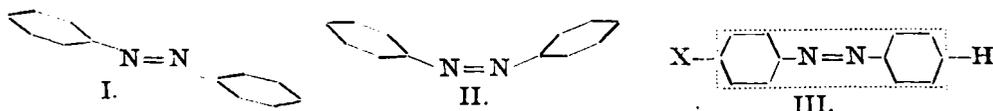


393. Ernst Bergmann, Leo Engel und Stefan Sándor:
Beiträge zur Kenntnis der doppelten Bindung, II.¹⁾
Über die räumliche Konfiguration der aromatischen Azokörper.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Berlin.]

(Eingegangen am 15. September 1930.)

Bekanntlich ähnelt die Azogruppe in bezug auf Isomerie-Möglichkeiten dem Äthylen-System: Bei den Diazotaten Ar.N:N.ONa ist die *syn-anti*-Isomerie aufgefunden worden, die der *cis-trans*-Isomerie bei substituierten Äthylenen entspricht. Prinzipiell ist eine solche Isomerie auch bei den Azokohlenwasserstoffen möglich; z. B. kann vom Azobenzol eine zentrosymmetrische und eine nicht zentrosymmetrische Formel konstruiert werden, entsprechend den Bildern I und II.



Eine solche Isomerie ist niemals aufgefunden worden; denn das *syn*-Azobenzol von C. V. und R. A. Gortner²⁾ ist bereits vor längerer Zeit³⁾ als eine feste Lösung des gewöhnlichen Azobenzols in Azoxybenzol erwiesen worden. Dieses Fehlen von Isomeren mag der Grund dafür gewesen sein, daß die Frage nach der räumlichen Struktur der Azokohlenwasserstoffe unseres Wissens niemals ernstlich diskutiert worden ist; allerdings hatte man bisher auch keinen Weg einer sicheren Entscheidung. Eine solche wird hingegen durch die Dipol-Methode ermöglicht.

Theoretisch und experimentell sind nämlich die folgenden beiden Sätze gut begründet:⁴⁾ 1. Zentrosymmetrische Moleküle besitzen das Dipolmoment 0. 2. In einem beliebigen Molekül existiert immer ein größter Teil, der zentrosymmetrisch ist und damit das Moment 0 besitzt. Von ihm gehen Valenzstriche zu anderen Substituenten aus. Letzteren werden charakteristische Momente zugeordnet, gerichtete Größen, deren Richtung — wenigstens in den einfachen, in der vorliegenden Arbeit behandelten Fällen — mit dem Valenzstrich zusammenfällt. Vektorielle Zusammensetzung dieser einzelnen Momente ergibt das Dipolmoment des Moleküls.

Aus diesen beiden Sätzen ergeben sich für die angeschnittene Frage nach der räumlichen Struktur der Azokörper einige experimentell prüfbare Folgerungen: 1. Azobenzol muß, falls Formel I richtig ist, das Moment 0 haben, andernfalls nicht⁵⁾, 2. *p*-substituierte Azobenzole (III) müssen, falls die I entsprechende Formulierung zutrifft, ein Moment haben, das sich auf Grund von Satz 2 errechnen läßt. Von dem größten zentrosymmetrischen

¹⁾ I.: vergl. die voranstehende Arbeit. — Zugleich 4. Mitteil. „Über die Bedeutung von Dipolmessungen für die Stereochemie des Kohlenstoffs“. 3. Mitteil.: Ztschr. physikal. Chem. B 10, im Druck [1930]. ²⁾ Journ. Amer. chem. Soc. 32, 1294 [1910].

³⁾ Hartley u. Stuart, Journ. chem. Soc. London 105, 309 [1914].

⁴⁾ E. Bergmann u. Leo Engel, Ztschr. physikal. Chem. B 8, 111 [1930].

⁵⁾ Auch bei nicht zentrosymmetrischer Struktur dürfte allerdings das Moment des Azobenzols recht klein sein.

Teil des Moleküls, der durch die punktierte Linie gekennzeichnet ist, gehen die Vektoren des Substituenten-Momentes M_X und des Wasserstoffatoms M_H in der anderen p -Stellung aus. Das Moment des Moleküls ist also gleich $M_X - M_H$. Da man nun das Moment des aromatisch gebundenen Wasserstoffs definitionsgemäß⁴⁾ 0 setzt, muß bei Zutreffen der *trans*-Formulierung das Moment des Moleküls gleich dem des Substituenten X sein, andernfalls nicht. 3. p, p' -disubstituierte Azobenzole mit gleichen Substituenten müssen bei zentrosymmetrischer Struktur das Moment 0, anderenfalls ein starkes endliches Moment besitzen.

Wir haben nun folgendes festgestellt: 1. Azobenzol hat das Moment 0. 2. p -Chlor- und p -Brom-azobenzol haben genau das Dipolmoment des Chlors und Broms, das aus leicht verständlichen Gründen das des Chlor- bzw. Brombenzols ist. 3. p, p' -Dibrom-azobenzol hat das Moment 0. Also besitzen die Azo-kohlenwasserstoffe *trans*- (bzw. *anti*-)-Struktur.

Zu demselben Schluß gelangt man übrigens auch nach einer anderen Methode, wie zuerst Bruni⁶⁾ gezeigt hat, allerdings erheblich weniger sicher. Azobenzol gibt Mischkristalle mit Stilben, also dem *trans*-konfigurierten Äthylen analogen Baues, nicht aber mit Iso-stilben. Macht man nun die plausible Annahme, daß nur ähnlich gebaute Substanzen miteinander Mischkristalle geben können, so ergibt sich auch auf diesem Wege die *trans*-Konfiguration des Azobenzols. Dieselbe Schlußweise erlaubt übrigens auch eine Aussage über die räumliche Struktur der Hydrazo-kohlenwasserstoffe zu machen. Azotoluol bildet nach Bruni⁷⁾ Mischkristalle mit Hydrazotoluol, das also gleichfalls *trans*-Konfiguration besitzen, d. h. die Tolyreste in möglichster Entfernung enthalten muß. Es ergibt sich hier also dasselbe wie bei den Äthan-Derivaten vom Typus $CH_2X.CH_2X$. Bei diesen hat sich nämlich aus den verschiedenartigsten Tatsachen ergeben, daß sie fumaroiden Bau besitzen, insbesondere aus Dipol-Messungen, wie wir⁴⁾ vor kurzer Zeit durch eine einfache Rechnung zeigen konnten⁸⁾. Auch im Falle der Hydrazokörper läßt sich die gezogene Folgerung⁹⁾ durch Dipol-Messungen prüfen. Wir sind mit der Ausführung dieser Versuche und mit der Anwendung der obigen Überlegungen auf das Azomethin-System beschäftigt.

Beschreibung der Versuche.

1. Präparate.

Azobenzol: Das Kahlbaumsche Präparat wurde 3-mal aus Petroläther umkristallisiert. Schmp. 67—68°.

p -Chlor-azobenzol¹⁰⁾: Eine Auflösung von 16 g Nitroso-benzol in der eben hinreichenden Menge warmen (80°) Eisessigs und eine ebensolche von 19 g p -Chlor-

⁴⁾ Feste Lösungen und Isomorphismus (Leipzig 1904). — Vergl. Pascal u. Normand, Bull. Soc. chim. France [4] 13, 878 [1913].

⁷⁾ Bruni, Gazz. chim. Ital. 34, I 144 [1903].

⁸⁾ Inzwischen ist übrigens von Weißberger u. Sängewald, Ztschr. physikal. Chem. B 9, 133 [1930], eine schöne Bestätigung dieser Überlegungen durch die Untersuchung der Dipolmomente der diastereomeren Stilben-dichloride erbracht worden. — Vergl. ferner Debye, Physikal. Ztschr. 31, 142 [1930].

⁹⁾ Mit ihr steht in bestem Einklang, daß Azobenzol mit Dibenzyl Mischkristalle gibt. Bogojawlenski u. Winogradow, Ztschr. physikal. Chem. 64, 251 [1908]. Vergl. Tammann u. Laaß, Ztschr. anorgan. Chem. 172, 65 [1928], sowie Wessels, Ztschr. physikal. Chem. 87, 215 [1914].

¹⁰⁾ Journ. chem. Soc. London 1928, 2928.

anilin wurden gemischt, was zu einem Farbumschlag nach braun führte. Nach 12-stdg. Stehen wurde abgesaugt (25 g) und mit Methylalkohol gewaschen, wobei das Produkt gelbbraun wurde (aus der Mutterlauge krystallisierte noch eine zweite, weniger reine Fraktion aus). Aus Propylalkohol: Schmp. 93°.

p-Brom-azobenzol: Analog mit 11 g Nitroso-benzol und 17 g *p*-Brom-anilin. Aus Propylalkohol: Schmp. 90°.

p, p'-Dibrom-azobenzol wurde durch Bromierung von *p*-Brom-azobenzol nach der von Burns, Mc Combie u. Scarborough¹⁰⁾ für die Bromierung von *p*-Chlor-azobenzol¹¹⁾ gegebenen Vorschrift gewonnen: 12 g *p*-Brom-azobenzol wurden mit 1 g sublimiertem Eisenchlorid innig verrieben und 8 g (= 2.6 ccm) Brom zutropfen gelassen. Dann wurde nach dem Zusatz von 20 ccm Wasser 1 Stde. am Wasserbad erwärmt, gepulvert, abgesaugt und aus Amylalkohol umkrystallisiert. Blättchen vom Schmp. 198—199°.

2. Messungen.

Das Dipolmoment der untersuchten Substanzen wurde in der üblichen Weise aus ihrer Orientierungs-Polarisation ($P_{\Lambda + \Omega}$), diese als Differenz der Gesamtpolarisation P und der Elektronen-Polarisation P_E bestimmt. P ergibt sich aus der Dielektrizitätskonstante, P_E ist gleich der Molekularrefraktion¹²⁾ — allerdings streng nur bei farblosen Substanzen. Im Fall des Azobenzols jedoch ist sowohl die von uns gemessene¹³⁾, wie auch die aus Äquivalenten berechnete — in Anbetracht des Fehlens eines Äquivalents der Azo-Doppelbindung rechneten wir einfach mit einer Doppelbindung und zwei tertiären Stickstoffatomen und erhielten so (D-Linie) den Wert 67.83 — Molekularrefraktion größer als die von uns bestimmte Gesamtpolarisation. Da nun aus theoretischen Gründen die Elektronen-Polarisation nicht größer sein kann als die Gesamtpolarisation und — wie gesagt, alle zugänglichen Werte der Molekularrefraktion dennoch größer sind — die Molrefraktion stellt ja das einzige Maß für die Elektronen-Polarisation dar —, haben wir die Elektronen-Polarisation für Azobenzol genau gleich seiner Gesamtpolarisation gesetzt und diesen Wert der Berechnung des P_E für die anderen untersuchten Azokörper zugrunde gelegt, indem wir ein (bzw. zwei) Wasserstoff Äquivalente subtrahierten und ein Chlor- oder Brom-Äquivalent (bzw. zwei Brom-Äquivalente) addierten.

Daraus, daß die Elektronen-Polarisation des Azobenzols nicht kleiner ist als seine Gesamtpolarisation, folgt übrigens für diese Verbindung streng das Dipolmoment 0.

In den nachstehenden Tabellen, von denen sich die ersten drei auf Benzol als Lösungsmittel beziehen, während im vierten Fall Schwefelkohlenstoff verwendet wurde, bedeutet c den Molenbruch, M das mittlere Molekulargewicht, ρ die Dichte und ϵ die Dielektrizitätskonstante, $P_{1/2}$ die Gesamtpolarisation der Lösung.

¹¹⁾ *p*-Chlor-*p'*-brom-azobenzol, das wir nach dieser Vorschrift herstellten, war weder in Benzol noch in Schwefelkohlenstoff löslich genug, um der Messung zugänglich zu sein.

¹²⁾ Die theoretische Begründung dieser Ansätze kann hier natürlich nicht gegeben werden; sie stammt von Debye (Polare Molekeln, Leipzig 1929). Apparatives siehe in unserer im Druck befindlichen (Ztschr. physikal. Chem.) 2. Mitteil. (über die Dipolmomente der *o*-Dihalogen-benzole).

¹³⁾ vergl. H. Duval, Compt. rend. Acad. Sciences 153, 874 [1911].

c	M	ρ	ϵ	$P_{1/2}$	P	P_{A+O}
1. Azobenzol. $t = 23.6^\circ$.						
o	78	0.87440	2.2767	26.6296	—	→
0.03325	81.4584	0.886818	2.312084	27.9496	66.33	o
0.04753	82.9432	0.892150	2.325896	28.4955	66.08	o
0.06558	84.8200	0.898888	2.348210	29.2577	66.71	o
0.07439	85.7368	0.902181	2.356715	29.5941	66.48	o

$$\mu = 0.$$

2. *p*-Chlor-azobenzol. $t = 21.0^\circ$.

o	78	0.87747	2.2820	26.6136	—	→
0.01509	80.0906	0.886917	2.3512	28.0427	121.29	48.60 ¹⁴⁾
0.02034	80.8177	0.890203	2.3730	28.5044	119.55	46.86 ¹⁴⁾
0.02832	81.9228	0.895198	2.4093	29.2493	119.66	46.97 ¹⁴⁾
0.03212	82.4486	0.897570	2.4253	29.5857	119.14	46.45 ¹⁴⁾

$$P_{A+O}^\infty = 50.6^{15)}. \quad \mu = 1.55 \times 10^{-18} \text{ elektrostat. Einh.}^{16)}.$$

3. *p*-Brom-azobenzol. $t = 20.1^\circ$.

o	78	0.87853	2.2838	26.6075	—	→
0.02244	82.107	0.90363	2.3791	28.6153	116.08	40.49 ¹⁷⁾
0.03341	84.114	0.91590	2.4246	29.5660	115.16	39.57 ¹⁷⁾
0.04191	85.669	0.92541	2.4608	30.3157	115.09	39.50 ¹⁷⁾

$$P_{A+O}^\infty = 42.2^{18)}. \quad \mu = 1.42 \times 10^{-18} \text{ elektrostat. Einh.}^{18)}.$$

4. *p, p'*-Dibrom-azobenzol. $t = 20.7^\circ$.

o	76	1.2632	2.62	21.0970	—	→
0.00244	76.644	1.2665	2.62583	21.2690	91.4	9.5 ¹⁹⁾

$$t = 19.1^\circ.$$

o	76	1.2675	2.62	21.0252	—	→
0.002365	76.625	1.2695	2.62604	21.2152	101.3	19.4 ¹⁹⁾

$$\mu < 1 \times 10^{-18} \text{ elektrostat. Einh.}^{20)}.$$

Die Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft hat durch Gewährung eines Arbeitskredits, sowie eines Forschungs-Stipendiums an den einen von uns (Engel) die Durchführung der vorliegenden Untersuchung ermöglicht. Wir möchten dafür unseren ergebensten Dank zum Ausdruck bringen.

¹⁴⁾ Mit dem „theoretischen“ (s. oben) $P_E = 72.69$ berechnet.

¹⁵⁾ Dieser Wert wird durch graphische Extrapolation der P_{A+O} auf unendliche Verdünnung erhalten.

¹⁶⁾ Das Moment des Chlor-benzols beträgt 1.56×10^{-18} ; vergl. unsere 2. Mitteil., Ztschr. physikal. Chem. B 10, im Druck [1930].

¹⁷⁾ Mit dem „theoretischen“ (s. oben) $P_E = 75.59$ berechnet.

¹⁸⁾ Für Brom-benzol fanden wir (vergl. unsere schon zitierte II. Mitteil.) 1.49, ein Wert, der innerhalb der Fehlergrenzen mit dem obigen zusammenfallen dürfte.

¹⁹⁾ Mit dem „theoretischen“ (s. oben) $P_E = 81.93$ berechnet.

²⁰⁾ Die Genauigkeit läßt sich leider infolge der sehr geringen Löslichkeit des Dibromkörpers in Schwefelkohlenstoff — Benzol ist ganz unbrauchbar — nicht vergrößern. Das Moment des *p, p'*-Dibrom-azobenzols ist innerhalb der Fehlergrenzen o.