sind.

Das Spektrum der einkernigen Diazoniumsalze zeigt nach Tafel I ein einziges steiles, charakteristisches Band im Ultraviolett mit einem Boden zwischen 3000 und 4000 rez. A. E. bei einer Konzentration von $\frac{m}{10000}$.

Tafel I.



Farblose Diazoniumsalze in Wasser.

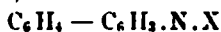
- Benzoldiazoniumchlorid.
- *p*-Brom-benzoldiazoniumsulfat.
- · - · - Pseudocumoldiazoniumsulfat.
- *p*-Nitro-benzoldiazoniumchlorid.

sich das Band, unter gleichzeitiger Vertiefung nach Rot, wie sich aus Tafel I und auch aus den Spektren der Tribrombenzol-, Anisol-, *p*-Oxybenzol- und Toluoldiazoniumsalze, sowie der Diazosulfanilsäure ergibt. Von deren Wiedergabe wurde abgesehen, da sich keine Regelmäßigkeiten in der Wirkung der Substituenten feststellen ließen.

Tafel II zeigt einige Spektren komplizierterer farbiger Diazoniumsalze mit mehreren Ringen. Bei den gelben Naphthodiazonium-

Wird ein neues Chromophor am Benzolkern substituiert, so kombinieren sich Diazoniumspektrum und Eigenspektrum des Substituenten, wie sich besonders anschaulich bei den Nitro-diazoniumsalzen zeigt. So entspricht im Spektrum des Nitrodiazoniumchlorides auf Tafel I der Wendepunkt zwischen 3000 und 3500 der einfachen echten Nitrogruppe, das Band bei ca. 4200 dem Diazoniumkomplex. Aber auch schon bei Substitution von Methyl- und Methoxyl-Gruppen, sowie von Halogen verschiebt

salzen¹⁾ erscheint ein neues flaches Bändchen bei gleicher Konzentration im äußersten Ultraviolett, das aber bei den gleichfalls gelben

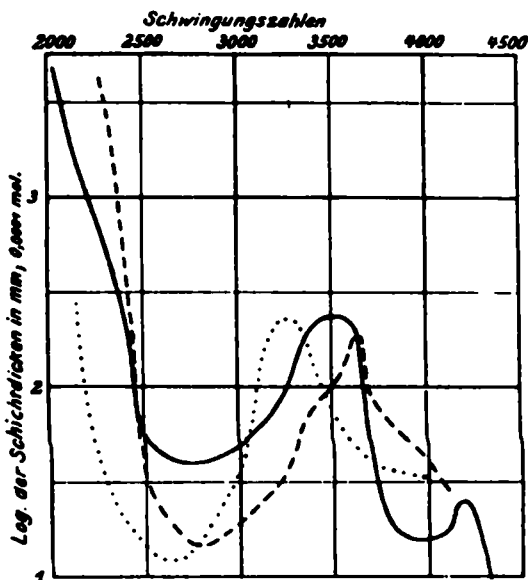


Fluorendiazoniumsalzen²⁾: schon kaum mehr



mit Sicherheit zu verfolgen ist und in manchen Fällen, z. B. beim 1,4-Benzoylamino-naphthodiazoniumchlorid, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_{10}\text{H}_6 \cdot \text{N}_2 \cdot \text{Cl}$, nach Privatmitteilung von C. H. Desch zu einem Wendepunkt der Absorptionskurve abgeflacht oder in unzugängliche Spektralbereiche hinausgeschoben ist.

Tafel II.



Farbige mehrkernige Diazoniumsalze in Wasser oder verdünnten Säuren.

— α -Naphtalindiazoniumchlorid.

- - 2-Fluorendiazoniumchlorid.

..... Diazoniumsulfat aus *p*-Amino-diphenylamin.

Wie man sieht, absorbieren die mehrkernigen Diazoniumsalze meist mehr oder weniger stark im sichtbaren Teile des Spektrums, sind aber auch dann noch optisch den einfachen Benzoldiazonium-

¹⁾ Knoevenagel, B. 28, 2052 [1895]. Doch konnte die Angabe, daß das entsprechende Sulfat weiß sein soll, nicht bestätigt werden: wir erhielten es stets wie das Chlorid, von gelber Farbe.

²⁾ Diels, B. 34, 1758 [1901].

salzen dadurch sehr ähnlich, daß sie im Sichtbaren stets allgemein, also nicht wie die Azoverbindungen bei vergleichbarer Molekülgröße selektiv absorbieren. Die Farbe mancher Diazoniumsalze kommt also nur durch eine Verschiebung des charakteristischen »Diazonium-Bandes« zustande, die der Azokörper dagegen, wie gezeigt werden wird, durch Auftreten eines neuen Bandes im sichtbaren Spektralgebiet bei höherer Konzentration. Die spektroskopische Analogie farbloser und farbiger Diazoniumsalze beweist, daß beiden die gleiche Konstitution zukommt, was Morgan¹⁾ neuerdings auch auf rein chemischem Wege gefunden hat. Hiermit dürften die gelegentlich diskutierten Ansichten von der chinoiden Struktur der farbigen Diazoniumsalze wohl endgültig widerlegt sein.

Das Diazoniumband der Aryldiazoniumsalze ArN_2X wird durch ein Zusammenwirken ihrer beiden ungesättigten Gruppen, also des dreiwertigen Stickstoffs und der Phenylgruppe, bedingt. Denn der Ammoniumstickstoff verändert das Absorptionsspektrum nicht wesentlich, wie die bekannte optische Ähnlichkeit zwischen den Anilinsalzen $C_6H_5.NR_3X$ und dem Benzol dartut. Wohl aber verstärkt der dreiwertige Stickstoff in Verbindung mit dem gleichfalls ungesättigten Benzolrest die Absorption sehr erheblich, wie aus der viel stärkeren Absorption des Anilins im Vergleich mit Anilinsalzen und mit Benzol hervorgeht, die beide viel schwächer und einander sehr ähnlich absorbieren. So wird auch die große Verstärkung der Absorption beim Übergang der Anilinsalze in Diazoniumsalze durch den Eintritt des dreiwertigen Stickstoffs hervorgerufen. Natürlich ist aber das »Diazoniumband« weder diesem Atom, noch dem Benzolrest allein zuzuschreiben, sondern einer Affinitätswirkung zwischen dreiwertigem Stickstoff und Benzolkern, welche am einfachsten durch die bereits von dem einen von uns vorgeschlagene Neben-

valenzformel
$$\begin{array}{c} Ar.N.X \\ \vdots \\ N \end{array}$$
 dargestellt werden kann²⁾. Diese Formel drückt zugleich den richtigen Grundgedanken von Cains³⁾ Diazoniumformel

$$XN = \left(\begin{array}{c} \diagup \\ \parallel \\ N \end{array} \right)$$
 aus, die aber als Strukturformel mit fixierter Haupt-

¹⁾ Soc. **97**, 1961 u. 2527 [1910].

²⁾ A. Hantzsch, B. **41**, 3352 [1908]; **42**, 394, 2137 [1909]. Zu ähnlichen Schlüssen führt, unter Benutzung der Resultate von Hofmann und Kirmreuther (Ph. Ch. **71**, 312 [1910]), die Erklärung der Diazoniumspektren nach J. Starks elektroatomistischer Theorie, wie in der Dissertation von J. Lifschitz dargelegt worden ist.

³⁾ Soc. **91**, 1051 [1907]; B. **42**, 1208 [1909].

valenzbindung unhaltbar ist. Abgesehen von chemischen Gründen¹⁾, spricht auch der optische Befund gegen Annahme von Stickstoffbrücken. Nach dieser Formel sollten nämlich die Diazoniumsalze einen chinoiden Benzolkern enthalten und deshalb außer etwa einem kleinen Band im Ultraviolett eine starke Selektivabsorption im sichtbaren Teil des Spektrums zeigen, wie sie bei den analogen Chinonen und Chinonimiden tatsächlich auftritt. Aber selbst die farbigen Diazoniumsalze besitzen, wie gezeigt wurde, nur eine Allgemeinabsorption im sichtbaren Spektralgebiet und zeigen keinerlei spektroskopische Analogie zu den Chinon-imoniumsalzen²⁾, die doch entsprechend der Formel $\text{XR}_2\text{N}-\langle \text{ } \rangle = \text{O}$ chemisch die nächsten Analoga der Diazoniumsalze nach Cain sein würden, zumal da die Anwesenheit einer weiteren Doppelbindung in Cains Formel nur eine weitere Farbvertiefung hervorrufen könnte.

Den Benzolkern durch andere ungesättigte oder negativ substituierte offene Kohlenwasserstoffreste zu ersetzen und so die Nebenvaleanzformel der Diazoniumsalze an aliphatischen Diazoniumsalzen zu prüfen, ist auch uns nicht gelungen. Ebenso wenig wie H. Euler aus Vinylamin, konnten wir aus Allylamin oder Dibrom-allylamin, aus sogenanntem Nitrosourethan (das ja eine Pseudo-Diazoverbindung ist), und aus Amino-isobuttersäureester, $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{NH}_2)\cdot\text{COOC}_2\text{H}_5$, der analog dem Amino-essigester diazotierbar sein sollte, aber kein inneres Diazoanhydrid liefern könnte, Diazoniumsalze erhalten.

Wenn übrigens die spezifische Disposition des Benzolrings zur Bildung von Diazoniumsalzen von Morgan und Micklethwait³⁾ dadurch erklärt wird, daß der C_6 -Ring mit seinen drei Doppelbindungen hinsichtlich seines Sättigungsgrades der Gruppe >N-N gerade entsprechen solle, und wenn dieselben Autoren andererseits sich zu der Cainschen Formel bekennen, so besteht zwischen beiden Annahmen insofern eine Unstimmigkeit, als diese Formel wegen ihrer Brückenbindung nur zwei Doppelbindungen im Ring enthält. Dagegen wäre die Erklärung von Morgan und Micklethwait möglich, wenn man gemäß der obigen Formel nur eine Nebenvaleanz-Beziehung zwischen dem Benzolkern und dem dreiwertigen Stickstoff annimmt.

¹⁾ A. Hantzsch, loc. cit.

²⁾ Jean Piccard, A. **381**, 351.

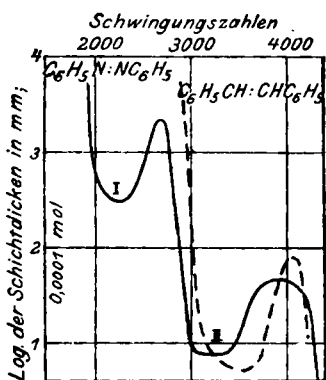
³⁾ Soc. **97**, 1691 und 2563 [1910].

II. Die Absorptions-Spektren der Azokörper.

A. Ersatz der Isorrhopesis-Theorie des Azobenzols durch andere Vorstellungen über die Natur der Azospektren.

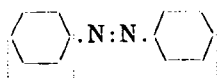
Zur Deutung des Absorptionsspektrums des Azobenzols haben Baly und Tuck ¹⁾ eine auf Annahme von »Isorrhopesis« basierende Theorie des

Tafel III.

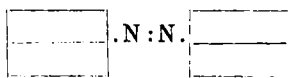


Nach Stewart, Crymble und Wright.

soll von einer Isorrhopesis zwischen den folgenden Zuständen unter gleichzeitiger Deformation der C₆-Ringe herrühren:



ungesättigter Zustand



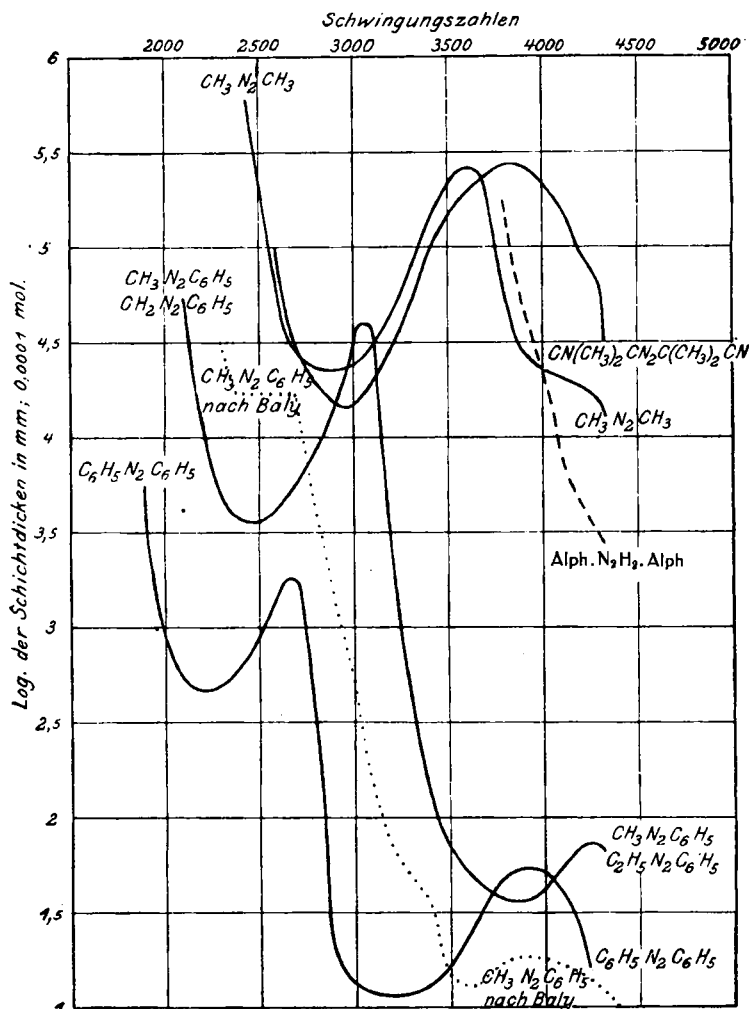
gesättigter Zustand,

also lediglich den Benzolkernen zuzuschreiben sein. Beim Ersatz beider Benzolkerne durch andere, z. B. aliphatische Gruppen, müßte danach dieses Band völlig verschwinden, während bei der Elimination eines Benzolkerns eine Abschwächung der Intensität und »Persistence« des Bandes zu erwarten wäre. Dementsprechend soll auch Methan-azo-benzol nach Baly und Tuck (Tafel IV, S. 3017) nur eine Stufe im Sichtbaren, aber kein Band zeigen. Zur weiteren Begründung der Isorrhopesis-Theorie sagen Baly und Tuck, daß das Azobenzolband von demselben Typus sei, wie jene Bänder, die schon als isorrhopische nachgewiesen wurden im Falle der Chinone, des Phorons usw., und erklären weiter: »... Abgesehen von diesem Vorschlag einer Erklärung der Farbe des Azobenzols, besteht kein Zweifel, daß

¹⁾ Soc. 89, 982 [1906].

wir das Absorptionsspektrum des Azobenzols als Typus der Absorption von Azoverbindungen hinstellen dürfen.«

Tafel IV.



Schrittweiser Ersatz der Benzolreste des Azobenzols durch aliphatische Reste.

Gegen diese Theorie ist Folgendes einzuwenden. Zunächst ist nicht das Phoron nach Baly und Tuck als Analogon des Azobenzols aufzufassen, sondern viel eher das Stilben, wie schon von Stewart, Crymble und Wright¹⁾ geltend gemacht wurde. Ferner ist der

¹⁾ B. 43, 1189 [1910].

Typus eines isorrhopischen Bandes ein sehr unbestimmter Begriff; das Spektrum gewisser Violurate¹⁾ hat z. B. auch denselben Charakter, wie das des Azobenzols. Endlich ist aber die Isorrhopesis-Theorie Balys durch die neueren Arbeiten auf dem Gebiete der Keto-Enol-Tautomerie, für das sie ursprünglich geschaffen wurde, bekanntlich nicht aufrecht zu erhalten.

Aber schon ohnedies mußten sich, bei näherem Studium der Azospektren selbst, schwere Bedenken gegen Balys Auffassung erheben. Denn bei Ersatz eines Benzolrestes durch Methyl verschwindet das Band I tatsächlich gar nicht, wie Baly und Tuck angegeben haben, sondern es bleibt, nur bei etwas stärkerer Konzentration (in $\frac{\text{Mol.}}{10}$ -Lösung) sogar von noch größerer Persistenz, erhalten. Dies ergibt sich nach Tafel IV aus den zu anderem Zwecke ausgeführten Messungen von H. Stobbe und R. Nowak am Methan- und Äthan-Azobenzol, für deren Genehmigung, sie schon hier mitteilen zu dürfen, wir ihnen bestens danken. Durch die von ihnen nachgewiesene optische Identität der beiden homologen Azokörper wird zugleich die Reinheit beider Präparate garantiert und die Abweichung von Baly und Tucks auf Tafel IV angeführter Kurve auf nicht genügende Reinheit ihres Methan-azo-benzols zurückgeführt. Ferner gibt es, wie später gezeigt werden wird, sowohl echte Azokörper, die zwar einen Benzolkern, aber kein Band im Sichtbaren besitzen, als auch rein aliphatische Azokörper, die ähnlich wie Azobenzol absorbieren. Endlich besitzt nach Crymble, Stewart und Wright das Stilben, obgleich es dem Azobenzol analog gebaut ist,



und fast gleiche Molgröße hat, kein Band im Sichtbaren, während es doch nach Baly und Tuck eine Isorrhopesis der Benzolkerne zeigen sollte; wohl aber besitzt Stilben das dem Azobenzolband II entsprechende Band im Ultraviolett²⁾ (vergl. Tafel III).

Überhaupt kann, wie aus den später folgenden Ergebnissen dieser Arbeit zu entnehmen ist, von einem typischen Spektrum der Azogruppe nicht die Rede sein. Das Spektrum der Azoverbindungen ist vielmehr außerordentlich veränderlich, wird also durch die Natur der mit ihm verbundenen Atomgruppen sehr stark beeinflusst.

Allgemein läßt sich über die Spektren von echten Azokörpern etwa Folgendes sagen:

Einfache aliphatische oder aromatische Azokörper (ohne chinoide Kerne) zeigen höchstens zwei Absorptionsbänder, eines im sichtbaren Teile des Spektrums und eins im Ultraviolett (s. Tafel IV).

¹⁾ B. 43, 45 [1910].

²⁾ B. 43, 1189 [1910].

Häufung von Azogruppen scheint an sich keinen neuen optischen Effekt hervorzubringen, da nach C. H. Desch Diphenylbis-azocyanid, $\text{CN.N}_2.\text{C}_6\text{H}_4.\text{C}_6\text{H}_4.\text{N}_2.\text{CN}$, den einfachen Azocyaniden, $\text{Ar.N}_2.\text{CN}$, optisch ganz ähnlich ist.

Dagegen kann jedes der beiden Azobenzol-Bänder im Spektrum gewisser Azokörper fehlen, und unter Umständen sogar nur allgemeine Absorption vorhanden sein.

1. Das erste oder »Farbband« des Azobenzols (I auf Tafel III) liegt im sichtbaren Spektralgebiet und zwar bei viel höherer (etwa 100-fach stärkerer) Konzentration als das zweite oder Ultraviolett-Band. Da es bei den analogen Kohlenstoffverbindungen wie Stilben nach Tafel III nicht auftritt, verdankt es offenbar seine Entstehung dem Zusammenwirken der doppelt gebundenen Stickstoffatome der Azo-Gruppe mit den Nachbargruppen und verschwindet deshalb sowohl wenn die Doppelbindung gelöst wird, also beim Übergang in Hydrazokörper (s. Tafel IV, Strichkurve), als auch beim Ersatz von Stickstoff durch Kohlenstoff wie bei Stilben, Styrol, Zimtsäure usw.

Dieses Farbband wird aber von den mit dem Azochromophor verbundenen Atomgruppen in seiner Lage und Persistenz so stark beeinflusst, daß es, wie Tafel VI zeigt, z. B. beim Diazoaminobenzol auf einen Sprung reduziert ist und Toluol-azo-dimethylamin $\text{CH}_3.\text{C}_6\text{H}_4.\text{N}:\text{N}.\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ganz fehlt. Da nun aber gerade dieses veränderliche Band die Farbe erzeugt, so kann es, wie Thiele und Heuser¹⁾ gefunden haben, auch echte farblose Azokörper geben. Übrigens sind auch Benzimidazol und Phenylendiazosulfid, mit einer im Ring eingeschlossenen Azogruppe, farblos — obgleich bei diesen beiden noch andere Faktoren zu berücksichtigen sind²⁾.

Sehr wichtig ist das optische Verhalten der rein aliphatischen Kohlenwasserstoffe und ihrer Verwandten, also des Azomethans und des Azo-*i*-butyronitrils. Sie weisen, allerdings erst bei viel größerer Konzentration, ein sehr starkes Band auf, das trotz seiner Lage im Ultraviolett (etwa an der Grenze des sichtbaren Spektralgebiets) doch sicher dem Farbband des Azobenzols und Methau-azo-benzols entspricht. Dies folgt daraus, daß das Ultraviolettband dieser beiden aromatischen Azokohlenwasserstoffe, das wie beim Stilben durch die Doppelbindung erzeugt wird (s. oben), schon beim Übergang von Stilben, $\text{C}_6\text{H}_5.\text{CH}:\text{CH}.\text{C}_6\text{H}_5$, in Styrol, $\text{C}_6\text{H}_5.\text{CH}:\text{CH}_2$, noch viel weiter ins Ultraviolett verschoben und außerdem sehr stark reduziert wird. Danach kann der Verlust der Benzolreste beim Übergang von Azo-

¹⁾ A. 290, 6 [1896].

²⁾ H. Ley, Jahrbuch d. Radioaktivität u. Elektronik VI, 284.

benzol in Azomethan nicht den entgegengesetzten Effekt haben — wie es sein müßte, wenn das Azomethanband dem Ultraviolettband des Azobenzols entspräche. Somit wirken also Alkyle oder gesättigte aliphatische Reste auf den Azochromophor zwar quantitativ sehr viel schwächer, aber qualitativ ganz analog wie Benzolreste — was mit Balys Theorie des Azospektrums unvereinbar ist.

2. Das zweite oder Ultraviolett-Band des Azobenzols ist überaus ähnlich dem des Stilbens, aber auch dem der Zimtsäure und ähnlicher Verbindungen. Es tritt bis auf wenige Ausnahmen in ziemlich großer Persistenz bei $\frac{m}{10000}$ dann auf, wenn eine Doppelbindung von zwei Benzolkernen oder überhaupt von ungesättigten negativen Gruppen (wie CO, CN usw.), also nach Stark von Gruppen mit gelockerten Valenzelektronen flankiert wird. Es bleibt auch, obgleich abgeschwächt, erhalten, wenn der eine Benzolrest, wie im Styrol, verschwindet und tritt, allerdings mit sehr geringer Persistenz, sogar dann noch auf, wenn, wie beim Tetramethyl-tetrazon, $(\text{CH}_3)_2\text{N.N} = \text{N.N}(\text{CH}_3)_2$, keine negativen, sondern nur noch ungesättigte Gruppen anwesend sind.

Dieses Ultraviolettband findet sich auch, wie später ausführlicher behandelt werden soll, bei den stereoisomeren *syn*- und *anti*-Azocyaniden und Azosulfonaten, ist jedoch bei den *syn*-Cyaniden und *syn*-Sulfonaten schon ziemlich stark reduziert, und bei den *syn*-Azotaten im Unterschiede zu den *anti*-Azotaten völlig verschwunden. Wenn es daher beim Azodicarbonamid und beim azodicarbon-sauren Kalium auch fehlt, so könnte dieser Umstand vielleicht auf deren Zugehörigkeit zur *syn*-Reihe hinweisen.

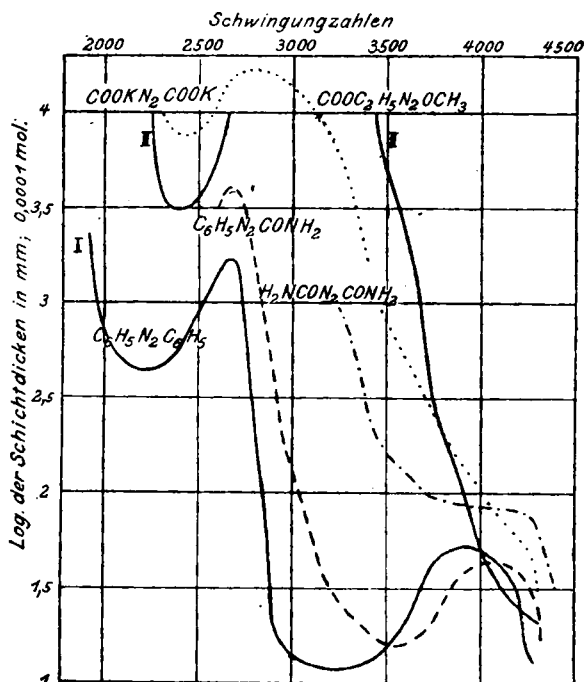
B. Die Absorptionsspektren der verschiedenen Klassen von Azokörpern.

Wir verfolgen nun systematisch die Veränderlichkeit des Azochromophors durch die Natur der an ihn gebundenen Gruppen, oder, da man hierbei zweckmäßig vom Azobenzol ausgeht, die Veränderlichkeit des Azospektrums bei schrittweisem Ersatz der Benzolreste durch andere Gruppen.

Tafel IV zeigt dies für die Azo-Kohlenwasserstoffe, also für den Ersatz der Benzolreste durch Alkyle und analoge gesättigte, aliphatische Reste. Methan- und Äthan-azobenzol besitzen entgegen Baly und Tuck, wie schon erwähnt, noch das Azobenzol-Farbband, nur etwas verschoben und erst bei etwa zehnmal größerer Konzentration, während die rein aliphatischen Azo-Kohlenwasserstoffe und ihre Verwandten (Azo-*i*-butyronitril) dasselbe Band, nur noch stärker verschoben und

erst bei noch höherer Konzentration aufweisen. Das fast farblose Azomethan verdankt seinen schwach gelbgrünlichen Schimmer einer schwachen Absorption im äußersten Violett. Überaus ähnlich absorbiert auch das völlig farblose Azo-*i*-butyronitril; sein Band überschreitet aber die Grenze des sichtbaren Spektralgebietes nicht mehr.

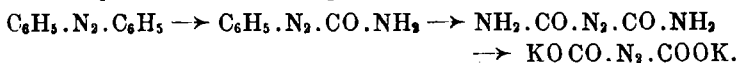
Tafel V.



Schrittweiser Ersatz der Benzolreste des Azobenzols durch Carbonylgruppen.

- I ——— Azobenzol - - - - - Benzolazocarbamid
 - - - - - Azodicarbonamid (in konzentrierter Lösung nicht zu untersuchen).
 Azodicarbonsaures K (in KOH).
 II ——— Diazoester aus Urethan.

Tafel V zeigt die Spektren von Azo-Carbonyl-Verbindungen und den optischen Veränderungen innerhalb der Reihe



Wie man sieht, ist die Azobenzol-Absorption in diesen Carbonylverbindungen zwar geschwächt, aber viel weniger verändert als im Azo-

methan. Überall bleibt hier entsprechend der stets intensiv orangen bis gelben Farbe der Azo-Carbonyl-Verbindungen im sichtbaren Spektralgebiet das Farbband des Azobenzols und im Ultraviolett wenigstens auch der allgemeine Typus der Absorption erhalten, während allerdings das Ultraviolett-Band in der obigen Reihenfolge schwächer wird und schließlich verschwindet. Azodicarbonamid konnte wegen seiner geringen Löslichkeit in allen Medien nicht in den Konzentrationen photographiert werden, in denen das Farbband auftritt; doch ist an seiner Existenz nicht zu zweifeln, da dieses Band bei dem optisch sehr ähnlichen, aber noch schwächer absorbierenden azodicarbonsauren Kalium sogar noch deutlich erscheint. Letzteres mußte wegen seiner Zersetzlichkeit durch Wasser in konzentrierter Kalilauge aufgenommen werden. — Daß auch aliphatische Azokörper mit nur einer Carbonylgruppe das Farbband besitzen, zeigt sich an der Verbindung $\text{COOC}_2\text{H}_5\cdot\text{N}_2\cdot\text{OCH}_3$, die als solche erst später behandelt werden wird.

Die Spektren von Diazomethan-Derivaten sind, wie Tafel VI an den Absorptionskurven des Diazoessigesters und diazomethan-disulfonsauren Kaliums zeigt, denen der offenen aliphatischen Azokörper durchaus ähnlich, z. B. dem zum Vergleich mit angeführten Spektrum des azodicarbonsauren Kaliums. Diese optische Analogie spricht sehr zugunsten der chemisch analogen Konstitution aller dieser Körper als echter Azoverbindungen und damit sehr zugunsten der alten ringförmigen Formel des Diazomethans und seiner

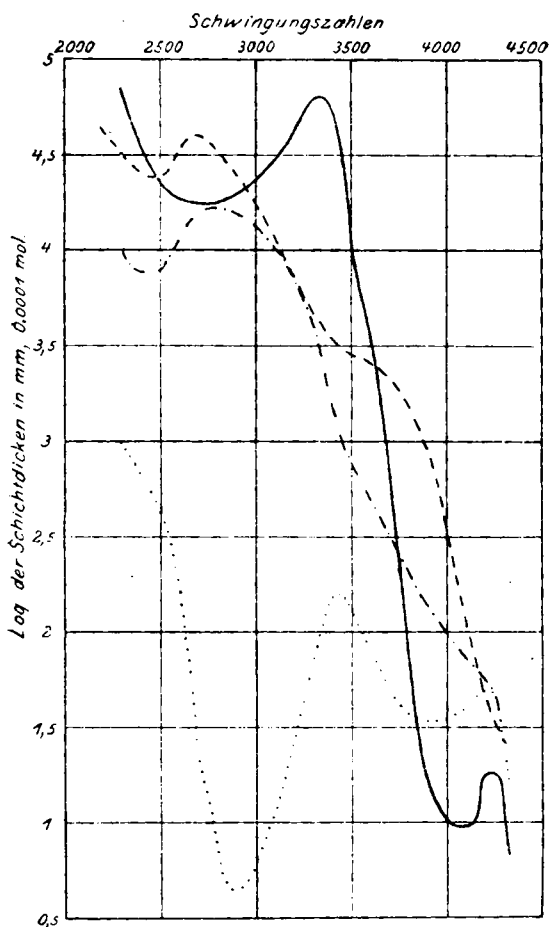
Derivate. Mindestens ist diese Formel $\begin{matrix} \text{N} \\ \vdots \\ \text{N} \end{matrix} > \text{CH}_2$ nicht, wie dies jetzt

häufig geschieht, ohne weitere Kritik durch die neue diazoniumähnliche, von Angeli und Thiele¹⁾ vorgeschlagene Formel $\text{N}:\text{N}:\text{CH}_2$ zu ersetzen. Daß alle Diazomethan-Derivate stark gelb, die offenen Azomethan-Derivate aber meist farblos und höchstens, wie Azomethan selbst, nur schwach grünstichig sind, beruht, wie man sehen kann, nur auf einem graduellen, nicht aber auf einem prinzipiellen Unterschiede der Absorption, nämlich nur auf einer geringen Verschiebung des Azobandes nach dem Rot hin. Dieses Band liegt bei dem ganz farblosen Azo-*i*-butyronitril sehr nahe an der Grenze des sichtbaren Spektrums und reicht schon beim Azomethan ein wenig in dieses Gebiet hinein, so daß eine weitere, relativ geringe Verschiebung, wie sie beim Diazoessigester eintritt, genügt, um diese Verbindung gelb erscheinen zu lassen. Bemerkenswert ist ferner, daß die analoge Struktur der Azogruppe im Diazoessigester und im sogen.

¹⁾ R. A. L. 20, I, 636 [1911]; B. 44, 2522 [1911].

p-Diazophenol, dem *p*-Chinonazid, $O:C_6H_4:N_2$ ¹⁾, trotz der im übrigen großen Verschiedenheit beider Verbindungen optisch zum Aus-

Tafel VI.



Diazomethan-Derivate.

- Diazoesigester in Alkohol.
 - Diazomethan-disulfonsaures Kalium in konz. Kali.
 - Azodicarbonsaures Kalium in konz. Kali zum Vergleich.
- p*-Chinondiazid (*p*-Diazophenol) $O:C_6H_4:N_2$ in Alkohol.

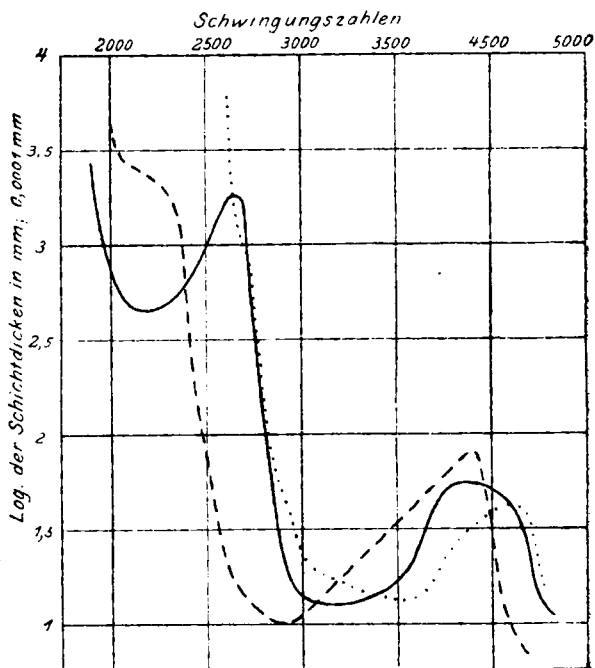
druck kommt. Denn die Zahl und die qualitative Lage der Banden ist bei beiden ganz dieselbe, und wenn beim *p*-Chinonazid das Band

¹⁾ Hantzsch und Davidson, B. **28**, 1326 [1895].

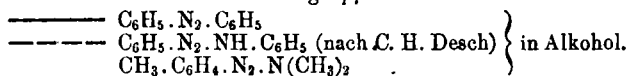
im sichtbaren Spektralteil enorm vertieft ist, so werden wohl Chinoncharakter und Azostickstoff gemeinsam hierzu beitragen, während das Ultraviolettband, wie vorauszusehen, in normaler Weise erhalten bleibt und nur wegen der in allen Ringen vorhandenen *syn*-Stellung geschwächt ist. Auch beim azomethandisulfonsauren Kalium ist es aus demselben Grunde zu einer Diskontinuität der Kurve bei ca. 3500 Schwingungseinheiten zusammengeschrunft.

Die Verbindungen des Azochromophors mit Ammoniak- und Wasser-Resten sind von Azo-Kohlenstoffverbindungen optisch sehr verschieden. Die Absorption des Azobenzols wird viel mehr als durch Alkyle geschwächt durch schrittweisen Ersatz der Benzolreste

Tafel VII.



Schrittweiser Ersatz der Benzolreste des Azobenzols durch Aminogruppen.



durch Aminogruppen. Tafel VII zeigt dies für den Übergang von Azobenzol über Diazoaminobenzol zum Benzol-azo-dimethyl-

amin¹⁾: $C_6H_5.N:N.C_6H_5 \rightarrow C_6H_5.N:N.NH.C_6H_5 \rightarrow C_6H_5.N:N.N(CH_3)_2$. Hierbei wird das Farbband des Azobenzols erst zu einem Sprung abgeschwächt und dann vernichtet. Beim Endglied, dem rein aliphatischen Tetramethyl-tetrazon, $(CH_3)_2N.N:N.N(CH_3)_2$, ist auch die Selektiv-Absorption im Ultraviolett auf ein winziges Bändchen zusammengeschrumpft.

Die Kurve dieses schwer darzustellenden Tetrazons konnte allerdings wegen Materialmangels nur qualitativ (ohne Kenntnis der Konzentration) in Ligroinlösung aufgenommen und somit ihre Lage im Kurvennetz nicht bestimmt werden. Sie ist deshalb in Tafel VII nicht dargestellt worden.

Tafel VIII (S. 3026) zeigt die der Aminogruppe ganz analoge, nur noch stärkere Wirkung der sauerstoffhaltigen Gruppen OH oder OK auf den Azochromophor beim Übergang vom Azobenzol über die viel schwächer selektiv absorbierenden Diazotate zu den nur noch allgemein absorbierenden Hyponitriten²⁾: $C_6H_5.N_2.C_6H_5 \rightarrow C_6H_5.N_2.OK \rightarrow KO.N_2.OK$.

Die verwickelten Absorptionsverhältnisse der Azoverbindungen sind offenbar in der Doppelnatur des Azochromophors begründet. Einerseits ist er durch seine Doppelbindung der Äthylengruppe vergleichbar und erzeugt wie jene unter gewissen Bedingungen ein Ultraviolettband, das beim Stilben und der Zimtsäure ebenso vorhanden ist wie bei Azobenzol und Azomethan, aber natürlich beim Lösen der Doppelbindung, d. i. bei den aliphatischen Hydrazokörpern verschwindet. Andererseits ist aber der dreiwertige Stickstoff auch ungesättigt und vermag daher gegenüber negativen ungesättigten Gruppen weitgehend Nebenvalenzen zu betätigen, wodurch eine Selektivabsorption im Sichtbaren entstehen kann, ganz analog, wie bei Nitrosoverbindungen. Durch Einführung »positiver« Gruppen, d. i. von Amino- und Hydroxyl-Gruppen, wird aber eine solche Nebenvalenz-Betätigung unterbunden und damit verschwindet auch die Selektiv-Absorption im sichtbaren Spektralgebiet. Unerklärt muß nur die enorme Schwächung des Ultraviolett-Bandes durch die mit der Azogruppe direkt verbundenen Amino- und Hydroxylgruppen bleiben.

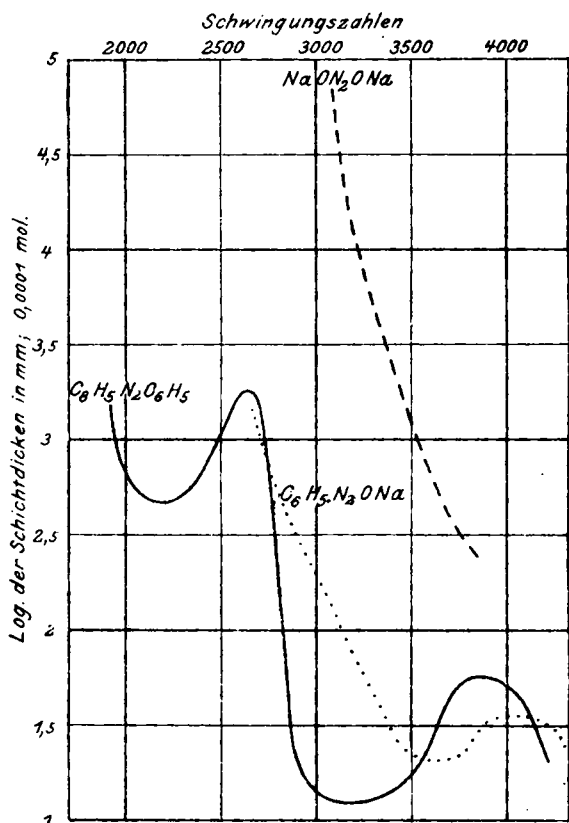
¹⁾ In praxi wurde an Stelle des öligen Benzol-azo-dimethylamins das bisher noch unbekannte, krystallisierende und daher leichter zu reinigende *p*-Toluol-azo-dimethylamin, $CH_3.C_6H_4.N:N.N(CH_3)_2$, untersucht. Es bildet gelbe Kryställchen vom Schmp. 51°.

$C_9H_{13}N_3$: N_2 . Ber. N 25.76. Gef. N 25.8.

²⁾ Die Hyponitritkurve ist der Arbeit von Baly und Desch (Soc. 93, II, 1758 [1908]) entnommen worden.

Doch ist diese Erscheinung nur ein Spezialfall einer weitverbreiteten merkwürdigen Regel von der Wechselwirkung zwischen Chromophoren und Auxochromen. Während die direkte

Tafel VIII.



Schrittweiser Ersatz der Benzolreste des Azobenzols durch Hydroxyl.

— Azobenzol. Benzol-anti-azotat.
 - - - - - Natriumhyponitrit.

Verbindung von Chromophoren, z. B. von Carbonylen, bekanntlich farbverstärkend wirkt — man vergleiche Aceton, Diacetyl und Triketopropan —, wird durch direkte Verbindung von Chromophoren (die sich als solche in ihrer Verbindung mit Alkylen erweisen) mit sogenannten auxochromen Amino- und Hydroxylgruppen die Absorption außerordentlich geschwächt und die Selektivabsorption im besonderen häufig ganz ver-

nichtet. Dies werde für die Chromophore CO und NO, sowie in Anschluß hieran auch für den Azo-Chromophor N₂ in ihren Verbindungen mit Methyl einerseits und Amid oder Hydroxyl (OR) andererseits in der folgenden Tabelle dargestellt.

Absorption.

Verbindungen des Chromophors	Stark selektiv	Schwächer, zum Teil allgemein, nach Ultraviolett verschoben	Noch schwächer, meist allgemein, noch weiter nach Ultraviolett verschoben
CO ¹⁾	CH ₃ .CO.CH ₃ farblos	CH ₃ .CO.NH ₂ farblos	CH ₃ .CO.OR RO.CO.OR farblos
CO.CO	CH ₃ .CO.CO.CH ₃ gelb	H ₂ N.CO.CO.NH ₂ farblos	RO.CO.CO.OR farblos
NO	(CH ₃) ₃ C.NO blau	R ₂ N.NO gelb	RO.NO farblos
N ₂	CH ₃ .N ₂ .CH ₃ fast farblos	R ₂ N.N ₂ .NR ₂ farblos	RO.N ₂ .OR farblos

Wie man sieht, wirken gerade die gesättigten, an sich optisch indifferenten Alkyle in direkter Verbindung mit Chromophoren als Auxochrome, während die sogenannten Auxochrome hier einen ihrem Namen entgegengesetzten Effekt hervorbringen. Diese Phänomene, deren chemische Erklärung vorbehalten bleibt, lassen sich übrigens teilweise mit Hilfe von Starks Theorie der gelockerten Valenz-Elektronen, aber doch nur auf ziemlich komplizierte Weise erklären, worauf jedoch hier nicht eingegangen werden soll²⁾.

C. Die Absorptionsspektren der stereoisomeren Azokörper verdienen besonderes Interesse, weil von Dobbie und Tinkler zwar die Sulfonate Ar.N₂.SO₃Me und die Azocyanide Ar.N₂.CN als Stereoisomere bestätigt worden sind, dagegen die Azotate (Diazotate) ArN₂OMe für Strukturisomere angesprochen werden. Nach den optischen Befunden könne zwar das instabile Salz vielleicht ein *syn*-Diazotat sein;

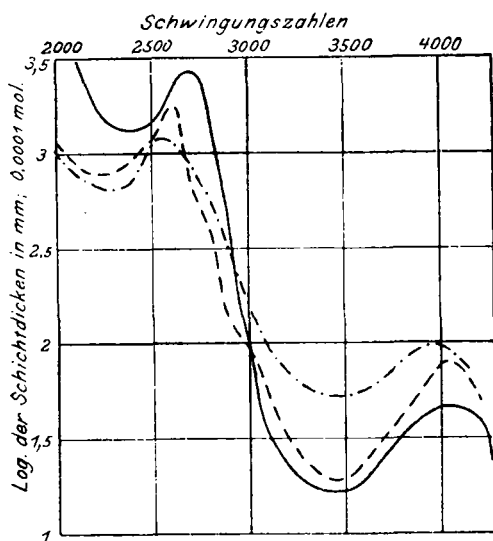
¹⁾ Man vergleiche hierzu die Untersuchung von Staudinger (A. 384, 38), nach der zugleich mit der Farbigkeit von Carbonylderivaten auch der ungesättigte Zustand des Carbonyls zurückgeht; ferner die aus ganz anderen Tatsachen gezogenen Schlüsse von Hinsberg (J. pr. [2] 84, 173) und von P. Pfeiffer (A. 383, 110).

²⁾ Näheres hierüber findet sich in der Dissertation von J. Lifschitz, Leipzig 1911.

doch müsse dann das stabile Salz eine andere Struktur, also nicht die eines *anti*-Diazotats besitzen; da sein Spektrum dem des Phenylmethyl-nitrosamins sehr ähnlich ist, wird ihm die alte, chemisch längst widerlegte Nitrosaminformel Ar.NK.NO aufs neue zuerteilt.

Die isomeren Azo-Sulfonate und Azo-Cyanide besitzen tatsächlich, wie eine genauere Untersuchung bestätigte, echte Azospektren mit 2 Banden,

Tafel IX.



Diazosulfonate $\text{Ar.N:N.SO}_3\text{K}$ in Wasser.

- *anti*-Diazosulfonat.
- - - *o*-Chlor-*anti*-diazosulfonat.
- · - · *syn*-diazosulfonat.

amino-naphthyl-azocyanide verhalten sich nach C. H. Deschs freundlicher Privatmitteilung ganz ähnlich. Zum Vergleiche der Azocyanide mit den Diazoniumcyaniden wurde als beständigstes Salz das Anisolderivat gewählt. Wie zu erwarten, ist es auch optisch ein echtes Diazoniumsalz und seine Absorption identisch mit der des entsprechenden Diazoniumsulfats, aber ganz verschieden von derjenigen der Azocyanide.

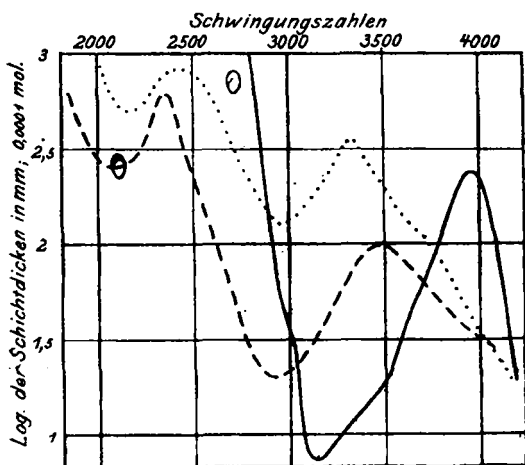
Die isomeren Diazotate sind einander allerdings optisch nicht so ähnlich, wie an den *syn*- und *anti*-Salzen aus Diazosulfanilsäure, $\text{SO}_3\text{Me.C}_6\text{H}_4.\text{N}_2.\text{OMe}$, bestätigt wurde; vergl. Tafel XI. Dem *syn*-Salze fehlt das Ultraviolettband des *anti*-Salzes. Doch darf hieraus nicht geschlossen werden, daß die *syn*-Salze keine echten Azotate seien;

analog dem Azobenzol. Die Gruppen SO_3K und CN sind ja beide auch negativ; an der Stereoisomerie dieser Diazokörper ist also nicht zu zweifeln.

Die Azosulfonate sind nach Tafel IX dem Azobenzol optisch besonders ähnlich; als Repräsentant der *syn*-Reihe diene das in wäßriger Lösung stabile *o*-Chlor-*syn*-diazosulfonat. Von den Azo-cyaniden sind *syn*- und *anti*-Dibrom-azocyanid in Tafel X aufgenommen; die stereoisomeren *p*-Bromderivate und *p*-Benzoyl-

¹⁾ Soc. 87, I 273 [1905].

Tafel X.

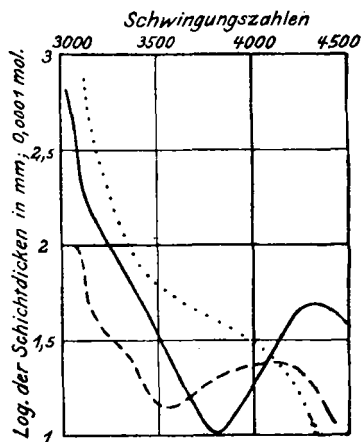


Diazonium- und azo-Cyanide Ar.N:N.CN.

- Anisoldiazoniumcyanid in wäßriger 15-prozentiger HCN.
 - - - Tribrombenzol-*anti*-azocyanid } in Äther.
 . . . Tribrombenzol-*syn*-azocyanid }

denn auch azodicarbonsaures Kalium, COOK.N:N.COOK , gewiß ein notorischer Azokörper, zeigt nach Tafel V ebenso wie Kaliumhyponitrit nach Tafel VII im Ultraviolett kontinuierliche Absorption. Ferner ist die von Dobbie und Tinkler aufgefundene Identität der Spektren von Kalium-*anti*-diazotat und Phenylmethyl-nitrosamin eine auf diese beiden Körper beschränkte, rein zufällige Erscheinung; denn andere *anti*-Diazotate und *anti*-Diazooester sind optisch von den zugehörigen Nitrosaminen wesentlich verschieden. Dies zeigt sich nach Tafel XIII beim Vergleich der Absorptionsspektren von $p\text{-NO}_2\text{.C}_6\text{H}_4\text{.N:N.OK}$ und $p\text{-NO}_2\text{.C}_6\text{H}_4\text{.N(CH}_3\text{).NO}$, sowie nach Tafel XIV in der alipha-

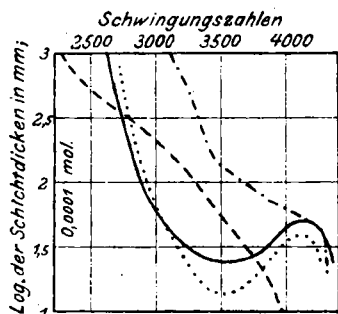
Tafel XI.



Diazoniumsalz u. Azotate Ar.N:N.OK aus Sulfanilsäure.

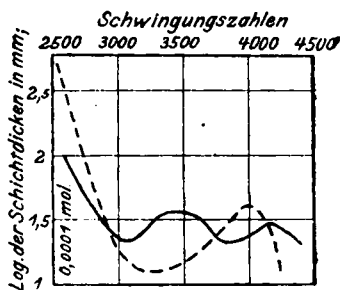
- Benzol-diazoniumsulfonsäure in H_2O .
 - - - *syn*-Salz in verd. NaOH.
 . . . *anti*-Salz in verd. NaOH und $\frac{5}{4}$ Mol. Essigsäure (*anti*-Diazohydrat).

Tafel XII.



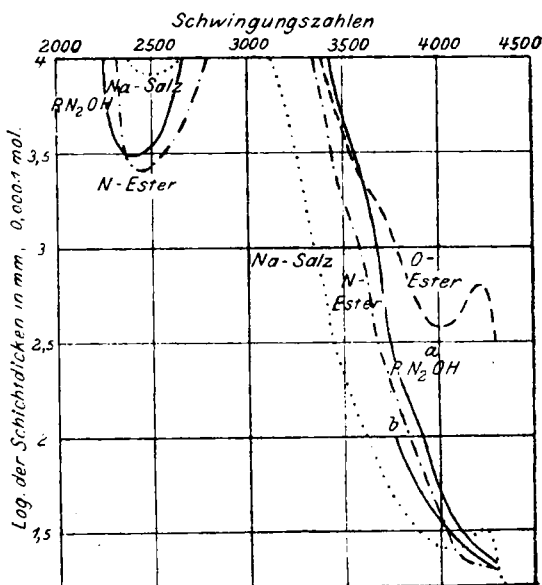
- $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}:\text{N} \cdot \text{OCH}_3$ in Alkohol.
- $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}:\text{N} \cdot \text{OH}$ in Äther.
- · — · $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH} \cdot \text{NO}$ in Chloroform.
- $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N} \cdot \text{COCH}_3 \cdot \text{NO}$ in Äther.

Tafel XIII.



- Diazotat und Nitrosamin.
- $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}_2 \cdot \text{OK}$ in Kalilauge.
 - $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}(\text{CH}_3) \cdot \text{NO}$ in Alkohol.

Tafel XIV.



- Nitroso- und Diazo-Derivate des Urethans.
- $\text{COO} \cdot \text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{N}:\text{N} \cdot \text{OCH}_3$ in Äther.
 - $\text{COO} \cdot \text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{N}(\text{CH}_3) \cdot \text{NO}$ in Äther.
 - a) $\text{COO} \cdot \text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{N}_2\text{OH}$ in Wasser und Äther
0.01–0.001-molar.
 - b) $\text{COO} \cdot \text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{N}_2\text{OH}$ in Wasser 0.0001-molar.
 - $\text{COO} \cdot \text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{N}_2\text{O} \cdot \text{Na}$ in Wasser.

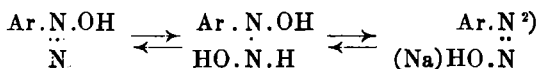
tischen Reihe beim Vergleich der Urethanderivate $\text{COOC}_2\text{H}_5\cdot\text{N}:\text{N}:\text{OK}$ und $\text{COOC}_2\text{H}_5\cdot\text{N}(\text{CH}_3)\cdot\text{NO}$. *anti*-Diazotate und echte Nitrosamine sind also im allgemeinen optisch verschieden; und es liegt somit kein Grund vor, wegen der Absorptionsverhältnisse die Stereoisomerie der Diazotate zu bezweifeln. Die optischen Differenzen zwischen *syn*- und *anti*-Diazotaten sind also nur eine neue, besonders charakteristische Bestätigung dafür, daß die Absorption der Azogruppe, die von der Natur der Substituenten sehr stark verändert wird, sogar von deren räumlicher Stellung bisweilen erheblich beeinflußt wird.

D. Absorption und Konstitution der tautomeren Diazo-, Azo- und Nitrosamin-Verbindungen $\text{Ar}\cdot\text{N}_2\cdot\text{OH}$.

1. Die Existenz der den Diazohydraten $\text{Ar}\cdot\text{N}:\text{N}\cdot\text{OH}$ isomeren Diazoniumhydrate läßt sich optisch sehr einfach bestätigen. Denn die sehr verdünnten Lösungen gleichmolekularer Mengen von Diazoniumchloriden und Natron absorbieren wie die ursprünglichen Diazoniumsalze, enthalten also praktisch nur die (fast vollständig ionisierten)

Diazoniumhydrate $\begin{array}{c} \text{Ar} \\ \diagdown \\ \text{N} \end{array} \cdot \text{N}\cdot\text{OH}$. Dagegen gelingt es leider nicht, die

durch Leitfähigkeitsmessungen des einen von uns¹⁾ nachgewiesenen, durch Überschuß von Alkali entstehenden Gleichgewichte zwischen Diazoniumhydraten und *syn*-Diazohydraten (bezw. *syn*-Diazotaten) optisch zu verfolgen oder das hierbei anzunehmende hydratische Mittelglied



nachzuweisen. Denn Lösungen von Diazoniumsalzen werden durch

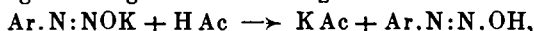
¹⁾ Hantzsch und Davidson, B. 31, 1612 [1898].

²⁾ Daß die *syn*-Diazoverbindungen infolge dieses Gleichgewichtes, d. i. durch Anlagerung von Wasser zu den Diazoniumverbindungen in direkten genetischen Beziehungen stehen, die *anti*-Diazoverbindungen aber nicht, erklärt sich im Sinne der obigen Formulierung dadurch befriedigend, daß die *syn*-Diazoverbindungen, weil sie unsymmetrischer, labiler und deshalb energiereicher als die *anti*-Diazoverbindungen sind, leichter Additionsprodukte (z. B. mit Benzolsulfinsäure, B. 30, 2548 [1897]), und so auch leichter Hydrate und Säureadditionsprodukte bilden, die den Übergang zu Diazoniumverbindungen vermitteln. Dies sei mit Bezug auf die Bemerkung E. Bambergers (B. 45, 2055 [1912]) hervorgehoben, wonach durch die sterische Deutung der Diazotate auch jetzt noch gewisse Tatsachen, so das verschiedene Verhalten der normalen und der Iso-Diazotate gegen Säuren nicht befriedigend erklärt werden sollen.

Überschuß von Alkali (auch in Alkohol durch Natriumäthylat) schon in der Kälte zu rasch unter Zersetzung gelb, wie auch umgekehrt stark alkalische *syn*-Diazotat-Lösungen beim schrittweisen Abstumpfen des Alkaliüberschusses durch Säure sich verfärben. Ebenso ist das Gleichgewicht zwischen Diazoniumcyaniden und Azocyaniden optisch schlecht zu verfolgen.

2. Freie *anti*-Diazohydrate $\text{Ar} \cdot \overset{\text{N}}{\parallel} \text{N} \cdot \text{OH}$ absorbieren (bei Ausschluß

konstitutiver Änderungen) wie die zugehörigen *anti*-Diazotate; denn die mit Essigsäure angesäuerten Lösungen



in welchen notorisch die *anti*-Diazotate völlig in freie *anti*-Diazohydrate übergeführt worden sind, absorbieren wie die alkalischen Lösungen. Dies zeigt Tafel XI für das Diazohydrat aus Sulfanilsäure, $\text{Na} \cdot \text{OSO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \overset{\text{N}}{\parallel} \text{N} \cdot \text{O} \cdot \text{H}$.

Nach der folgenden Tafel XII sind aber auch die Diazoester optisch fast identisch mit den freien *anti*-Diazohydraten. Dies konnte natürlich nur in der *p*-Nitroreihe nachgewiesen werden, da nur der Ester $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \overset{\text{N}}{\parallel} \text{N} \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_3$ rein zu erhalten ist. Nun scheint dieser allerdings etwas stärker zu absorbieren als das in der alkoholischen Lösung vorhandene Hydrat $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \overset{\text{N}}{\parallel} \text{N} \cdot \text{O} \cdot \text{H}$. Doch rührt diese Differenz größtenteils davon her, daß das aus »Nitrosaminrot«-Lösungen durch Essigsäure gefällte Hydrat wegen seiner Zersetzlichkeit nicht ganz trocken, also in etwas schwächerer Konzentration als angegeben, photographiert werden mußte; daher wird seine wahre Absorptionskurve etwas tiefer liegen, also mit der des Esters fast identisch sein. Da nun in der Sulfonsäure-Reihe (Tafel XI) Säure und Salz, sowie in der *p*-Nitroreihe Säure und Ester optisch (fast) identisch sind, so ist hiermit auch für die *anti*-Diazohydrate nachgewiesen, daß sich die Absorption bei der Salzbildung und Esterifikation einer Säure nicht ändert, wenn sich die Konstitution hierbei nicht ändert. Alle diese Verbindungen sind also Verbindungen

von der einfachen Form $\overset{\text{Ar} \cdot \overset{\text{N}}{\parallel} \text{N}}{\cdot} \cdot \text{O} \cdot \text{R}$, und die Diazoester speziell

als *anti*-Verbindungen bestätigt worden, wie dies von dem einen von uns gegenüber ihrer Auffassung als normale Diazokörper von jeher behauptet wurde. Ferner, wenn nach Tafel XIII das Nitro-*anti*-diazotat erheblich anders und zwar stärker absorbiert, so bedeutet dies, daß sich hier die Nitrogruppe, ähnlich wie bei den konjugierten Nitrokörpern, an der Salzbildung beteiligt, etwa im Sinne der Formel $\text{O}_2 \cdot \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \overset{\text{N}}{\parallel} \text{N} \cdot \text{O} \cdot \text{Na}$.

Die den *anti*-Diazohydraten Ar.N:N.OH strukturisomeren Pseudo-säuren, die primären Arylnitrosamine Ar.NH.NO , lassen sich gegenüber jenen ebenfalls optisch charakterisieren und als gesonderte Individuen nachweisen. Dies zeigt Tafel XIII ebenfalls in der *p*-Nitroreihe. Genau entsprechend dem Befunde von Hantzsch und W. Pohls¹⁾, wonach die Verbindung $\text{NO}_2.\text{C}_6\text{H}_4.\text{N}_2\text{OH}$ in der Alkohollösung als Diazohydrat, aber in der gelben Chloroformlösung als das chemisch indifferente Nitrosamin vorhanden ist, sind auch diese beiden Lösungen optisch wesentlich verschieden: im Gegensatz zur Alkohollösung, die das charakteristische Ultraviolett-Band aller *anti*-Diazokörper aufweist, absorbiert die Chloroformlösung nur allgemein, aber in konzentrierteren Lösungen, entsprechend ihrer gelben Farbe, bis ins sichtbare Spektralgebiet hinein. Auch das zufolge einer Anregung E. Bambergers optisch untersuchte Nitroso-acetanilid, $\text{C}_6\text{H}_5.\text{N}(\text{CO.CH}_3).\text{NO}$, absorbiert nach Tafel XII nur allgemein, und wohl wegen Abwesenheit der Nitrogruppe bedeutend schwächer als Nitrophenyl-nitrosamin. Mit der von diesem Autor früher diskutierten Auffassung des Nitroso-acetanilids als Diazoacetat, $\text{C}_6\text{H}_5.\text{N:N.O.CO.CH}_3$, stimmt also auch das optische Verhalten nicht überein.

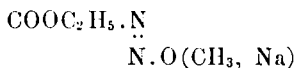
Für das Vorhandensein von Lösungsgleichgewichten zwischen *anti*-Diazohydraten und primären Arylnitrosaminen $\text{Ar.N:N.OH} \rightleftharpoons \text{Ar.NH.NO}$ liegen keine Anzeichen vor; im Gegenteil sprechen die in der folgenden Arbeit angeführten chemischen Gründe dafür, daß je nach den Lösungsmitteln entweder nur Diazohydrate (in Äther und Alkohol) oder nur Arylnitrosamine (in Chloroform und Benzol) existieren.

Etwas anders liegen die Verhältnisse in der aliphatischen Reihe, nämlich beim sogenannten Nitroso-urethan, $\text{COOC}_2\text{H}_5.\text{N}_2\text{OH}$. Wie Tafel XIV zeigt, liegt die Absorption dieser tautomeren Verbindung zwischen der ihrer isomeren Alkylderivate, also zwischen der des Diazoesters $\text{COOC}_2\text{H}_5.\text{N:N.OCH}_3$ ²⁾ und des Nitroso-methyl-urethans $\text{COOC}_2\text{H}_5.\text{N}(\text{CH}_3).\text{NO}$, außerdem folgt sie in wäßriger Lösung nicht dem Beerschen Gesetz. Danach besteht in dieser Lösung ein von der Konzentration abhängiges Isomerie-Gleichgewicht $\text{COOC}_2\text{H}_5.\text{NH.NO} \rightleftharpoons \text{COOC}_2\text{H}_5.\text{N:N.OH}$, das sich mit steigender Verdünnung deutlich nach der Seite der stärker sauren (Hydroxyl-)Form verschiebt. Auffällig ist aber die Salzkurve, denn das Salz absorbiert zwar im Ultraviolett viel stärker, aber im Sichtbaren viel schwächer als die

¹⁾ B. 35, 2964 [1902]; vergl. auch die folgende Mitteilung.

²⁾ A. Hantzsch und Schumann, B. 35, 879 [1902]; vergl. Thiele und Lachman, A. 288, 304 [1895]; Thiele und Deut, A. 302, 247 [1898].

übrigen Derivate. Vielleicht wird dadurch die Existenz einer dritten Strukturform $\begin{matrix} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{NaO} \end{matrix} \rangle \text{C} = \text{N} \cdot \text{NO}$ für die Salze angedeutet, die wiederum mit der normalen Form $\text{COOC}_2\text{H}_5 \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{O} \text{Na}$ im Gleichgewicht stehen könnte. Bedeutsam ist auch, daß das bei den aromatischen *anti*-Diazotaten, Diazohydraten und Diazoestern nachgewiesene kleine Ultraviolett-Band auch bei dem aliphatischen Diazoester und Diazotat aus Urethan auftritt; denn dadurch wird bestätigt, daß diese Verbindungen der *anti*-Reihe im Sinne der Formel

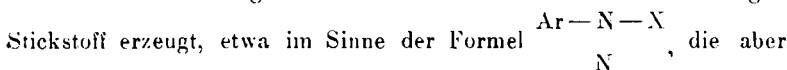


zugehören. Umgekehrt wird durch die Allgemein-Absorption des Nitroso-methylurethans (wie durch die des Nitrosocetanilids) optisch bestätigt, daß die ebenfalls allgemein absorbierenden Lösungen der Verbindungen $\text{Ar} \cdot \text{N}_2 \cdot \text{OH}$ wirklich primäre Arylnitrosamine $\text{Ar} \cdot \text{N} \cdot \text{NO}$ enthalten. Und endlich scheint das azodicarbonsaure Kalium, weil es im Gegensatz zu den eben behandelten aliphatischen *anti*-Diazoderivaten nicht selektiv, sondern wie die aromatischen *syn*-Diazotate nur allgemein absorbiert, ein »*syn*-Salz« $\begin{matrix} \text{N} \cdot \text{COOK} \\ \text{N} \cdot \text{COOK} \end{matrix}$ zu sein — worauf auch seine hochgradige Empfindlichkeit (Zersetzung durch Wasser unter Aufbrausen) hinweist.

Wie diese Beispiele zeigen, kann auch die Konstitution von tautomeren Diazokörpern und die Konfiguration mancher nicht in zwei Stereoisomeren bekannten Diazokörper bisweilen mit Hilfe der Absorptionsmethode bestimmt werden.

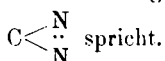
Zusammenfassung.

Diazonium- und Azo-Verbindungen sind optisch sehr stark von einander verschieden. Alle Benzol-Diazoniumsalze besitzen ein einziges tiefes Absorptionsband im Ultraviolett, dessen Lage und Persistenz durch Substituenten am Benzolring zwar ziemlich stark verändert, dessen Charakter aber hierdurch nicht beeinflußt wird. Auch bei den mehrkernigen und farbigen Diazoniumsalzen ist die Absorption nur wenig verändert bzw. nur partiell ins sichtbare Gebiete verschoben. Die farbigen Diazoniumsalze besitzen daher keine andere Konstitution. Die Selektivabsorption der Diazoniumsalze wird durch Nebervalenz-Beziehung zwischen Benzolrest und dem dreiwertigen Stickstoff erzeugt, etwa im Sinne der Formel



keinesfalls nach Cain in eine chinonimid-ähnliche Strukturformel umzugestalten ist, da derartige Verbindungen, z. B. die Chinondiazide,

ganz anders absorbieren. Aus der optischen Identität saurer und stark verdünnter alkalischer Diazolösungen folgt, daß letztere praktisch nur Diazoniumhydrate und nicht Diazohydrate enthalten. Azokörper sind im Unterschiede zu den Diazoniumsalzen optisch äußerst variabel; die Azogruppe ist kein »selbständiger« Chromophor, sondern wird in noch höherem Grade als das Carbonyl in seinem optischen Effekt beeinflußt von der Natur der beiden mit ihm verbundenen Gruppen. Die optisch einfachsten Azoverbindungen $R_1-N=N-R_2$ sind solche, in denen die Azogruppe an Sauerstoff oder Stickstoff gebunden ist; denn die Hyponitrite $MeO.N:N.OMe$ und die Tetrazone absorbieren — abgesehen von einem winzigen Bande im äußersten Ultraviolett — nur allgemein. Von den Azo-Kohlenstoff-Verbindungen mit der Gruppe $C-N=N-C$ zeigen schon die Azoparaffine, z. B. $CH_3.N:N.CH_3$ ein großes Band bei starker Konzentration, das dem des Acetons etwas ähnlich ist, aber an der Grenze des sichtbaren Spektralgebietes liegt. Aber schon beim Methan-Azo-Benzol treten wie beim Azobenzol zwei Bänder auf, die man als Ultraviolett-Band und als Farbband unterscheiden kann. Ähnlich, nur optisch etwas schwächer, verhalten sich auch die farbigen Azo-Carbonylverbindungen. Die Azotate $Ar.N:N.OMe$ und Diazoamino-Verbindungen $Ar.N:N.NR_1R_2$ stehen, wie zu erwarten, auch optisch zwischen Azobenzolen und Hyponitriten bzw. Tetrazonen. Diazomethan-Derivate, z. B. Diazoessigester und Verwandte, sind den offenen Azo-Carbonyl-Verbindungen optisch so ähnlich (und den Diazoniumsalzen so unähnlich), daß dies zugunsten der alten ringförmigen Formel mit der Gruppe



Von den isomeren Azokörpern (oder Diazoverbindungen) $Ar.N:N.R$ sind die beiden Reihen der Azocyanide $Ar.N_2.CN$ und der Azosulfonate $Ar.N_2.SO_3Me$ unter einander optisch so ähnlich, daß hierdurch ihre Stereoisomerie bestätigt wird. Dagegen fehlt den *syn*-Azotaten das Ultraviolett-Band der *anti*-Azotate. Die freien *anti*-Azohydrate sind, bei Abwesenheit gewisser negativer Substituenten, optisch mit ihren Salzen identisch, aber von den isomeren Arylnitrosaminen wesentlich verschieden. Dadurch wird sowohl die übliche Formel der *anti*-Azotate $Ar.N:N.OMe$ gegenüber der neuerdings wieder vorgeschlagenen Nitrosaminsalz-Formel $Ar.NMe.NO$ als auch die neuerdings bezweifelte Isomerie zwischen freien *anti*-Diazohydraten $Ar.N:N.OH$ und primären Arylnitrosaminen $Ar.NH.NO$ bestätigt. Letztere sind höchstwahrscheinlich in Lösung, je nach der Natur der Medien, entweder nur als Diazohydrate oder nur als Nitrosamine vorhanden, während in der aliphatischen Reihe, wenigstens für das tautomere

Urethanderivat $\text{COOC}_2\text{H}_5 \cdot \text{N}_2\text{OH}$, Lösungs-Gleichgewichte $\text{R.N:N.OH} \rightleftharpoons \text{R.NH.NO}$ optisch nachgewiesen worden sind.

Freie *anti*-Diazohydrate und *anti*-Diazotate sind untereinander, aber auch mit den hiernach als *anti*-Körper bestätigten Diazoestern optisch fast oder völlig identisch.

Schließlich kann man aus der Spektroskopie der Azo- sowie der der Carbonyl- und Nitrosokörper (sowie teilweise auch aus der der Nitro- körper) folgende Regeln für Chromophore und Auxochrome ableiten:

Chromophore sind solche ungesättigte negative Komplexe, die entweder schon an sich (z. B. C_6H_6) oder doch in Verbindung mit gesättigten Alkylen selektiv absorbieren; z. B. NO_2 in $\text{NO}_2 \cdot \text{CH}_3$; NO in NO-Alpb ; CO in $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$; N_2 in $\text{CH}_3 \cdot \text{N}_2 \cdot \text{CH}_3$. Diese Selektivabsorption der Chromophore wird zwar durch direkte Verbindung untereinander und mit anderen Chromophoren gesteigert, keineswegs aber stets durch ihre direkte Verbindung mit den als auxochrom geltenden Hydroxyl- und Aminogruppen (OH , OCH_3 , ONa , NH_2 , NR_2). Denn diese auxochrome Wirkung bei direkter Bindung tritt nur beim Benzol und analogen ungesättigten Kohlenstoffverbindung ein; durch direkte Verbindung zwischen Auxochromen und den übrigen Chromophoren wird die Absorption umgekehrt sehr stark geschwächt. Benzol verhält sich also gegenüber Auxochromen gerade entgegengesetzt als die übrigen Chromophore. Die sogenannten Auxochrome fungieren also ihrem Namen entsprechend nur in Benzolderivaten; in Verbindung mit den eigentlichen chromophoren Gruppen wirken sie umgekehrt, verdienen also ihren Namen, streng genommen, gar nicht.

393. A. Hantzsch: Über die Existenz der primären Arylnitrosamine neben den strukturisomeren *anti*-Diazohydraten.

(Eingegangen am 2. Oktober 1912.)

Nach einer von Hrn. E. Bamberger kürzlich ausgesprochenen Ansicht¹⁾ soll auf Grund der von Orton nachgewiesenen Nichtexistenz des Tribromphenyl-nitrosamins »eine den *anti*-Diazohydraten (Ar.N:N.OH) isomere Körperklasse zurzeit nicht mit Sicherheit bekannt sein« (l. c. S. 2059); die primären Arylnitrosamine seien daher aus den Lehrbüchern zu streichen.

Daß Hr. Bamberger hiernach die zahlreichen, von W. Pohl und mir²⁾ erbrachten indirekten Nachweise von der Existenz dieser

¹⁾ B. 45, 2058 [1912].

²⁾ B. 35, 2964—2980 [1902].