

wenig befriedigenden Analysen-Ergebnisse zu erklären sind. Wird Filtrierpapier mit der farblosen, ätherischen Lösung der Base getränkt, so färbt es sich sofort nach dem Verdunsten des Äthers intensiv blau.

3.5-Diäthoxy-2.6-dibrom-pyridin⁹⁾.

1.5 g Diäthoxy-dinitro-pyridin wurden mit 5 ccm Bromwasserstoff-Eisessig-Lösung im Einschmelzrohr 3 Stdn. auf 100° erhitzt. Nach dem Einengen des Bombeninhalts schieden sich Krystalle ab, die abgesaugt, mit kaltem Wasser gewaschen und aus absol. Alkohol umkrystallisiert wurden. Die Ausbeute entsprach annähernd der Theorie.

0.1027 g Subst.: 0.1259 g CO₂, 0.0348 g H₂O, 0.0502 g Br.

C₉H₁₁O₂NBr₂. Ber. C 33.24, H 3.41, Br 49.20. Gef. C 33.43, H 3.79, Br 48.88.

Das 3.5-Diäthoxy-2.6-dibrom-pyridin krystallisiert aus Alkohol in feinen Nadeln, die bei 165° schmelzen. Es ist ziemlich leicht löslich in Äther und heißem Alkohol, unlöslich in Wasser, Säuren und Laugen. Es reagiert neutral. Mit Silbernitrat gab es keine Fällung. Beim Kochen mit starker Natronlauge blieb es unverändert.

2 g Dibrom-diäthoxy-pyridin wurden mit der berechneten Menge Natriumäthylat im Einschmelzrohr 6 Stdn. auf 160° erhitzt. Nach dem Aufarbeiten wurde wenig von einem braungefärbten Öl erhalten, das unter teilweiser Zersetzung bei 285—290° siedete. Dieses Öl zersetzte sich beim Stehen im Exsiccator über Nacht. Wir nehmen an, daß das Tetraäthoxy-pyridin entstanden ist, doch scheint der Körper sehr unbeständig zu sein.

156. K. v. Auwers und P. Heimke: Spektrochemische Beobachtungen an Azoverbindungen.

(Eingegangen am 29. März 1928.)

Über das spektrochemische Verhalten der Azokörper liegen nur wenige Angaben in der Literatur vor, die zudem fast ausnahmslos aus einer Zeit stammen, in der die feineren Gesetze der Spektrochemie noch nicht bekannt waren. Der Wunsch, die Struktur von Oxy-azo- und Azoxy-Verbindungen auf spektrochemischem Wege festzustellen, führte zunächst zu den im Folgenden mitgeteilten Versuchen.

Die erste Aufgabe war, die Refraktions- und Dispersions-Äquivalente der konjugations-freien Gruppe —N=N— zu ermitteln. Aus den Messungen am Azo-isobuttersäure-dimethyl- und -diäthylester ergaben sich folgende Zahlen:

	M _α	M _D	M _β —M _α
Gef.	57.753	58.066	0.988
Ber. für C ₁₀ H ₁₈ O ₂ O ₂ '' ...	51.450	51.685	0.797
N ₂ =N	6.303	6.381	0.191
Gef.	66.927	67.254	1.117
Ber. für C ₁₂ H ₂₂ O ₂ .O ₂ '' ..	60.646	60.921	0.938
N ₂ =N	6.281	6.333	0.179

Daraus berechnet sich im Mittel für N=N

$$H_{\alpha} = 3.146, D = 3.179, H_{\beta} - H_{\alpha} = 0.093^1).$$

¹⁾ Für N₂=N ist H_α = 6.296, D = 6.357, H_β—H_α = 0.185.

Aus den Beobachtungen von Lochte, Noyes und Bailey²⁾ am Azoisopropan, $(\text{CH}_3)_2\text{CH.N:N.CH}(\text{CH}_3)_2$, erhält man $D = 3.266$, was genügend mit unserem Wert für D übereinstimmt. Für die Berechnung der „theoretischen“ Mol-Refraktionen und -Dispersionen von Azo- und Azoxykörpern sind die angegebenen Zahlen von uns benutzt worden.

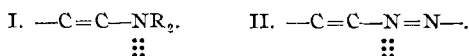
Vor der Untersuchung der rein aromatischen Azoverbindungen haben wir die Konstanten des Phenyl-azo-äthans, $\text{C}_6\text{H}_5.\text{N:N.C}_2\text{H}_5$, bestimmt. Folgende spezifische Exaltationen wurden gefunden:

$$E\Sigma_\alpha = +1.14, E\Sigma_D = +1.24, E(\Sigma_\beta - \Sigma_\alpha) = +74\%$$

Die in dem Molekül vorhandene „aktive“ Konjugation wirkt also in bekannter Weise exaltierend. Bemerkenswert ist, daß die Überschüsse im Brechungsvermögen mit denen der entsprechenden Hydrazoverbindung praktisch zusammenfallen und auch die des Anilins nur verhältnismäßig wenig übertreffen, während im Zerstreuungsvermögen die Unterschiede bedeutend sind.

	$E\Sigma_\alpha$	$E\Sigma_D$	$E(\Sigma_\beta - \Sigma_\alpha)$
$\text{C}_6\text{H}_5.\text{NH.NH.C}_2\text{H}_5 \dots$	+1.12	+1.21	+50% ³⁾
$\text{C}_6\text{H}_5.\text{NH}_2 \dots\dots\dots$	+0.89	+0.92	+35% ³⁾

Die exaltierende Wirkung der „Krypto-Konjugation“ im System I wird



also durch eine hinzutretende Doppelbindung, die eine echte Konjugation schafft, nur in Bezug auf die Dispersion verstärkt. Ähnliche Fälle, in denen eine Veränderung im Molekül sich nur einseitig entweder im Brechungs- oder im Zerstreuungsvermögen optisch auswirkt, sind bekannt, doch kann hier auf diese Verhältnisse nicht näher eingegangen werden.

Als wir darauf zu den rein aromatischen Azokörpern übergangen, stießen wir auf eine unerwartete Schwierigkeit. Es stellte sich nämlich heraus, daß es keineswegs leicht ist, auf dem üblichen Wege durch Reduktion von Nitrokörpern in alkalischer Lösung mit Sicherheit Azoverbindungen in vollkommen reinem Zustand zu gewinnen. In der Regel waren die nach verschiedenen Arbeitsweisen dargestellten Proben von *o*- und *m*-Azotoluol durch die betreffenden Azoxyderivate verunreinigt; auch die aus verschiedenen Quellen von auswärts bezogenen Präparate enthielten die gleichen Beimengungen; ja, eines von ihnen erwies sich bei der Untersuchung und Analyse als nahezu reine Azoxyverbindung. Einwandfreie Präparate erhielten wir schließlich durch Behandlung der reinen Hydrazoverbindungen mit der berechneten Menge Brom.

Die optische Untersuchung der Azokörper im Schmelzfluß wurde durch die starke Färbung der meisten dieser Verbindungen beschränkt. Günstigstenfalls ließ sich außer der Linie $H\alpha$ noch die gelbe He-Linie messen, in manchen Fällen nur die erste; auf die Bestimmung der Dispersion mußte also verzichtet werden. Einige Oxy-azokörper konnten wegen ihrer hohen Schmelzpunkte nur in Lösung untersucht werden. Durch vergleichende Untersuchung einiger Azoverbindungen in homogenem Zustand und in Chinolin wurde

²⁾ Journ. Amer. chem. Soc. **44**, 2559 [1922].

³⁾ A. **437**, 68 [1924].

festgestellt, daß dieses von Krollpfeiffer⁴⁾ für spektrochemische Zwecke empfohlene Mittel sich auch in dieser Körpergruppe ausgezeichnet bewährt. Außerdem wurden mit Rücksicht auf frühere Versuche von Hantzsch und Meisenburg⁵⁾ einige Verbindungen auch in absol. Alkohol und in *n*-Buttersäure-propylester untersucht; die Daten dieser Beobachtungsreihen sind in der folgenden Tabelle durch besonderen Druck gekennzeichnet.

Um direkt erkennen zu lassen, wie weit die bei den einzelnen Verbindungen unter verschiedenen Bedingungen erhaltenen Werte übereinstimmen oder voneinander abweichen, sind neben den $E\Sigma$ -Werten auch die gefundenen Molrefraktionen in die Tabelle eingesetzt worden. Die in der letzten Spalte aufgeführten Werte von $E\Sigma_z^{29}$ dienen zur Vergleichung der verschiedenen Körper miteinander.

Tabelle 1.

Nr.	Name	Zustand	t^0	M_α	M_D	$E\Sigma_\alpha$	$E\Sigma_D$	$E\Sigma_z^{29}$
1	Azobenzol	homogen	78.1	62.26	—	+ 3.28	—	+ 3.1
		„	78.7	62.14	—	+ 3.21	—	+ 3.0
		in Chinolin	19.4	61.88	62.90	+ 3.07	+ 3.37	+ 3.05
		„ in Propyl-butyrat	19.5	61.99	63.20	+ 3.13	+ 3.53	+ 3.15
			17.2	63.57	64.97	+ 4.00	+ 4.50	+ 4.0
2	<i>m</i> -Methyl-azobenzol .	homogen	17.6	66.97	68.24	+ 3.11	+ 3.49	+ 3.1
		in Chinolin	19.5	66.88	68.17	+ 3.06	+ 3.46	+ 3.05
		„	19.5	66.97	68.29	+ 3.11	+ 3.52	+ 3.1
3	<i>o,o'</i> -Dimethyl-azobenzol	homogen	65.3	72.08	—	+ 3.14	—	+ 2.95
		„	64.8	72.07	—	+ 3.14	—	+ 2.95
		„	65.5	72.21	—	+ 3.20	—	+ 3.0
4	<i>m,m'</i> -Dimethyl-azobenzol	homogen	66.2	72.46	73.83	+ 3.32	+ 3.72	+ 3.15
		„	65.9	72.27	—	+ 3.23	—	+ 3.05
5	<i>o</i> -Oxy-azobenzol	in Chinolin	18.7	66.15	68.17	+ 4.21	+ 4.98	+ 4.2
6	<i>o</i> -Methoxy-azobenzol	homogen	100.0	70.04	—	+ 3.55	—	+ 3.25
7	<i>p</i> -Oxy-azobenzol	in Chinolin	17.7	67.23	69.31	+ 4.76	+ 5.56	+ 4.75
		in absol. Alkohol	20.8	70.48	72.78	+ 6.40	+ 7.31	+ 6.4
		in Propyl-butyrat	20.7	70.07	72.13	+ 6.19	+ 6.99	+ 6.2
8	<i>p</i> -Äthoxy-azobenzol .	homogen	99.6	76.73	78.53	+ 4.25	+ 4.81	+ 3.95
		„	100.3	76.72	78.53	+ 4.25	+ 4.81	+ 3.95
		in Chinolin	18.0	76.30	78.40	+ 4.06	+ 4.75	+ 4.05
		in absol. Alkohol	20.8	82.54	85.21	+ 6.82	+ 7.76	+ 6.8
		„	21.0	81.84	84.55	+ 6.51	+ 7.47	+ 6.5
			20.7	79.35	81.57	+ 5.41	+ 6.16	+ 5.4
9	Benzol-azo-thymol ..	homogen	100.2	87.75	—	+ 4.54	—	+ 4.25
		in Chinolin	16.7	87.89	90.69	+ 4.60	+ 5.48	+ 4.6
		in Propyl-butyrat	17.1	89.32	91.99	+ 5.16	+ 5.99	+ 5.15
10	Benzol-azo-thymol-äthyläther	homogen	100.0	97.73	—	+ 4.33	—	+ 4.05

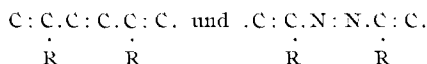
Trotz der Schwierigkeiten, die hohe Versuchs-Temperaturen oder das Arbeiten mit Lösungen mit sich bringen, stimmen die an geschmolzenen oder in Chinolin gelösten Substanzen angestellten Parallelreihen von

4) A. 430, 161 [1923].

5) B. 43, 101 [1910].

Beobachtungen vorzüglich überein; die einzige, über die Fehlergrenze ein wenig hinausgehende Abweichung findet sich beim Benzol-azo-thymol.

Die spezifischen Exaltationen, berechnet für $H\alpha$ und Zimmer-Temperatur, gruppieren sich beim Azobenzol und seinen Homologen dicht um den Mittelwert $+3.05$, woraus sich für das sonst zum Vergleich benutzte $E\Sigma_D^{20}$ ungefähr $+3.35$ ergibt. Dieser hohe Betrag entspricht der Struktur dieser Körper, denn für das analog gebaute *m*-Methyl-stilben wurde $E\Sigma_D^{20}$ zu $+3.1$ gefunden⁶⁾; die 2-fach gestörten 3-fachen Konjugationen:



sind demnach spektrochemisch gleichwertig.

Der Eintritt eines Hydroxyls oder Alkoxyls in das Molekül eines Azobenzols steigert regelmäßig dessen Exaltationen, jedoch ist die Wirkung der beiden Gruppen ungleich stark und hängt überdies von ihrer Stellung ab. Ganz ähnliche Verhältnisse sind seinerzeit bei den entsprechenden Derivaten aromatischer Aldehyde, Ketone und Säuren festgestellt worden⁷⁾. Als Beispiel diene die folgende kleine Tabelle, die auch einige neuere Bestimmungen enthält.

Tabelle 2.

Nr.	Name	t^0	$E\Sigma_\alpha$	$E\Sigma_D$	$E(\Sigma_\beta - \Sigma_\alpha)$	$E(\Sigma_\gamma - \Sigma_\alpha)$	$E\Sigma_D^{20}$
1	Benzoessäure-äthylester .	17.3	+ 0.43	+ 0.49	+ 26 %	+ 26 %	+ 0.5
2	Salicylsäure-äthylester .	14.4	+ 0.84	+ 0.90	+ 56 %	+ 64 %	+ 0.9
3	<i>o</i> -Methoxy-benzoessäure-äthylester	14.55	+ 0.69	+ 0.73	+ 37 %	+ 42 %	+ 0.75
4	<i>p</i> -Oxy-benzoessäure-propylester	102.1	+ 1.45	+ 1.53	+ 61 %	—	+ 1.25
5	Anissäure-propylester ..	100.0	+ 1.27	+ 1.24	+ 52 %	—	+ 0.95

Ein Wort noch über die in Alkohol und Propyl-butytrat erhaltenen Ergebnisse! Unsere Zahlen stimmen mit denen von Hantzsch und Meisenburg zum Teil gut überein, zum Teil aber weichen sie stark von ihnen ab. Beispielsweise fanden jene Autoren für *p*-Oxy-azobenzol in Propyl-butytrat $M\alpha = 65.96$ und für *p*-Äthoxy-azobenzol in Alkohol $M\alpha = 79.46$, während unsere Werte 70.07 und 82.19 sind. Da leider weder die Abhandlung von Hantzsch und Meisenburg, noch die Meisenburgsche Dissertation⁸⁾ die Daten enthält, aus denen die mitgeteilten Werte der Molrefraktionen berechnet wurden, läßt sich nicht feststellen, wodurch diese Abweichungen hervorgerufen sind⁹⁾. Der Hauptgrund dürfte wohl darin zu suchen sein, daß die Autoren vielfach mit so verdünnten Lösungen arbeitete-

⁶⁾ A. 422, 226 [1921].

⁷⁾ A. 408, 220ff. [1915].

⁸⁾ Leipzig 1908.

⁹⁾ Es kommt hinzu, daß die Zahlen-Angaben in der Abhandlung und der Dissertation z. T. voneinander abweichen, und gewisse Beobachtungen an der einen Stelle für das *o*-Acetat des Oxy-azobenzols in Propyl-butytrat, an der anderen für das Propionat des Oxy-azobenzols in Äthylalkohol gelten sollen.

Ta-

Nr.	Name	Proz.-Gehalt	Formel	Mol.-Gew.	t^0	d_4^t	n_a^t
—	Azo - isobuttersäure - dimethylester	100	$C_{10}H_{18}O_2O_2''N_2^{\equiv N}$	230.16	17.3	1.0365	1.43335
—	Azo-isobuttersäure-diäthylester	100	$C_{12}H_{22}O_2O_2''N_2^{\equiv N}$	258.20	18.9	0.9932	1.42831
—	Phenyl-azo-äthan	100	$C_8H_{10}N_2^{\equiv N} \frac{3}{3}$	134.10	21.9	0.9628	1.53133
1	Azobenzol	100	$C_{12}H_{10}N_2^{\equiv N} \frac{6}{6}$	182.10	78.1	1.0362	1.62662
	in Chinolin	100			78.7	1.0395	1.62768
	in Chinolin	30.841			19.4	1.0893	1.62909
	in Propyl-butyrat	27.816			19.5	1.0895	1.62821
		15.048			17.2	0.9015	1.43043
2	<i>m</i> -Methyl-azobenzol	100	$C_{13}H_{12}N_2^{\equiv N} \frac{6}{6}$	196.12	17.6	1.0658	1.64822
	in Chinolin	22.777			19.5	1.0859	1.62355
	in Chinolin	30.525			19.5	1.0833	1.62593
3	<i>o, o'</i> -Dimethyl-azobenzol	100	$C_{14}H_{14}N_2^{\equiv N} \frac{6}{6}$	210.13	65.3	1.0215	1.61804
		100			64.8	1.0233	1.61920
		100			65.5	1.0206	1.61885
4	<i>m, m'</i> -Dimethyl-azobenzol	100	$C_{14}H_{14}N_2^{\equiv N} \frac{6}{6}$	210.13	66.2	1.0123	1.61519
		100			65.9	1.0129	1.61367
5	<i>o</i> -Oxy-azobenzol in Chinolin ..	15.886	$C_{12}H_{10}O'N_2^{\equiv N} \frac{6}{6}$	198.10	18.7	1.1033	1.63161
6	<i>o</i> -Methoxy-azobenzol	100	$C_{13}H_{12}O'N_2^{\equiv N} \frac{6}{6}$	212.12	100.0	1.0728	1.62652
7	<i>p</i> -Oxy-azobenzol in Chinolin ..	16.955	$C_{12}H_{10}O'N_2^{\equiv N} \frac{6}{6}$	198.10	17.7	1.1103	1.64003
	in absol. Alkohol	15.623			20.8	0.8350	1.40079
	in Propyl-butyrat	14.006			20.7	0.9049	1.43236
8	<i>p</i> -Äthoxy-azobenzol	100	$C_{14}H_{10}O'N_2^{\equiv N} \frac{6}{6}$	226.13	99.6	1.0400	1.62355
		100			100.3	1.0391	1.62283
	in Chinolin	15.109			18.0	1.0947	1.62725
	in absol. Alkohol	3.647			20.8	0.7948	1.36619
	in Propyl-butyrat	4.195			21.0	0.7962	1.36740
	in Propyl-butyrat	13.679			20.7	0.8967	1.42680
9	Benzol-azo-thymol	100	$C_{16}H_{18}O'N_2^{\equiv N} \frac{6}{6}$	254.17	100.2	1.0328	1.63169
	in Chinolin	14.628			16.7	1.0960	1.63092
	in Propyl-butyrat	14.300			17.1	0.9013	1.42992
10	Benzol-azo-thymol-äthyläther ..	100	$C_{18}H_{22}O'N_2^{\equiv N} \frac{6}{6}$	282.20	100.0	0.9791	1.59345
—	<i>p</i> -Oxy-benzoesäure- <i>n</i> -propylester	100	$C_{10}H_{12}O'O''O'' \frac{3}{3}$	180.10	102.1	1.0630	1.50503
—	Anissäure- <i>n</i> -propylester	100	$C_{11}H_{14}O_2O'' \frac{3}{3}$	194.11	100.0	1.0054	1.47977

ten, daß die Sicherheit der Ergebnisse darunter leiden mußte. Auch wir haben in dem einzigen Fall, wo wir aus Löslichkeitsgründen sehr geringe Konzentrationen anwenden mußten (Nr. 8), keine befriedigende Übereinstimmung zwischen den verschiedenen Beobachtungsreihen erzielen können. Die Angabe von Hantzsch und Meisenburg, daß die Molrefraktion des Azobenzols, im Gegensatz zu der des *p*-Oxy-azobenzols, vom Lösungsmittel fast unabhängig sei, trifft nach unseren Beobachtungen nicht zu. Vielmehr bestätigen unsere Versuche von neuem die inzwischen von Krollpfeiffer auf Grund ausgedehnter Untersuchungen festgestellte Tatsache, daß im allgemeinen zwischen Lösungsmitteln und gelösten Stoffen Beziehungen herrschen, die vorläufig unkontrollierbar sind, d. h. nicht in bestimmte Regeln gefaßt

belle 3.

n_{lle}^t	n_{β}^t	M_{α}		M_D		$M_{\beta}-M_{\alpha}$		EM_{α}	EM_D	$E(M_{\beta}-M_{\alpha})$	Nr.
		Ber.	Gef.	Ber.	Gef.	Ber.	Gef.				
I.43605	I.44189										—
I.43072	I.43652										—
I.53792	I.55787	41.58	43.11	41.90	43.56	1.03	1.79	+ 1.53	+ 1.66	+ 0.76	—
—	—	56.29	62.26	56.77	—	1.54	—	+ 5.97	—	—	1
—	—	—	62.14	—	—	—	—	+ 5.85	—	—	—
I.63938	—	—	61.88	—	62.90	—	—	+ 5.59	+ 6.13	— ¹⁰⁾	—
I.63908	—	—	61.99	—	63.20	—	—	+ 5.70	+ 6.43	— ¹⁰⁾	—
1.48483	1.44756		63.57		64.97		7.61	+ 7.28	+ 8.20	+ 6.07	—
I.66380	—	60.88	66.97	61.39	68.24	1.61	—	+ 6.09	+ 6.85	— ¹⁰⁾	2
I.63389	—	—	66.88	—	68.17	—	—	+ 6.00	+ 6.78	— ¹⁰⁾	—
I.63686	—	—	66.97	—	68.29	—	—	+ 6.09	+ 6.90	— ¹⁰⁾	—
—	—	65.48	72.08	66.01	—	1.68	—	+ 6.60	—	—	3
—	—	—	72.07	—	—	—	—	+ 6.59	—	—	—
—	—	—	72.21	—	—	—	—	+ 6.73	—	—	—
I.62972	—	65.48	72.46	66.01	73.83	1.68	—	+ 6.98	+ 7.82	—	4
—	—	—	72.27	—	—	—	—	+ 6.79	—	—	—
I.64299	—	57.81	66.15	58.29	68.17	1.55	—	+ 8.34	+ 9.88	—	5
—	—	62.52	70.04	63.03	—	1.62	—	+ 7.52	—	—	6
I.65183	—	57.81	67.23	58.29	69.31	1.55	—	+ 9.42	+ 11.02	—	7
1.40524	1.41865		70.48		72.78		9.95	+ 12.67	+ 14.49	+ 8.40	—
1.48676	1.44987		70.07		72.13		9.09	+ 12.26	+ 13.84	+ 7.54	—
I.64194	—	67.12	76.73	67.65	78.53	1.69	—	+ 9.61	+ 10.88	—	8
I.64126	—	—	76.72	—	78.53	—	—	+ 9.60	+ 10.88	—	—
I.63797	—	—	76.30	—	78.40	—	—	+ 9.18	+ 10.75	—	—
1.36853	—	—	82.54	—	85.21	—	—	+ 15.42	+ 17.56	—	—
1.36983	—	—	81.84	—	84.55	—	—	+ 14.72	+ 16.90	—	—
1.43093	1.44419		79.35		81.57		10.72	+ 12.23	+ 13.92	+ 9.03	—
—	—	76.20	87.75	76.77	—	1.83	—	+ 11.55	—	—	9
I.64228	—	—	87.89	—	90.69	—	—	+ 11.69	+ 13.92	—	—
1.48448	—	—	89.32	—	91.99	—	—	+ 13.12	+ 15.22	—	—
—	—	85.51	97.73	86.12	—	1.97	—	+ 12.22	—	—	10
I.51052	I.52460	47.65	50.26	47.96	50.72	1.01	1.63	+ 2.61	+ 2.76	+ 0.62	—
I.48450	I.49685	52.36	54.82	52.69	55.29	1.09	1.66	+ 2.46	+ 2.60	+ 0.57	—

werden können. Für die spektrochemische Praxis empfiehlt es sich daher nach wie vor, bei der Untersuchung aromatischer Körper, wenn irgend möglich, Chinolin anzuwenden, da sich dieses empirisch als das beste Lösungsmittel für diese Zwecke erwiesen hat, ohne daß es bis jetzt möglich wäre, hierfür einen einleuchtenden Grund anzugeben.

Der Streit um die Konstitution der Oxy-azokörper ist längst zur Ruhe gekommen, denn heute werden wohl ganz allgemein sowohl die *ortho*- wie die *para*-Derivate — bei den *meta*-Verbindungen war es niemals fraglich — als Phenole der Azokörper angesehen. Es ist seinerzeit¹¹⁾, als der Streit noch

¹¹⁾ Bestimmungen von Hrn. Dr. Ottens.¹¹⁾ Auwers, A. 360, 11 [1908].

im Gange war, darauf hingewiesen worden, daß dieses Problem im wesentlichen auf rein chemischem Wege entschieden worden ist, während die verschiedenen physikalisch-chemischen Methoden, die bis dahin herangezogen worden waren, in diesem Falle wenig Hilfe leisten konnten.

Nachträglich bestätigt jetzt die Spektrochemie die Ergebnisse der chemischen Forschung. Vergleicht man die in Tabelle I und II verzeichneten Oxy- und Alkoxyderivate des Azobenzols und des Benzoesäureesters miteinander, so erkennt man, daß sie sich in ihrem spektrochemischen Verhalten vollkommen entsprechen. Ein *ortho*-ständiges Methoxyl erhöht das molekulare Brechungsvermögen beider Stammsubstanzen nur wenig; stärker ist die Wirkung von Hydroxyl in derselben Stellung. Diesem gleich kommt ungefähr *para*-ständiges Alkoxy; die höchste Wirkung aber wird in beiden Fällen durch ein Hydroxyl in *para*-Stellung erzielt. Die numerischen Werte der Exaltationen sind natürlich gemäß dem verschiedenen optischen Charakter der Stammsubstanzen ungleich groß, aber das Verhältnis der Molrefraktionen untereinander ist bei den Derivaten des Azobenzols ganz entsprechend dem, das bei den Abkömmlingen des Benzoesäureesters besteht. Diese Tatsache beweist, wenn man nicht an unwahrscheinlichste Zufälle glauben will, daß in den Molekülen der *ortho*- und *para*-Oxy-azobenzole und ihrer Derivate das gleiche System von Doppelbindungen vorkommt, d. h. daß alle diese Verbindungen echte Benzol-Derivate sind.

Beobachtungsmaterial.

Bis auf den Äthyläther des Benzol-azo-thymols waren alle untersuchten Körper bekannt. Über die Gewinnung einheitlicher Präparate der einfachen Azokörper ist bereits eingangs das Nötige gesagt worden. Die Reinheit der Proben von *o,o'*- und *m,m'*-Azotoluol beweisen die folgenden Analysen.

0.1155 g Sbst. (*ortho*-Derivat): 0.3395 g CO₂, 0.0725 g H₂O. — 0.0865 g Sbst. (*meta*-Derivat): 0.2540 g CO₂, 0.0544 g H₂O.

C₁₄H₁₄N₂. Ber. C 80.0, H 6.7. Gef. C 80.2, 80.1, H 7.0, 7.0.

Der oben erwähnte Äthyläther, der aus der Stammsubstanz mit Alkali und Jodäthyl dargestellt wurde, krystallisiert aus Alkohol in feinen Prismen, schmilzt bei 85° und löst sich leicht in Äther und Benzol, mäßig in Methyl- und Äthylalkohol.

0.1277 g Sbst.: 11.0 ccm N (15°, 753 mm). — C₁₈H₂₂ON₂. Ber. N 9.9. Gef. N 9.9.

In der Tabelle III sind die Bestimmungen an den Schmelzen und Lösungen verzeichnet, die Konstanten der in den einzelnen Fällen benutzten Lösungsmittel sind hier vorweg zusammengestellt.

Chinolin. Für Substanz 1: $d_4^{19.4} = 1.0929$; $n_D = 1.61716$, $n_{He} = 1.62582$ bei 19.4°. — Für Substanz 2: $d_4^{19.4} = 1.0927$; $n_D = 1.61707$, $n_{He} = 1.62573$ bei 19.4°. — Für Substanz 5: $d_4^{18.7} = 1.0927$; $n_D = 1.61911$, $n_{He} = 1.62771$ bei 18.7°. — Für Substanz 7, 8 und 9: $d_4^{17.3} = 1.0937$; $n_D = 1.62071$, $n_{He} = 1.62930$ bei 17.3°.

Absol. Alkohol. Für Substanz 7 und 8: $d_4^{20.7} = 0.7870$; $n_D = 1.35767$, $n_{He} = 1.35943$, $n_B = 1.36369$ bei 20.7°.

Propyl-butyrat. Für Substanz 1: $d_4^{17.7} = 0.8725$; $n_D = 1.39661$, $n_{He} = 1.39871$, $n_B = 1.40352$ bei 17.7°. — Für Substanz 7, 8 und 9: $d_4^{20.7} = 0.8694$; $n_D = 1.39533$, $n_{He} = 1.39735$, $n_B = 1.40218$ bei 20.7°.

Marburg, Chemisches Institut.