

97. K. v. Auwers: Über die raumisomeren Formen des Azobenzols.

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

(Eingegangen am 19. Februar 1938.)

Vor kurzem teilte G. S. Hartley¹⁾ mit, daß Azobenzol durch Belichtung seiner Lösung in Aceton in eine löslichere Modifikation übergeht, die der Autor als die bisher unbekannte *cis*-Form des Azobenzols auffaßt. Schon früher hatte Eugen Müller²⁾ an einer Reihe von Paaren isomerer Azoxybenzole nachgewiesen, daß es sich bei diesen Substanzen um Raumisomerie handelt, und eine spektrochemische Untersuchung³⁾ hatte dies bestätigt. Entsprechend einer allgemeinen Regel besitzen die *cis*-Formen infolge ihres gedrängteren Baus kleinere molekulare Refraktion und Dispersion, und zwar sind die Unterschiede in den $E\Sigma$ -Werten dieser Isomeren recht beträchtlich.

Es war danach zu erwarten, daß die neue Form des Azobenzols zur alten spektrochemisch in einem ähnlichen Verhältnis stehen würde. Hr. Hartley hatte die Liebenswürdigkeit, mir für diese Untersuchung reine Präparate der beiden Modifikationen zur Verfügung zu stellen, wofür ich ihm aufrichtigen Dank sage.

Eine Untersuchung im Schmelzfluß kam nicht in Frage, da die labile *cis*-Form sich bei der Temperatur des Schmelzpunktes rasch in das Isomere umlagert. Frühere spektrochemische Beobachtungen an Azobenzolen⁴⁾ hatten jedoch gezeigt, daß man in Chinolin die gleichen Werte für M_a und M_D findet wie im Schmelzfluß. Es wurde daher für die Bestimmungen an den isomeren Azobenzolen das gleiche Lösungsmittel benutzt; außerdem erwies sich auch α -Methyl-naphthalin als brauchbar. Die Dispersion konnte wegen der starken Färbung der Lösungen in keinem Falle bestimmt werden.

In der folgenden Tafel sind zunächst die $E\Sigma$ -Werte verzeichnet, die sich aus den älteren Beobachtungen ergeben. Von den — *cursiv* gedruckten — Werten des homogenen Azobenzols, die für die Temperatur 78—79° gelten, ist ungefähr 0.2 abzuziehen. Es folgen dann die neuen Bestimmungen an beiden Azobenzolen. Zum Schluß sind die spezif. Exaltationen der raumisomeren Azoxybenzole und Stilbene⁵⁾ beigefügt.

	$E\Sigma_a$	$E\Sigma_D$
Gewöhnliches Azobenzol im Schmelzfluß	+ 3.28	—
Gewöhnliches Azobenzol im Schmelzfluß	+ 3.21	—
Gewöhnliches Azobenzol in Chinolin	+ 3.07	+ 3.37
Gewöhnliches Azobenzol in Chinolin	+ 3.13	+ 3.53
Reines <i>trans</i> -Azobenzol in Chinolin	+ 3.25	+ 3.65
Reines <i>trans</i> -Azobenzol in α -Methyl-naphthalin	+ 3.56	+ 3.99
Reines <i>cis</i> -Azobenzol in Chinolin	+ 1.20	+ 1.38
Reines <i>cis</i> -Azobenzol in α -Methyl-naphthalin	+ 1.16	+ 1.27
<i>trans</i> -Azoxybenzol in Chinolin	+ 2.05	+ 2.31
<i>cis</i> -Azoxybenzol in Chinolin	+ 1.02	+ 1.11
<i>trans</i> -Stilben in Chinolin	+ 3.24	+ 3.57
<i>cis</i> -Stilben als Öl	+ 1.25	+ 1.44 ⁶⁾

1) C. 1937 II, 3879.

2) A. 498, 166 [1932]; 495, 132 [1932].

3) Auwers, A. 499, 123 [1932]. 4) Auwers u. Heimke, B. 61, 1032 [1928].

5) A. 499, 129 [1932].

6) Mittelwerte.

Wie man sieht, sind die Unterschiede im Brechungsvermögen der beiden Formen des Azobenzols noch größer als die der raumisomeren Azoxybenzole und entsprechen denen der beiden Stilbene. Die Auffassung Hartleys von der Natur der von ihm entdeckten neuen Form des Azobenzols findet also im spektrochemischen Verhalten der Substanz ihre volle Bestätigung.

Beobachtungsmaterial.

Nr.	Substanz	Formel	Mol.-Gew.	Proz.-Gehalt	t^0	d_4^t
1	<i>trans</i> -Azobenzol in Chinolin Chinolin	$C_{12}H_{10}N_2 = N \begin{array}{ c} \hline \overline{6} \\ \hline \end{array}$	182.10	18.680	19.4 19.4	1.0917 1.0946
2	<i>trans</i> -Azobenzol in α -Methyl-naphthalin α -Methyl-naphthalin	$C_{12}H_{10}N_2 = N \begin{array}{ c} \hline \overline{6} \\ \hline \end{array}$	182.10	15.586	17.2 17.2	1.0285 1.0207
3	<i>cis</i> -Azobenzol in Chinolin Chinolin	$C_{12}H_{10}N_2 = N \begin{array}{ c} \hline \overline{6} \\ \hline \end{array}$	182.10	12.453	18.7 18.7	1.0947 1.0952
4	<i>cis</i> -Azobenzol in α -Methyl-naphthalin α -Methyl-naphthalin	$C_{12}H_{10}N_2 = N \begin{array}{ c} \hline \overline{6} \\ \hline \end{array}$	182.10	16.564	18.6 18.6	1.0313 1.0196

n_a^t	n_{He}^t	M_α		M_D		ϵM_α	ϵM_D	Nr.
		Ber.	Gef.	Ber.	Gef.			
1.62488	1.63497	56.29	62.21	56.77	63.41	+ 5.92	+ 6.64	1
1.61710	1.62579							
1.61669	1.62628	56.29	62.77	56.77	64.03	+ 6.48	+ 7.26	2
1.60895	1.61734							
1.61751	1.62647	56.29	58.47	56.77	59.29	+ 2.18	+ 2.52	3
1.61742	1.62611							
1.61007	1.61858	56.29	58.40	56.77	59.09	+ 2.11	+ 2.32	4
1.60832	1.61671							

98. Wilhelm Treibs: Beweis der Identität der Betulenolsäure mit der Homo-caryophyllensäure (II. Mittel. über die Betulenole).

(Aus Freiburg i. Br. eingegangen am 4. Februar 1938.)

In einer früheren Mitteilung¹⁾ wurde gezeigt, daß das aus den Blattknospen von *Betula lenta* gewonnene Birkenknospenöl in der Hauptmenge aus 2 bicyclischen, verwandten Sesquiterpenalkoholen $C_{15}H_{24}O$, dem α - und dem β -Betulol, besteht. Beide Alkohole gehen durch starken oxydativen Angriff in die gleiche monocyclische Dicarbonsäure, die Betulolsäure $C_{10}H_{16}O_4$, über. Deren physikalische Eigenschaften und ihr chemischer Abbau zur *asymm.* Dimethylbernsteinsäure, $CO_2H.C(CH_3)_2.CH_2.CO_2H$, ließen eine Homo-caryophyllensäure vermuten. Diese wahrscheinliche Beziehung sicherte der Betulolsäure ein erhöhtes Interesse zu und ordnete die Betulole, wenn der einwandfreie Beweis gelang, in die Caryophyllengruppe ein. Da das α -Betulol bestimmt, das β -Isomere wahrscheinlich eine

¹⁾ W. Treibs, B. 69, 41 [1936].