

## Meßreihe: Pyridin mit HCl bei 20°.

$$F_{\text{HCl}} = 0.1017 \cdot n.$$

Messung	Vorgelegt		Verbraucht		ccm End- volumen V	$F_{\text{Py}}$	Komen- sator- Änderung D	$K_{\text{Py}} \times 10^9$	
	HCl	Py	Py	HCl					
a	40.0	—	41.0	—	81.0	0.0992	31	1.65	
b	—	42.0	—	40.8	82.8	988	32	1.74	
c	41.6	—	42.7	—	84.3	991	30	1.68	
d	—	43.4	—	42.3	85.7	991	32	1.87	
e	42.8	—	44.0	—	86.8	989	29	1.66	
f	—	42.0	—	40.7	82.7	986	35	2.08	
g	41.5	—	42.8	—	84.3	986	30	1.68	
h	—	43.5	—	42.3	85.8	989	32	1.87	
i	43.1	—	44.2	—	87.3	992	29	1.68	
k	—	45.0	—	43.7	88.7	988	32	2.00	
Mittel: 0.0989 <sup>11)</sup>								1.79	0.03

Normal-Element: 1018.3 Millivolt = 10475 Teile.

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft sei für die Beschaffung der erforderlichen Apparatur bestens gedankt.

### 115. L. Szegö: Beziehungen zwischen Absorptionsspektren und Konstitution von Azo- und Azoxyverbindungen.

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

(Eingegangen am 31. Januar 1929.)

In Fortsetzung der in diesen Berichten<sup>1)</sup> mitgeteilten Versuchsreihe, welche die Unterschiede in den Spektren der durch die Stellung des Sauerstoffes in asymmetrischen Azoxyverbindungen hervorgehobenen Isomeren festzustellen bezweckte, habe ich nun weitere Isomerenpaare im ultravioletten Teil des Spektrums untersucht. Insbesondere beabsichtige ich, das Problem zu lösen, das sich mir durch den Umstand stellte, daß gewisse Isomeren äußerst starke Unterschiede, sowohl in Gestalt der Absorptionskurven, als auch in der Lage der Bandenmaxima aufwiesen, während bei anderen fast gar kein Unterschied festzustellen war. Die seinerzeit aufgestellte Hypothese, wonach der Sauerstoff der Azoxygruppe, je nachdem er sich zu dem substituierten Benzolkern näher oder weiter befindet, die durch die Substitution bedingten optischen Veränderungen abzuschwächen vermag oder nicht, sollte ebenfalls näher geprüft werden.

<sup>11)</sup> Eine Unsicherheit im Faktor der gemessenen Lösung fällt aus dem Mittel zweier auf einander folgender Messungen heraus. Dies ist wichtig bei der Borsäure, wo die Titrierung der reinen Lösung einen etwas höheren Gehalt ergibt, als die Einwage oder die Titrierung mit Mannit-Zusatz. (Erich Müller, Die elektrometr. Maßanalyse, 3. Aufl., S. 215/216; durch eigene Versuche, trotz carbonat-freier Lösung, bestätigt.)

<sup>1)</sup> B. 61, 2087 [1928].



ihrem Verhalten eventuelle Schlüsse auf die Azoxyverbindungen zu ziehen. Als Körper, die die größten konstitutionellen Analogien zu den Azoxyverbindungen aufweisen, habe ich die Azoverbindungen zum Vergleich herangezogen und zunächst die den früher veröffentlichten Azoxy-Derivaten entsprechenden Azokörper hergestellt und ihre Absorption im ultravioletten Teil des Spektrums gemessen, sofern ihr optisches Verhalten noch nicht bekannt war.

Es wurden zunächst die *p*-Nitro- und *p*-Brom-azoverbindungen, sowie die *p*-Methyl-azoxy-Isomeren und das entsprechende Azo-Derivat untersucht. Die in Abb. 1, 2 und 3 wiedergegebenen Absorptionskurven zeigen, daß diese Körper im ultravioletten Spektralgebiet nur ein einziges, der Hauptbande sämtlicher Azo- und Azoxyverbindungen ent-

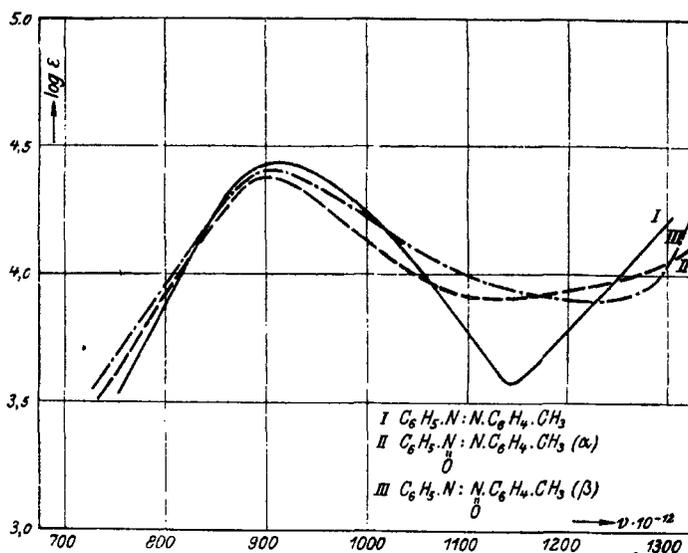


Fig. 3.

sprechendes Absorptionsmaximum aufweisen, und daß dessen Lage innerhalb geringer Grenzen für die Verbindungen mit gleichem Substituenten die gleiche ist. Nur um ganz geringe Beträge, im Durchschnitt ca. 10 Frequenz-Einheiten, ändert sich, analog der Verschiebung im einfachsten Fall, nämlich vom Azo- zum Azoxybenzol, die Lage der Bandenmaxima in Richtung geringerer Frequenzen. Der Unterschied zwischen den beiden Azoxy-Isomeren ist noch geringer und liegt in vielen Fällen innerhalb des Versuchsfehlers.

Aus dem Vergleich der drei Kurvenserien untereinander und mit den Absorptionslinien von unsubstituiertem Azo- und Azoxybenzol, die ich übereinstimmend mit anderen Forschern<sup>2)</sup> bestimmt habe und in Abb. 4 wiedergebe, läßt sich demnach feststellen, daß der Übergang der Azo- in die Azoxy-gruppierung durch Eintritt von Sauerstoff, soweit das betrachtete Absorptions-Gebiet in Frage kommt, keine oder nur ganz geringe Änderungen in der Frequenz der Banden verursacht. Zu bemerken ist lediglich, daß die

<sup>2)</sup> Siehe auch Marchlewsky und Moroz, Bull. Soc. chim. France [4] **35**, 37 (1924).

Absorptionsbanden der Azoverbindungen im Verhältnis zu den der Azoxykörper im allgemeinen schärfer abgegrenzt und schmäler sind.

Eine zweite Gruppe von Verbindungen, die ich untersuchte, bilden die *p*-oxy- und *p*-amino-substituierten Azo- und Azoxyverbindungen.

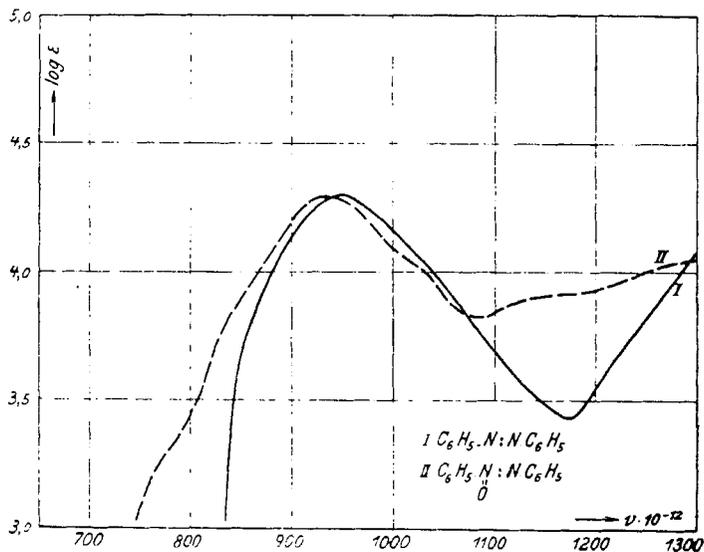


Fig. 4.

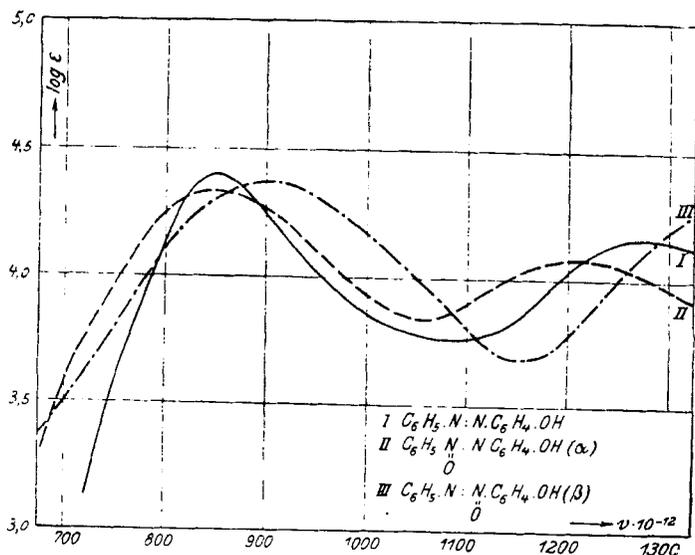


Fig. 5.

gen, deren Spektren einige interessante Merkmale bieten. Zunächst läßt sich feststellen, wie ich bereits früher erwähnte<sup>3)</sup>, daß zwischen den beiden

<sup>3)</sup> loc. cit.

Isomeren des Benzolazoxy-phenols ein gewaltiger Unterschied besteht, indem 1. die  $\alpha$ -Form (I) im untersuchten Gebiete zwei Bänder aufweist, im Gegensatz zum  $\beta$ -Isomeren (II), das nur ein Band besitzt, und daß 2. das Maximum der beiden Körpern zukommenden Bände um ca.

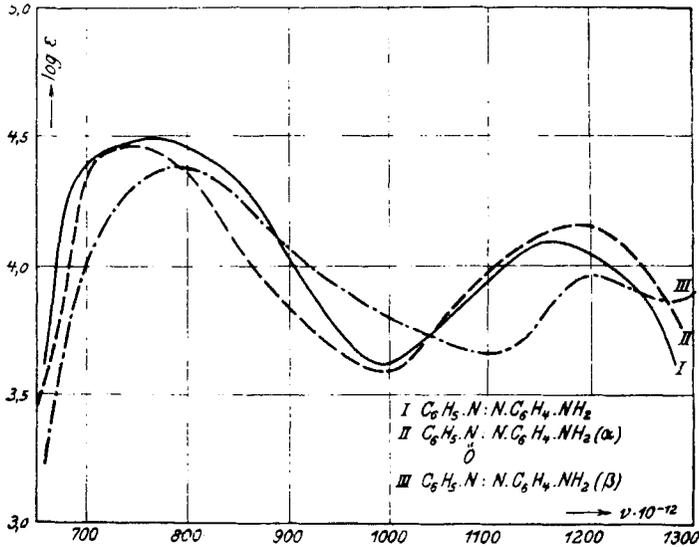


Fig. 6.

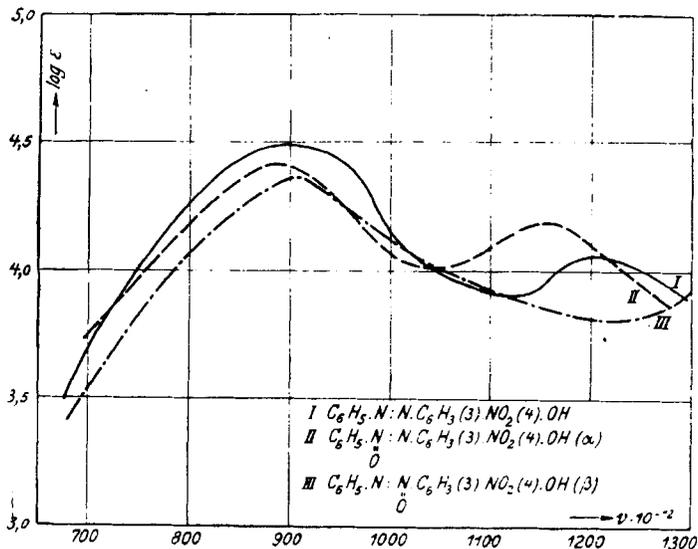


Fig. 7.

50 Einheiten nach höheren Frequenzen zu verschoben ist. Nach Messungen von Brode<sup>4)</sup> hat das *p*-Oxy-azobenzol zwei Bänder, von denen das erste,

<sup>4)</sup> B. 61, 1722 [1928].



Band im äußersten Ultraviolett besitzt, das aber im Verhältnis zur Intensität der vom  $\alpha$ -Körper gezeigten Bande verschwindend klein ist. Besonders augenfällig ist dagegen einerseits der Unterschied der Frequenz der Haupt-

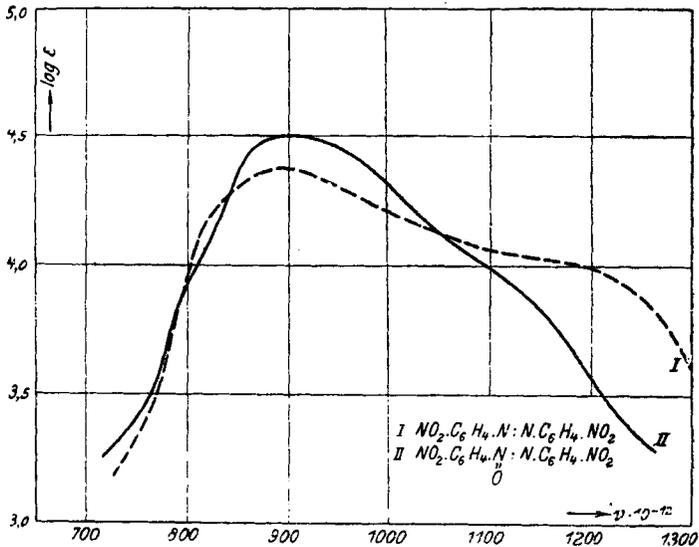


Fig. 10.

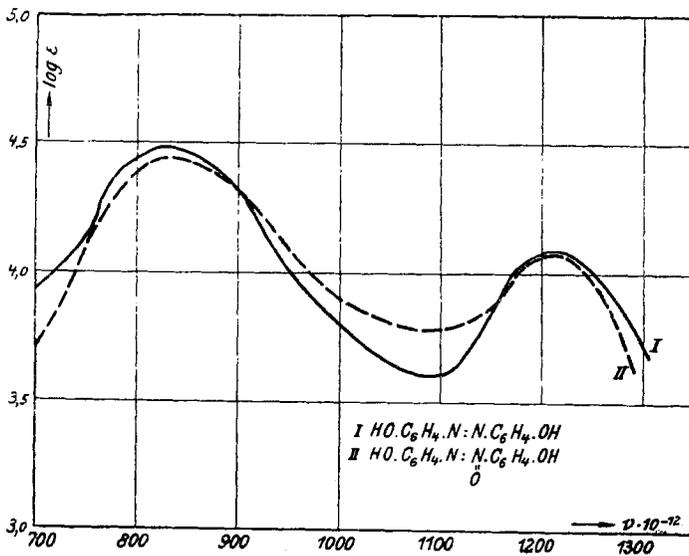


Fig. 11.

absorptionsbande in den beiden isomeren Formen, andererseits die Ähnlichkeit im Verlauf der Absorptionskurven und in der Lage der Maxima beim Azo- und  $\alpha$ -Azoxy-Derivat.

Auch das *p*-Oxy-*m*-nitro-azobenzol, sowie die beiden entsprechenden Azoxyverbindungen, die ich untersuchte, zeigen die gleichen Gesetzmäßigkeiten: das  $\alpha$ -Azoxy-Derivat und die Azoverbindung mit zwei Banden und einem recht ähnlichen Verlauf der Kurven, die  $\beta$ -Azoxyform mit nur einer Bande, deren Maximum im Vergleich zum  $\alpha$ -Isomeren nach den höheren Frequenzen hin verschoben ist, allerdings nicht so stark wie im Falle des Oxy- bzw. Amino-Derivates, doch deutlich sichtbar. Die beobachtete Intensitäts-Zunahme der ersten Bande und -Abnahme der zweiten in den Azoverbindungen steht übrigens auch im Einklang mit den von Brode<sup>4)</sup> gemachten Erfahrungen.

Den Absorptionslinien dieser drei Substitutionsprodukte nach zu schließen, besteht zwischen den Azoverbindungen und den  $\alpha$ -Azoxy-Isomeren eine auffallende Ähnlichkeit, während die  $\beta$ -Formen eine eigene Stellung einnehmen. Nicht nur das Fehlen bzw. die Abschwächung der zweiten Bande, sondern besonders die starke Verschiebung der Hauptabsorptionsbande deuten auf eine Sonderstellung der  $\beta$ -Isomeren. Daß sich dies nur in den letztgenannten Verbindungen (*p*-OH, *p*-NH<sub>2</sub>) zeigt, hat wohl seine Ursache darin, daß die Substituenten der ersten Gruppe von Verbindungen (*p*-CH<sub>3</sub>, *p*-Br, *p*-NO<sub>2</sub>) überhaupt keine nennenswerten Veränderungen des Absorptionsspektrums hervorrufen und so ein möglicher Einfluß der Nähe eines „aktiven“ Sauerstoffatoms nicht auf optischem Wege festgestellt werden kann.

Dieser Einfluß der Nähe des Azoxy-Sauerstoffes auf den Substituenten in den  $\beta$ -Isomeren läßt sich als eine Verschiebung der Hauptabsorptionsbande aus der Frequenz der ungehemmten Substitutionsprodukte, nämlich Azo- und  $\alpha$ -Azoxyverbindungen, nach der der unsubstituierten Verbindung definieren. Außerdem ist als zweite Folge eine Verminderung bzw. Auslöschung der zweiten Bande in allen Oxy- und Amino-Substitutionsprodukten zu vermerken.

Letzterer Effekt ist jedoch vorerst als noch nicht einwandfrei und sicher zu bezeichnen. Denn es ist ja nicht ausgeschlossen, daß sämtliche Azo- und Azoxyverbindungen jenseits des untersuchten Gebietes (ca. 2300 Å.-E.) noch weitere Banden aufweisen, und daß das Auftreten der beobachteten zweiten Absorptionsmaxima in den Oxy- und Amino-Substitutionsprodukten nur durch Verschiebung einer bereits in der Stammsubstanz vorhandenen Bande nach kleineren Frequenzen zu erklären ist, sowie daß das Verschwinden der erwähnten zweiten Bande bei den  $\beta$ -Isomeren nur auf einer Verschiebung der Frequenz nach höheren Werten beruht. Leider stößt die Untersuchung in diesen Gebieten des Spektrums aus experimentellen Gründen auf große Schwierigkeiten, so daß ich vorerst davon abgesehen habe, in dieser Richtung weitere Versuche anzustellen. Im übrigen verändert das mögliche Vorhandensein einer zweiten Bande, sowohl in sämtlichen Azo- und Azoxyverbindungen, als auch in den  $\beta$ -Isomeren der Oxy- und Amino-Derivate nichts an den theoretischen Ableitungen, da die starken Frequenz-Verschiedenheiten der Absorptionsbanden zwischen den Isomeren genügen, um den hemmenden Effekt des Azoxy-Sauerstoffes auf den Substituenten in den  $\beta$ -Isomeren zu erklären.

Im weiteren habe ich auch noch einige in beiden Kernen substituierte Azo- und Azoxyverbindungen untersucht, und zwar in Ergänzung der früher veröffentlichten *p*-Brom-*p'*-nitro-azoxybenzol-Isomeren das ent-

sprechende Azo-Derivat. Außerdem das *p*-Brom-*p'*-methyl-azo-benzol, sowie die analoge Azoxyverbindung, von der aber nur das eine Isomere bekannt ist<sup>5)</sup>. Aus dem Vergleich der Absorptionskurven ersieht man, daß im ersten Fall die Verbindung  $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}(\text{:O})\text{:N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{Br}$  analog dem Azo-Derivat zwei Absorptionsmaxima aufweist, daß das zweite Azoxy-Isomere nur ein Band besitzt, welches im Vergleich zur Frequenz der ersten Verbindung nach höheren Schwingungszahlen verschoben ist. Allerdings treten die Verhältnisse hierbei nicht so deutlich zu Tage wie im Falle der Verbindungen, bei welchen nur der eine Kern Substituenten trägt. Bei den *p*-Brom-*p'*-methyl-Verbindungen läßt sich die Ähnlichkeit zwischen Azo- und Azoxyverbindung feststellen. Diesen zwei Verbindungsgruppen nach zu urteilen, hat es den Anschein, als ob der Azoxy-Sauerstoff auf den schwereren Kern — in diesem Fall dem *p*-brom-substituierten Kern — einwirken und sich dem anderen gegenüber eher indifferent verhalten würde. Zur endgültigen Entscheidung dieser Frage bedarf es jedoch noch weiterer Versuche.

Von symmetrischen, in beiden Kernen substituierten Verbindungen wurde das *p, p'*-Dinitro- und *p, p'*-Dioxy-azo- und -azoxybenzol untersucht, in denen sich die allgemeine Regel der schwachen Bandenverschiebung gegen Rot vom Azo- zum Azoxykörper und die stärkere Abgrenzung der Bande in der Azoverbindung wiederholt.

### Beschreibung der Versuche.

Sämtliche Azoxy-Isomeren, das *p*-Brom-*p'*-methyl-azo- und -azoxybenzol, sowie das *p*-Azo- und -Azoxyphenol wurden mir von Hrn. Prof. Bigiavi freundlichst überlassen, wofür ihm auch an dieser Stelle bestens gedankt sei. Von sonstigen untersuchten Verbindungen wurde das *p*-Brom-azobenzol durch Kondensation von Nitroso-benzol mit *p*-Brom-anilin in Essigsäure-Lösung dargestellt; das *p*-Nitroderivat aus Nitroso-nitrobenzol und Anilin nach Bamberger<sup>6)</sup>, und auf gleiche Weise das *p*-Brom-*p'*-nitro-azobenzol aus Nitroso-nitro-benzol und *p*-Brom-anilin; das *m*-Nitro-*p*-oxy-azobenzol durch Diazotieren von Anilin und Kuppeln mit *o*-Nitro-phenol nach Angaben von Nölting<sup>7)</sup>. Das *p, p'*-Dinitro-azo- und -azoxybenzol wurden nach Werner und Stiasny<sup>8)</sup> durch Nitrierung und Oxydation von Azobenzol erhalten. Sämtliche Präparate wurden mehrere Male aus reinstem Alkohol umkrystallisiert und in alkoholischer Lösung verwendet. Die Wägungen der Substanzen erfolgten auf einer Mikrowage.

Bezüglich der Meßmethode verweise ich auf die früher gemachten Angaben<sup>9)</sup>.

Ich danke Frl. P. Ostinelli für ihre Hilfe bei der Ausführung der Versuche und Messungen.

Milano (Mailand), Januar 1929.

<sup>5)</sup> Die Verbindung entsteht durch Bromieren von  $\beta$ -*p*-Methyl-azoxybenzol, während das Isomere nicht zugänglich ist, da  $\alpha$ -*p*-Methyl-azoxybenzol sich dem Brom gegenüber indifferent verhält; vergl. Angeli, Gazz. chim. Ital. **46**, II 67 [1916].

<sup>6)</sup> B. **36**, 3803 [1903].

<sup>7)</sup> B. **20**, 2997 [1887].

<sup>8)</sup> B. **32**, 3275 [1899].

<sup>9)</sup> Cambi und Szegö, B. **61**, 2081 [1928].