

323. L. Szegeö: Absorptionsspektren und Konstitution der Azoxyverbindungen.

[Aus d. Istituto di Chimica R. Università di Milano.]

(Eingegangen am 27. Juli 1928.)

In der voranstehenden Arbeit über die Konstitution der Diazotate ist von L. Cambi und mir gezeigt worden, wie man aus den Absorptionsspektren der Diazotate und durch Vergleich mit den Spektren von Nitroso-arylhydroxylaminen und Arylnitraminen (Diazobenzolaten) Anhaltspunkte gewinnt zur Ermittlung der Konstitution der genannten Verbindungen. Als Resultat jener Arbeit wurden für die beiden isomeren Diazotate die Formeln $[\text{Ar.N}(\text{:O}):N]'$ bzw. $[\text{Ar.N}(\text{:O});N]'$ für das normale Salz, und $[\text{Ar:N:N}(\text{:O})]'$ bzw. $[\text{Ar.N:NO}]'$ für die Isoverbindung als wahrscheinlich angenommen. Im weiteren Verlauf dieser Arbeit wurden nun die isomeren Azoxyverbindungen im ultravioletten Teil des Spektrums untersucht, da auf Grund der Arbeiten von Angeli¹⁾ die Annahme nahe lag, daß auch diese analoge Verhältnisse zeigen würden, wie wir sie in den Spektren der Diazotate und besonders der Nitroso-arylhydroxylamine bzw. Nitramine gefunden haben.

Bekanntlich stellte Angeli in seinen klassischen Arbeiten²⁾ über die Konstitution der Azoxyverbindungen fest, daß diese, entsprechend den Nitroso-arylhydroxylaminen und Nitraminen, den Sauerstoff der Azoxygruppe nur mit einem Stickstoffatom verbunden enthalten, und daß somit von den beiden Stickstoffatomen das eine in der fünfwertigen, das andere in der dreiwertigen Stufe vorliegt. Hieraus ergab sich für asymmetrische Azoxyverbindungen naturgemäß die Forderung, daß zwei Isomere existieren müssen, je nachdem der fünfwertige (Nitro-)Stickstoff bzw. das mit ihm verbundene Sauerstoffatom dem einen oder dem anderen aromatischen Rest benachbart steht.

Zur Ausführung vorliegender Versuche stellte mir Prof. Bigiavi auf Veranlassung von Prof. Angeli eine Anzahl von isomeren Azoxy-Derivaten zur Verfügung, und zwar: *p*-Brom-, *p*-Nitro-, *p*-Nitro-*p'*-brom-azoxybenzol, sowie *p*-Oxy-azoxybenzol und die entsprechenden Methyl- und Äthyläther, ferner 2-Methyl-5-oxy-azoxybenzol, wofür beiden Herren auch an dieser Stelle herzlichster Dank gesagt sei. Sämtliche Substanzen wurden in optisch reinem Alkohol, der nach Angaben von Henri und Castille³⁾ gereinigt worden war, untersucht. Bezüglich der Meßmethoden verweise ich auf die voranstehende Arbeit von Cambi und Szegeö.

Die Absorptionsspektren sind in den Abb. 1—7 graphisch wiedergegeben. Wie aus ihnen ersichtlich ist, zeigen sämtliche Verbindungen ein ziemlich stark ausgeprägtes Band mit einem Absorptionsmaximum zwischen 3600 und 3250 Å.-E. Dieses Band besitzen sowohl die α - wie die β -Azoxykörper, und es ist, wenn auch schwach gegen die kürzeren Wellenlängen verschoben (3220 Å.-E., wie wir feststellen konnten), ebenfalls für das einfache Azoxy-

¹⁾ B. 59, 1400 [1926].

²⁾ Zusammenfassung: Angeli, Über die Konstitution der Azoxyverbindungen, Stuttgart 1913, Ahlenssche Sammlung.

³⁾ Bull. Soc. chim. biol. 6, 299 [1924].

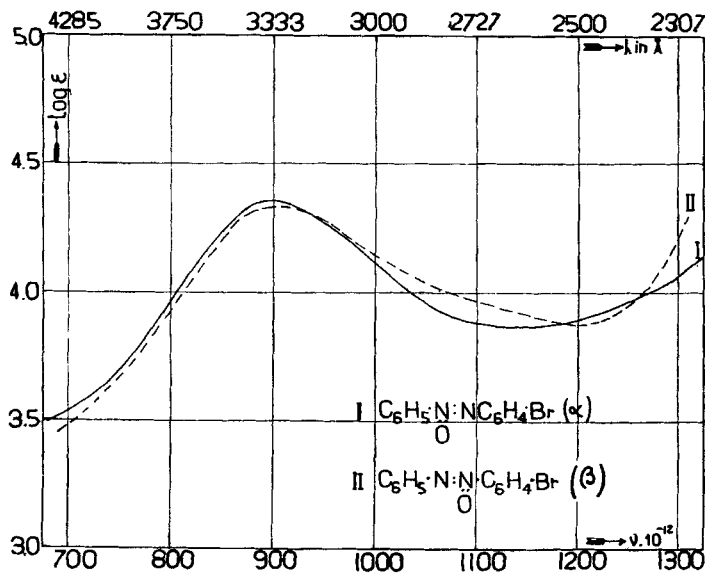


Fig. 1.

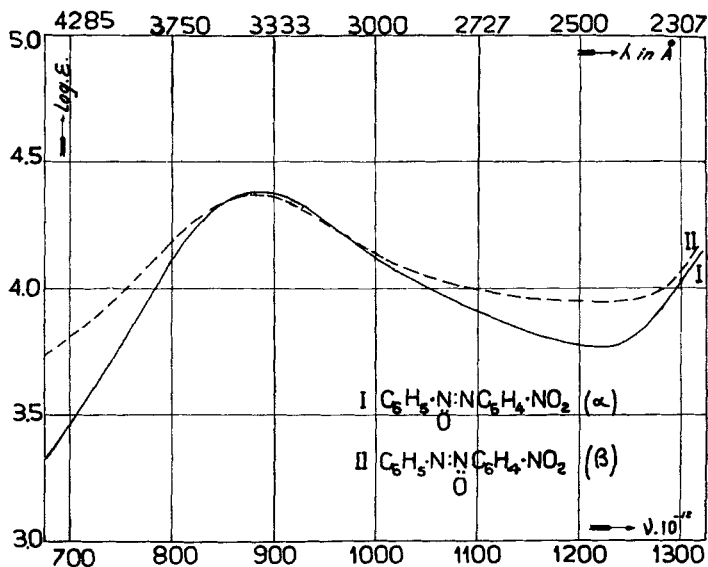


Fig. 2.

benzol charakteristisch. Starke Unterschiede in den Absorptionsspektren der Isomeren konnten bei sämtlichen Oxy-Substitutions-Produkten, sowie dem *p*-Brom-*p'*-nitro-azoxybenzol festgestellt werden, während die beiden *p*-Brom- und *p*-Nitro-azoxybenzole optisch fast identisch sind. Dieser Befund, der auf den ersten Blick unerklärlich erscheinen mag, darf nicht wunder-

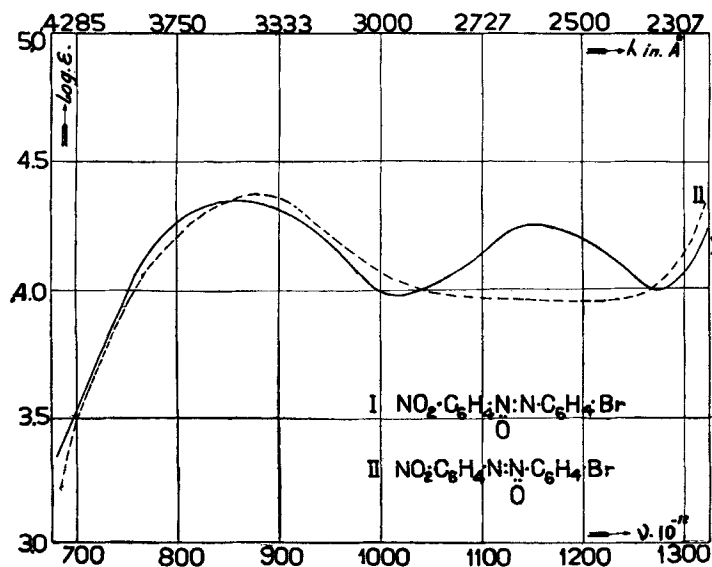


Fig. 3.

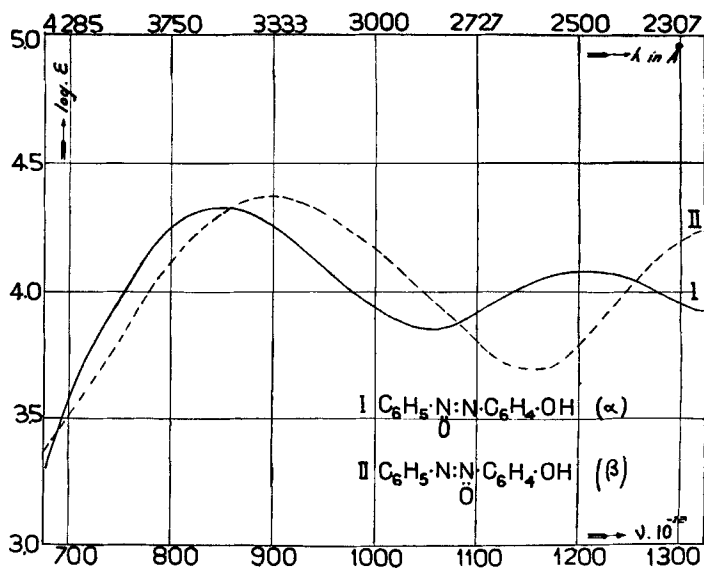


Fig. 4.

nehmen, wenn man bedenkt, daß im allgemeinen der Eintritt von Halogen als Substituent in den Benzolkern ohne Einfluß auf das optische Verhalten der Verbindungen ist, wie dies vor kurzem auch v. Auwers in diesen Berichten⁴⁾ betonte; demzufolge ist die hierdurch erzeugte Asymmetrie des

⁴⁾ B. 61, 1037 [1928].

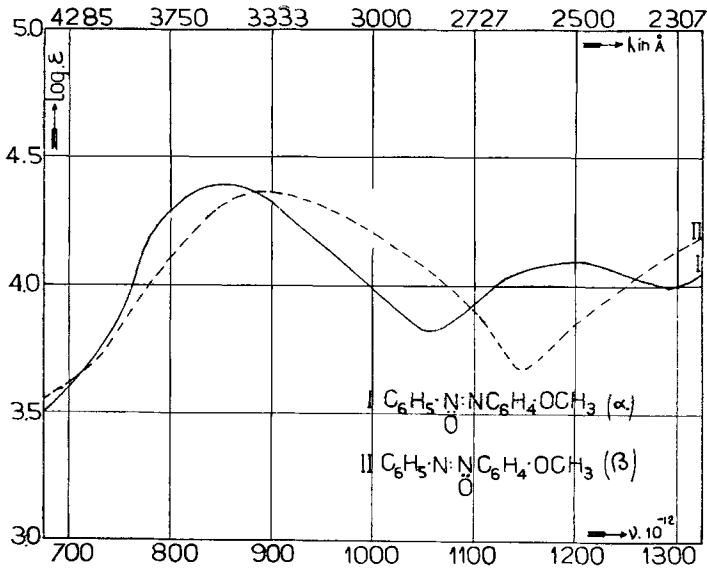


Fig. 5.

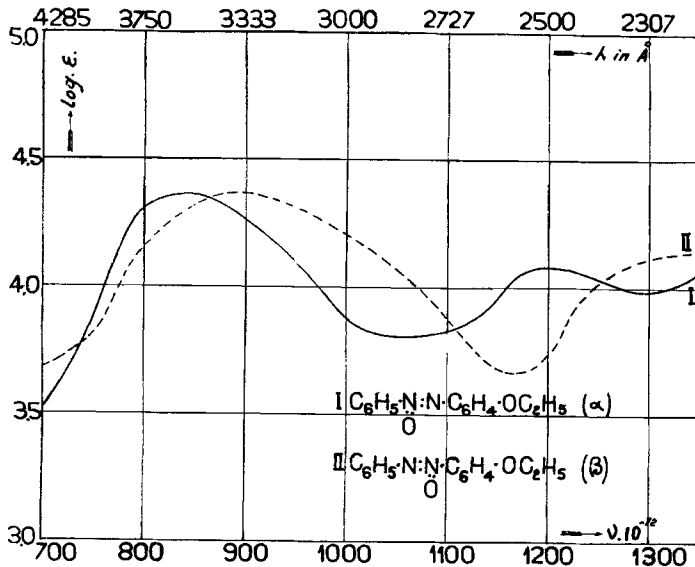


Fig. 6

Moleküls nicht genügend, um optische Unterschiede zwischen den Isomeren hervorzurufen. Offenbar liegen in diesem Falle auch für die Nitrogruppe die Verhältnisse ähnlich. Im allgemeinen stehen aber die Resultate in Einklang mit dem von der Angelischen Formulierung geforderten Verhalten der beiden Isomeren, wonach die durch Substitution erzeugte Asymmetrie des Moleküls

mit den Unterschieden zwischen den beiden isomeren Formen parallel läuft. Sämtliche α -Formen zeigen, außer dem für alle Azoxy-Derivate charakteristischen Maximum, noch ein zweites, in der Gegend von 2600–2500 Å.-E. liegendes Band, das den β -Formen fehlt. Beim α -2-Methyl-5-oxy-azoxybenzol haben wir sogar drei Maxima gegenüber einem in der entsprechenden β -Verbindung. Zur Erklärung für dieses Verhalten kann man wohl annehmen, daß das Sauerstoffatom der Azoxygruppe sich an dem ihm benachbarten Kern mit Restvalenzen betätigt — etwa durch Verminderung der Lockerung von Valenz-Elektronen, allenfalls optisch durch Maskierung der durch Eintritt von Substituenten erzeugten Schwingungen. Vielleicht ist auch die

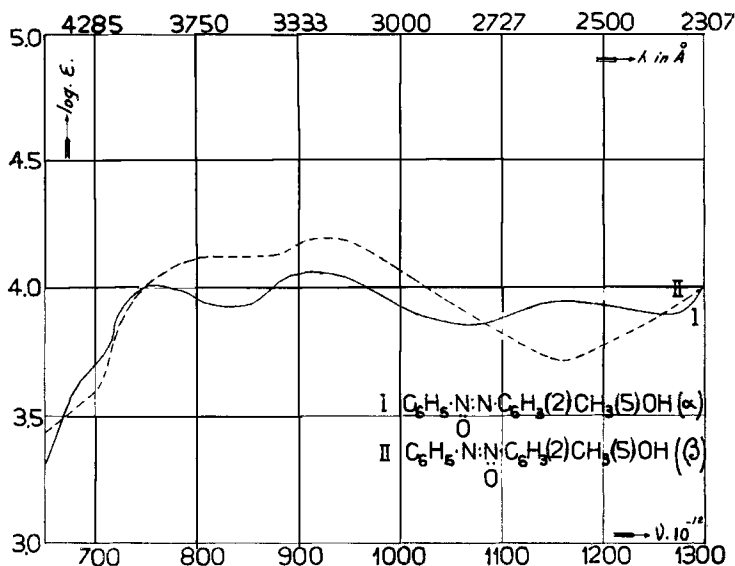


Fig. 7.

von Angeli gefundene sterische Hinderung gewisser Reaktionen an dem dem Sauerstoff der Azoxygruppe benachbarten Kern auf ähnliche Verhältnisse zurückzuführen.

Analog den von v. Auwers (loc. cit.) bei den Refraktionsäquivalenten gemachten Erfahrungen, konnte ich feststellen, daß die Extinktionskoeffizienten der Absorptionsmaxima von *ortho*-substituierten Azoxy-Derivaten um fast die Hälfte ihres absoluten Wertes sinken, eine Tatsache, für welche bislang eine plausible Erklärung fehlt.

Milano (Mailand), im Juli 1928.