

157. K. v. Auwers und P. Heimke: Spektrochemie und Konstitution der Azoxykörper.

(Eingegangen am 29. März 1928.)

Die Arbeit hatte den Zweck, erstens das spektrochemische Verhalten der Azoxyverbindungen festzustellen, von denen bisher nur das Azoxybenzol nach dieser Richtung hin untersucht worden war; zweitens zu prüfen, ob die spektrochemischen Konstanten dieser Körper mit der neuen, von Angeli begründeten Auffassung ihrer Struktur in Einklang stehen.

Untersucht wurden zunächst der Stammkörper und sein *o,o'*- und *m,m'*-Dimethylderivat. Zur Gewinnung reiner Präparate erwies es sich am zweckmäßigsten, die entsprechenden Azoverbindungen mit Wasserstoffsperoxyd zu oxydieren. Außerdem standen uns 3 Paare isomerer α - und β -Azoxyverbindungen zur Verfügung, nämlich je 2 *p*-Brom-, *p*-Oxy- und *p*-Äthoxy-azoxybenzole. Die Präparate waren auf Veranlassung von Hrn. Angeli von den HHrn. Prof. Bigiavi und cand. Stephanich dargestellt worden; allen drei Herren sagen wir unseren wärmsten Dank für diese freundliche Unterstützung.

Die meisten Substanzen konnten im Schmelzfluß untersucht werden; nur bei den beiden Oxyderivaten war dies wegen ihrer zu hohen Schmelzpunkte nicht möglich. Wie üblich, wandte man Chinolin als Lösungsmittel an, nachdem man zuvor das β -*p*-Brom-azoxybenzol sowohl im Schmelzfluß wie in Chinolin untersucht und sich von der Brauchbarkeit dieses Mittels auch für diese Art von Verbindungen überzeugt hatte.

Tabelle I.

Nr.	Name	Zustand	t^0	M_a	M_D	$E\Sigma_a$	$E\Sigma_D$	$E\Sigma_D^{30}$
1	Azoxybenzol	homogen	26.0	62.42	63.43	+ 1.99	+ 2.25	+ 2.25
		„	64.8	62.80	63.82	+ 2.18	+ 2.44	+ 2.25
		„	57.3	62.69	63.72	+ 2.13	+ 2.39	+ 2.2
2	<i>o,o'</i> -Azoxybenzol	homogen	99.9	71.03	72.20	+ 1.49	+ 1.76	+ 1.45
		„	64.5	70.76	71.63	+ 1.37	+ 1.51	+ 1.3
		„	64.9	70.98	71.88	+ 1.46	+ 1.62	+ 1.4
3	<i>m,m'</i> -Azoxytoluol	homogen	21.6	72.56	73.76	+ 2.16	+ 2.45	+ 2.45
		„	64.7	73.04	74.03	+ 2.37	+ 2.57	+ 2.4
		„	66.1	72.85	73.99	+ 2.29	+ 2.55	+ 2.4
4	α - <i>p</i> -Brom-azoxybenzol	homogen	99.9	71.80	73.06	+ 2.07	+ 2.32	+ 2.0
5	β - <i>p</i> -Brom-azoxybenzol	homogen	100.0	71.03	72.25	+ 1.79	+ 2.03	+ 1.75
		in Chinolin	18.7	70.67	71.94	+ 1.66	+ 1.92	+ 1.9
6	α - <i>p</i> -Oxy-azoxybenzol	in Chinolin	18.2	66.26	68.19	+ 2.92	+ 3.59	+ 3.6
7	β - <i>p</i> -Oxy-azoxybenzol	in Chinolin	15.6	66.16	67.57	+ 2.88	+ 3.30	+ 3.3
8	α - <i>p</i> -Äthoxy-azoxybenzol	homogen	99.7	77.11	78.64	+ 3.23	+ 3.63	+ 3.3
9	β - <i>p</i> -Äthoxy-azoxybenzol	homogen	100.1	76.19	77.62	+ 2.84	+ 3.21	+ 2.9
10	<i>p</i> -Äthoxy-hydrazobenzol	homogen	100.5	71.42	72.35	+ 1.66	+ 1.85	+ 1.55
11	<i>p</i> -Phenetidin	homogen	15.9	41.44	41.81	+ 0.82	+ 0.88	+ 0.9

Ta-

Nr.	Name	Proz.-Gehalt	Formel	Mol.-Gew.	t^0	d_4^t	n_a^t
1	Azoxybenzol	100	$C_{12}H_{10}O''N_2=N \overline{\overline{6}}$	198.10	26.0	1.1590	1.65103
		100			64.8	1.1282	1.63420
		100			57.3	1.1334	1.63640
2	<i>o,o'</i> -Azoxytoluol	100	$C_{14}H_{14}O''N_2=N \overline{\overline{6}}$	226.13	99.9	1.0548	1.57686
		100			64.5	1.0842	1.59382
		100			64.9	1.0797	1.59309
		100			66.6	1.0796	1.59273
3	<i>m,m'</i> -Azoxytoluol	100	$C_{14}H_{14}O''N_2=N \overline{\overline{6}}$	226.13	21.6	1.1136	1.63345
		100			64.7	1.0818	1.61597
		100			66.1	1.0824	1.61438
4	α - <i>p</i> -Brom-azoxybenzol	100	$C_{12}H_9O''N_2=NBr \overline{\overline{6}}$	277.01	99.9	1.4068	1.64967
5	β - <i>p</i> -Brom-azoxybenzol	100	$C_{12}H_9O''N_2=NBr \overline{\overline{6}}$	277.01	100.0	1.4138	1.64497
		in Chinolin			13.982	15.7	1.1377
6	α - <i>p</i> -Oxy-azoxybenzol i. Chinolin	19.126	$C_{12}H_{10}O''O''N_2=N \overline{\overline{6}}$	214.10	18.2	1.1203	1.63083
7	β - <i>p</i> -Oxy-azoxybenzol i. Chinolin	12.663	$C_{12}H_{10}O''O''N_2=N \overline{\overline{6}}$	214.10	15.6	1.1173	1.62872
8	α - <i>p</i> -Äthoxy-azoxybenzol	100	$C_{14}H_{14}O''O''N_2=N \overline{\overline{6}}$	242.13	99.7	1.1082	1.62363
9	β - <i>p</i> -Äthoxy-azoxybenzol	100	$C_{14}H_{14}O''O''N_2=N \overline{\overline{6}}$	242.13	100.1	1.1068	1.61348
10	<i>p</i> -Äthoxy-hydrazobenzol	100	$C_{14}H_{16}O''N_2I \overline{\overline{6}}$	228.15	100.5	1.0556	1.57491
11	<i>p</i> -Phenetidin	100	$C_8H_{11}O''N \overline{\overline{3}}$	137.10	15.9	1.0652	1.55715

Von den einfachen Azoxyverbindungen wurden jeweils mehrere Bestimmungsreihen an verschiedenen Präparaten durchgeführt, weil die Molrefraktion des *o,o'*-Azoxytoluols auffallend stark hinter der des isomeren *meta*-Derivates zurückblieb und auch nicht im normalen Verhältnis zu der des Azoxybenzols stand. Man zweifelte daher anfangs an der Richtigkeit der Bestimmungen oder an der Reinheit der Präparate; da aber die in der Tabelle mitgeteilten Werte an sicher reinen Proben erhalten wurden, und die einzelnen Beobachtungsreihen unter Berücksichtigung der Temperatur-Verhältnisse vorzüglich untereinander übereinstimmen, muß man jenen Unterschied als tatsächlich bestehend ansehen. Daß *ortho*-Substituenten das molekulare Brechungs- und Zerstreungsvermögen herabdrücken können, ist bekannt, jedoch kennen wir keinen Fall, in dem die Wirkung so stark wäre wie in diesem. Überdies erscheint diese Abweichung um so bemerkenswerter, als sie bei den entsprechenden Azokörpern fehlt. Auf Erklärungsversuche verzichten wir vorläufig, da hierfür erst weitere *o,o'*-Derivate des Azoxybenzols untersucht werden müßten.

Eintritt von Brom ändert nichts Wesentliches an der Molrefraktion, wie vorauszusehen war, da Halogene als Substituenten im Kern eines Benzolderivates sich allgemein als spektrochemisch indifferent erwiesen haben. Dagegen steigern Hydroxyl und Äthoxyl in *para*-Stellung die Exaltationen sehr erheblich, ähnlich wie es in der voranstehenden Mitteilung für die Azoverbindungen gezeigt wurde. Diese Tatsache, zusammen mit der absoluten Höhe der E_{Σ} -Werte, beweist die Richtigkeit der von Angeli für die Azokörper aufgestellten Formeln.

belle II.

n_{He}^{\dagger}	n_{β}^{\dagger}	M_{α}		M_D		$M_{\beta}-M_{\alpha}$		EM_{α}	EM_D	$E(M_{\beta}-M_{\alpha})$	Nr.
		Ber.	Gef.	Ber.	Gef.	Ber.	Gef.				
1.66438	—	58.48	62.42	58.98	63.43	1.60	—	+ 3.94	+ 4.45	— ¹⁾	1
1.64713	1.68517		62.80		63.82		3.95	+ 4.32	+ 4.84	+ 2.35	
1.64962	1.68921		62.69		63.72		4.06	+ 4.21	+ 4.74	+ 2.46	
1.58853	—	67.67	71.03	68.22	72.20	1.74	—	+ 3.36	+ 3.98	— ²⁾	2
1.60287	—		70.76		71.63		—	+ 3.10	+ 3.41	—	
1.60232	—		70.98		71.88		—	+ 3.31	+ 3.66	—	
1.60171	—		70.95		71.82		—	+ 3.29	+ 3.60	—	
1.64662	—	67.67	72.56	68.22	73.76	1.74	—	+ 4.89	+ 5.54	— ²⁾	3
1.62632	—		73.04		74.03		—	+ 5.37	+ 5.81	—	
1.62634	—		72.85		73.99		—	+ 5.18	+ 5.77	—	
1.66423	—	66.07	71.80	66.62	73.06	1.77	—	+ 5.73	+ 6.44	—	4
1.65900	—	66.07	71.03	66.62	72.25	1.77	—	+ 4.96	+ 5.63	—	5
1.63630	1.66086		70.67		71.94		4.73	+ 4.60	+ 5.32	+ 2.96	
1.64239	1.67203	60.00	66.26	60.51	68.19	1.60	6.75	+ 6.26	+ 7.68	+ 5.15	6
1.63856	—	60.00	66.16	60.51	67.57	1.60	—	+ 6.16	+ 7.06	—	7
1.63917	—	69.31	77.11	69.86	78.64	1.75	—	+ 7.80	+ 8.78	—	8
1.62785	—	69.31	76.19	69.86	77.62	1.75	—	+ 6.88	+ 7.76	—	9
1.58416	—	67.63	71.42	68.14	72.35	1.67	—	+ 3.79	+ 4.21	—	10
1.56320	1.57898	40.32	41.44	40.61	41.81	0.93	1.33	+ 1.12	+ 1.20	+ 0.40 ³⁾	11

Um dies zu erkennen muß man sich zunächst klar machen, welches spektrochemische Verhalten man von diesen Substanzen zu erwarten hätte, wenn ihr Bau der früheren Formulierung entspräche. Die Systeme $\begin{array}{c} \text{—C—C—} \\ \text{O} \end{array}$, $\begin{array}{c} \text{—C—C—} \\ \text{N} \end{array}$ und $\begin{array}{c} \text{—N—N—} \\ \text{C} \end{array}$ üben keinerlei exaltierenden Einfluß aus⁴⁾, und es liegt kein Grund vor, dies etwa für den Ring $\begin{array}{c} \text{—N—N—} \\ \text{O} \end{array}$ anzunehmen. Azoxyverbindungen der alten Form sollten darnach spektrochemisch dem Hydrazobenzol und dessen Derivaten ähneln. Für diese hat sich $E\Sigma_D^{20}$ zu ungefähr +1.35 ergeben, also um eine volle Einheit tiefer als für das Azoxybenzol und dessen m, m' -Dimethylderivat. Daß die Bildung eines Ringes $\begin{array}{c} \text{—N—N—} \\ \text{O} \end{array}$ die Exaltationen des Hydrazobenzols so stark erhöhen sollte, ist um so unwahrscheinlicher, als der Übergang des Hydrazobenzols in Körper mit der Atomgruppierung $\begin{array}{c} \text{—N—N—} \\ \text{C} \end{array}$ gerade von der umgekehrten Änderung begleitet ist⁵⁾.

1) Brühl, Ztschr. physikal. Chem. **16**, 218f. [1895].

2) Bestimmungen von Hrn. Dr. Ottens.

3) n_D^{\dagger} : 1.59411; $M_{\gamma}-M_{\alpha}$: ber. 1.48, gef. 2.24; $E(M_{\gamma}-M_{\alpha})$: + 0.76. — Bestimmungen von Hrn. E. Cauer.

4) vergl. A. **415**, 101 [1918], **437**, 65ff. [1924].

5) A. **437**, 67 [1924].

Fraglich konnte nur noch sein, ob nicht etwa ein *para*-ständiges Hydroxyl oder Alkoxy die Exaltationen eines aromatischenamins in ähnlicher Weise steigern könne, wie die eines Benzolderivates mit aktiver Konjugation, so daß also die großen Überschüsse im Brechungsvermögen der Azoxykörper nicht notwendig durch eine Doppelbindung zwischen den Stickstoffatomen bedingt zu sein brauchten. Um diesen Zweifel auszuschließen, haben wir die *p*-Äthoxyderivate des Anilins und des Hydrazobenzols untersucht. Für das *p*-Phenetidin ergab sich E_{D}^{20} zu +0.88, genau wie beim Anilin; ebenso stimmt der für das *p*-Äthoxy-hydrazobenzol bei rd. 100° erhaltene Wert +1.85 recht gut mit den bei gleicher Temperatur für 2 Methylhydrazobenzole bestimmten Exaltationen (+1.60 und +1.70) überein. Hydroxyl und Äthoxyl sind also in Verbindungen dieser Art optisch wirkungslos. Damit wird aber der an sich schon ungläubwürdigen Annahme, die Exaltationen der einfachen Azoxyverbindungen könnten durch den Ring $\begin{array}{c} \text{--N--} \quad \text{--N--} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{O} \end{array}$ hervorgerufen sein, der Boden völlig entzogen, und man wird mit Notwendigkeit zur Annahme der Angelischen Formeln geführt.

Nicht unerwähnt darf bleiben, daß schon vor 30 Jahren Brühl⁶⁾, gleichfalls auf Grund spektrochemischer Beobachtungen, die früher übliche Formulierung der Azoxykörper abgelehnt hat und für die Symbole $\text{C}_6\text{H}_5\text{:N} \begin{array}{c} \text{---} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{O} \end{array} \text{N:C}_6\text{H}_5$ oder $\text{C}_6\text{H}_5\text{:N} = \text{N:C}_6\text{H}_5$ eingetreten ist. Bei dem damaligen Stande der Spektrochemie wirkten jedoch seine Beweisgründe nicht voll überzeugend und haben sich auch z. T. als irrtümlich erwiesen; die Brühlschen Formeln haben daher seinerzeit kaum Beachtung gefunden.

Die Geringfügigkeit der Unterschiede zwischen den Molrefraktionen der isomeren α - und β -Formen von Azoxyverbindungen beweist, daß diese Isomerie nicht etwa auf einer Verschiedenheit der Struktur im Sinne der alten und neuen Formulierung beruht. Eine andere Frage ist, ob es Azoxykörper mit einem Dreiring überhaupt nicht gibt, oder ob solche Moleküle unter bestimmten Bedingungen bestehen können. Die neuere Forschung hat den Glauben an diesen und ähnliche Ringe mehr und mehr zerstört; auf der anderen Seite aber könnte das oben besprochene, abweichende optische Verhalten des *o,o'*-Azoxytoluols auf einen besonderen Bau seines Moleküls hinweisen. Hier sind, wie bereits gesagt, noch weitere Untersuchungen nötig.

Beobachtungsmaterial.

Die Reinheit der untersuchten einfachen Azoxykörper wurde durch die folgenden Analysen erwiesen.

0.0942 g Azoxybenzol: 0.2509 g CO₂, 0.0446 g H₂O

C₁₂H₁₀ON₂. Ber. C 72.7, H 5.1. Gef. C 72.6, H 5.3.

0.0882 g *o,o'*-Azoxytoluol: 0.2409 g CO₂, 0.0506 g H₂O. — 0.0932 g *m,m'*-Azoxytoluol: 0.2546 g CO₂, 0.0528 g H₂O.

C₁₄H₁₄ON₂. Ber. C 74.3, H 6.2. Gef. C 74.5, 74.5, H 6.4, 6.3.

Das *p*-Äthoxy-hydrazobenzol wurde aus dem entsprechenden Azoxykörper durch Kochen mit Zinkstaub in alkohol. Lösung dargestellt. Es ist in reinem Zustand wesentlich beständiger, als man nach der Beschreibung von Bohn⁷⁾, der die Verbindung nur in unreinem Zustand gewann, erwarten

⁶⁾ Ztschr. physikal. Chem. **25**, 600 [1898].

⁷⁾ Dissertat., Zürich 1883, S. 43.

sollte. Den Schmelzpunkt fanden wir, wie Jacobson und Hegershoff⁸⁾ bei 86°.

Der Tabelle II mit dem Beobachtungsmaterial schicken wir die Konstanten des als Lösungsmittel verwendeten Chinolins voraus.

Für Substanz 5: $d_4^{15.2} = 1.0958$; $n_D = 1.62032$, $n_{He} = 1.62892$, $n_B = 1.65128$ bei 15.2°. — Für Substanz 6: $d_4^{18.2} = 1.0946$; $n_D = 1.61760$, $n_{He} = 1.62630$, $n_B = 1.64851$ bei 18.2°. — Für Substanz 7: $d_4^{15.3} = 1.0980$; $n_D = 1.61828$, $n_{He} = 1.62698$, $n_B = 1.64936$ bei 15.3°.

Marburg, Chemisches Institut.

158. K. v. Auwers: Valenz und Refraktions-Äquivalente.

(Eingegangen am 29. März 1928.)

In seinen ausgedehnten Untersuchungen über die Spektrochemie des Stickstoffs hat Brühl auch gelegentlich die Frage gestreift, wie sich das Brechungs- und Zerstreuungsvermögen eines Elementes mit seiner Valenz ändert. Er war der Ansicht, daß Änderungen dieser Eigenschaften parallel gingen, also z. B. fünfwertiger Stickstoff höhere Atomrefraktionen besitze als dreiwertiger¹⁾. Der umgekehrte Schluß ergibt sich aus Beobachtungen von Nasini an Verbindungen mit 2-, 4- und 6-wertigem Schwefel²⁾. Eine Bestätigung brachte in neuester Zeit eine sorgfältige Arbeit von Strecker und Spitaler³⁾, in der diese Autoren nachwiesen, daß mit zunehmender Valenz die Refraktions- und Dispersions-Äquivalente des Schwefels stetig sinken. Die gleiche Erscheinung stellten sie für den Phosphor fest; auch für den Stickstoff konnte sie nachgewiesen werden, wenn auch mit geringerer Deutlichkeit. Die abweichende Ansicht Brühls fällt nicht schwer ins Gewicht, da sie im wesentlichen auf theoretischen Vorstellungen beruht und nicht durch bestimmte Tatsachen gestützt ist.

Es erhebt sich nun die Frage, ob es sich bei den interessanten, von Strecker und Spitaler an gewissen Verbindungen festgestellten Beziehungen um ein allgemein gültiges Gesetz handelt. Die Antwort wird dadurch erschwert, daß jede Änderung der spektrochemischen Konstanten einer Verbindung nicht auf Rechnung eines einzigen Bestandteils ihres Moleküls gesetzt werden darf, sondern daß sie die Summe der Wirkungen darstellt, die zwei miteinander verbundene Atome ausüben. Es ist bekanntlich willkürlich, daß wir den spektrochemischen Effekt einer Carbonylgruppe einseitig dem doppelt gebundenen Sauerstoff zuschreiben und die Änderung im Bindungszustand des Kohlenstoffs unberücksichtigt lassen. In den von Strecker und Spitaler untersuchten Fällen kommt diese Verbundenheit der Wirkung sehr anschaulich in der Verschiedenartigkeit der zahlenmäßigen Änderung zum Ausdruck, die das Refraktions- und Dispersionsvermögen von Schwefel, Phosphor und Stickstoff erleiden, wenn die Valenz dieser Elemente durch den Zutritt eines doppelt gebundenen Sauerstoffatoms um 2 Einheiten erhöht wird. Der

⁸⁾ B. **36**, 3848 [1903].

¹⁾ vergl. z. B. Ztschr. physikal. Chem. **25**, 602, 631 [1898].

²⁾ vergl. Eisenlohr, Spektrochem. organ. Verb., S. 67 [1912].

³⁾ B. **59**, 1754 [1926].