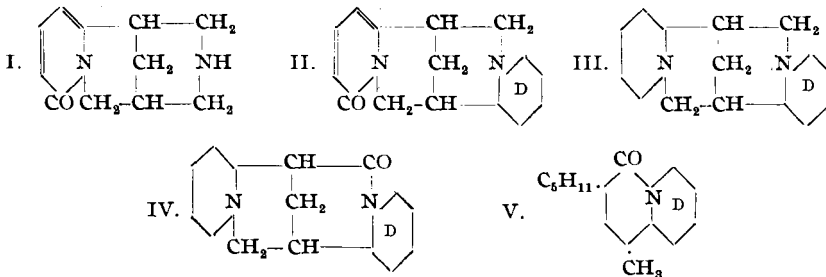


## 209. Ernst Späth und Friedrich Galinovsky: Zur Kenntnis des Sparteins. Der Hofmannsche Abbau des Oxysparteins.

[Aus d. II. Chem. Laborat. d. Universität Wien.]

(Eingegangen am 12. Mai 1938.)

Das *l*-Sparteins, das als Hauptalkaloid im Besenginster und auch in vielen Lupinen-Arten vorkommt, ist seit vielen Jahrzehnten Gegenstand eingehender chemischer Untersuchungen. Die Bemühungen zahlreicher Forscher, die Struktur des Alkaloids durch direkten Abbau zu ermitteln, führten lange Zeit zu keinem günstigen Ergebnis. So ergaben die an der Base durchgeführten Oxydationsversuche<sup>1)</sup> entweder Stoffe, die gegenüber dem Ausgangsmaterial nur geringe Veränderungen aufwiesen oder aber tiefgreifend abgebaute Oxydationsprodukte, die naturgemäß nur einen geringen Einblick in die Struktur des Naturstoffes vermitteln konnten. Mehrere Arbeiten beschäftigten sich auch mit dem Hofmannschen Abbau des Sparteins<sup>2)</sup> und brachten den Beweis, daß beide N-Atome des Alkaloids bicyclisch gebunden sind. Die Versuche aber, mit Hilfe dieser bewährten Abbaumethode näheren Einblick in die Konstitution zu erlangen, scheiterten vor allem an dem Umstand, daß, da sich eben im Verlauf des Hofmannschen Abbaus beide N-Atome des Sparteins an ihm beteiligen, Gemische komplizierter Abbauprodukte auftreten, deren weitere Bearbeitung sehr schwierig und wenig erfolgversprechend erscheint. Immerhin wurden von Karrer<sup>3)</sup> vor 10 Jahren bereits Strukturformeln diskutiert, die dem zwischen Lupinin und Spartein vermuteten Zusammenhang dadurch Rechnung trugen, daß sie das Norlupinan-Gerüst enthielten. Einen experimentellen Beitrag dazu konnten K. Winterfeld und A. Kneuer<sup>4)</sup> liefern, die unter den Zersetzungsprodukten beim Erhitzen des Lupanins, das dem Spartein nahe verwandt ist, mit Jodwasserstoffsäure  $\beta$ -Lupinan auffanden. Bei den von diesen Autoren aufgestellten Formeln war vor allem die Art der Verknüpfung des Norlupinan-Ringes mit den zwei anderen im Spartein befindlichen Ringen noch unsicher



<sup>1)</sup> E. Bamberger, A. **235**, 368 [1886]; F. Ahrens, B. **20**, 2218 [1887]; **24**, 1095 [1891]; **25**, 3607 [1892]; **26**, 3035 [1893]; **30**, 195 [1897]; R. Willstätter u. W. Marx, B. **38**, 1772 [1905]; P. Karrer u. A. Widmer, Helv. chim. Acta **9**, 886 [1926]; A. Germain, Gazz. chim. Ital. **42**, I, 447 [1912]; R. Wolfenstein u. J. Reitmann, Biochem. Ztschr. **186**, 269 [1927]; Cl. Schöpf u. W. Braun, A. **465**, 132 [1928]; K. Winterfeld, Arch. Pharmaz. **266**, 299 [1928].

<sup>2)</sup> Ch. Moureu u. A. Valeur, Ann. Chim. [8] **27**, 245, 297 [1912]; Zusammenfassung früherer Arbeiten; P. Karrer, B. Shibata, A. Wettstein u. L. Jacobowicz, Helv. chim. Acta **18**, 1292 [1930]; Cl. Schöpf u. W. Braun, K. Winterfeld, l. c.

<sup>3)</sup> P. Karrer, F. Canal, K. Zohner u. R. Widmer, Helv. chim. Acta **11**, 1062 [1928].

<sup>4)</sup> B. **64**, 150 [1931].

Einen entscheidenden Fortschritt in dieser Hinsicht bedeutete eine Arbeit von H. R. Ing<sup>5)</sup>, der das oft neben Cytisin (I)<sup>6)</sup> vorkommende Anagyrin (II) durch elektrolytische Reduktion in das *d*-Sparteïn überführen konnte. Die Art der Ringverknüpfung beim Anagyrin wurde hauptsächlich durch die Ergebnisse des Hofmannschen Abbaus, der analog dem des Cytisins verläuft, bewiesen. Zweifelhaft war nur, ob Ring D einen Piperidin- oder  $\alpha$ -Methyl-pyrrolidin-Ring vorstellt. Das Anagyrin (II) ist also durch Angliederung eines Piperidin(bzw.  $\alpha$ -Methyl-pyrrolidin)-Ringes an das Cytisin(I) entstanden zu denken. Ing<sup>5)</sup> und Winterfeld<sup>7)</sup> formulierten Ring D im Anagyrin und Sparteïn zuerst als  $\alpha$ -Methyl-pyrrolidin-Ring, neuerdings konnten G. R. Clemo, W. Morgan u. R. Raper<sup>8)</sup> das *d,l*-Oxysparteïn gemäß Formel IV synthetisch gewinnen, und auch K. Winterfeld und M. Schirm<sup>9)</sup> schließen sich auf Grund von Abbau- und Oxydationsversuchen am Phenyldehydro-sparteïn der Sechser-Ring-Formel an. Dem Sparteïn käme dann als völlig hydriertem Anagyrin die Formel III zu.

Ogleich also bezüglich der Konstitution des Sparteïns hauptsächlich auf indirektem Weg eine gewisse Klärung und Übereinstimmung erzielt wurde, halten wir es vom wissenschaftlichen Standpunkt aus und aus konstitutionschemischen Gründen für wünschenswert, beim Sparteïn selbst neue Abbaumethoden zu finden, die in übersichtlicher Reaktionsfolge Abbauprodukte liefern, deren Strukturbestimmung möglich ist. Auch für die Chemie der noch ungeklärten, dem Sparteïn verwandten zahlreichen Leguminosen-Alkaloide wäre das von Bedeutung. Wir versuchten so im Anschluß an unsere Cytisin-Arbeiten die Abbaumethodik, die bei der Aufklärung des Cytisins zum Erfolge geführt hatte<sup>6)</sup>, auch beim Sparteïn anzuwenden, nämlich das eine N-Atom aus dem Molekül zu eliminieren, während das zweite durch Säureamid(Lactam)-Bindung geschützt wird und so nicht am Hofmannschen Abbau teilnehmen kann. Der in dieser Weise vorgenommene Abbau liefert dann als Endprodukt meist eine Verbindung, deren Konstitutionsbestimmung möglich sein kann. Beim Sparteïn erschien uns als geeignetes Ausgangsmaterial das Oxysparteïn, das aus diesem Alkaloid bei der Oxydation mit Kaliumferricyanid<sup>10)</sup> oder mit Chromsäure<sup>11)</sup> gebildet wird. Bei dieser Oxydation wird, wie Clemo und Mitarbeiter gezeigt<sup>8)</sup> und wie wir entgegen den Ansichten der früheren Bearbeiter dieses Stoffes schon immer vermutet hatten, eine einem N-Atom benachbarte CH<sub>2</sub>-Gruppe zur CO-Gruppe oxydiert. Infolge der Schwächung der Basizität dieses N-Atoms

<sup>5)</sup> Journ. chem. Soc. London **1933**, 504.

<sup>6)</sup> E. Späth u. F. Galinovsky, B. **65**, 1526 [1932]; **66**, 1338 [1933]; H. R. Ing, Journ. chem. Soc. London **1932**, 2778. — Wir schreiben hier die Cytisinformel anders als in unseren früheren Arbeiten, um den Zusammenhang zwischen diesem Alkaloid, dem Anagyrin und den Lupinen-Alkaloiden anschaulich zu machen. Wir möchten dabei darauf hinweisen, daß alle jetzt von den einzelnen Autoren gebrachten Cytisinformeln identisch sind, und nur ihre Schreibweise verschieden ist.

<sup>7)</sup> K. Winterfeld u. C. Rauch, Arch. Pharmaz. **267**, 433 [1929]; **272**, 273 [1934].

<sup>8)</sup> Journ. chem. Soc. London **1936**, 1025; s. auch G. R. Clemo u. R. Raper, Journ. chem. Soc. London **1933**, 644.

<sup>9)</sup> Arch. Pharmaz. **275**, 630 [1937]; vergl. Arch. Pharmaz. **274**, 48 [1936].

<sup>10)</sup> F. Ahrens, B. **24**, 1095 [1891]; **25**, 3607 [1892]; **30**, 195 [1897]; Cl. Schöpf u. W. Braun, A. **465**, 132 [1928].

<sup>11)</sup> R. Willstätter u. W. Marx, B. **38**, 1772 [1905].

findet an ihm keine Addition von Jodmethyl mehr statt, der Hofmannsche Abbau greift also nur an dem anderen N-Atom an. Das Jodmethylat des Oxysparteins wurde in die quartäre Base umgewandelt, deren Zersetzung schon bei Wasserbad-Temperatur vor sich ging; es wurde so in fast quantitativer Ausbeute das *des-N*-Methyl-oxysparteins als gut krystallisierende Substanz vom Schmp. 90° erhalten. Die Verbindung enthielt eine Doppelbindung, die sich katalytisch hydrieren ließ. Das Dihydro-*des-N*-methyl-oxysparteins stellte eine Flüssigkeit vor, die über ein amorphes Jodmethylat weiter nach Hofmann abgebaut werden konnte. Zwecks Abtrennung des Ausgangsmaterials und Reinigung der zweiten Abbaustufe erwies es sich aber als vorteilhafter, das *des-N*-Methyl-oxysparteins ohne Hydrierung weiter nach Hofmann abzubauen. Das *des-N*-Dimethyl-oxysparteins konnte über sein schwer lösliches Perchlorat leicht vom *des-N*-Methyl-oxysparteins getrennt und gereinigt werden. Die Base nahm bei der katalytischen Hydrierung 2 Mol. Wasserstoff auf. Das Tetrahydro-*des-N*-dimethyl-oxysparteins gab ein krystallisiertes Jodmethylat, das über die quartäre Base unter Trimethylamin-Abspaltung das Tetrahydro-hemioxysparteylen lieferte. Diese Verbindung konnte infolge ihrer sehr geringen Basizität leicht durch Ausschütteln der ätherischen Lösung mit verd. Salzsäure vom Ausgangsmaterial befreit werden. Sie nahm dann bei der katalytischen Hydrierung genau die einer Doppelbindung entsprechende Menge Wasserstoff auf. Das Hexahydro-hemioxysparteylen stellte eine farblose Flüssigkeit vor, die nicht zur Krystallisation gebracht werden konnte. Die sehr geringe Basizität der Verbindung beweist das Vorliegen einer Lactamgruppe, die sich mit Salzsäure bei 150° auch aufspalten läßt. Nach der von allen Autoren jetzt angenommenen Formel III des Sparteins sollte das Hexahydro-hemioxysparteylen die Formel V besitzen.

Wir waren nun bestrebt, ausgehend von dieser Verbindung, eine Brücke zu synthetisch darstellbaren, in ihrer Konstitution eindeutig geklärten Verbindungen herzustellen, die einen sicheren Einblick in die Struktur des Hexahydro-hemioxysparteylens und damit des Sparteins selbst ermöglicht hätten. Aber die in dieser Richtung unternommenen Versuche haben vorderhand nicht zum Ziele geführt, namentlich die, welche sich die Aufgabe stellten, zu ermitteln, ob der Ring D einen Sechser- oder Fünfer-Ring vorstellt. Auffallend ist vor allem, daß die Dehydrierungsversuche am Hexahydro-hemioxysparteylen zu keinem Abkömmling des 8-Oxo-*ps*-chinolizins-(8)<sup>12)</sup> führten, wie nach Formel V zu erwarten wäre. Wir hoffen aber, gelegentlich über diese Fragen weiteres mitteilen zu können.

Es ist von Interesse, daß von Orechhoff und Mitarbeitern<sup>13)</sup> aus *Anabasis aphylla* die Alkaloide Aphyllin und Aphyllidin isoliert wurden, deren Hofmannscher Abbau ähnlich wie der des Oxysparteins verläuft, und die wahrscheinlich zum Oxysparteins in naher Beziehung stehen.

### Beschreibung der Versuche.

Das Oxysparteins wurde nach Cl. Schöpf u. W. Braun<sup>10)</sup> dargestellt, wobei, um eine gute Ausbeute zu erzielen, das aus den Mutterlaugen vom Oxysparteins zurückgewonnene Sparteins wieder mit alkalischer Kalium-

<sup>12)</sup> E. Späth u. F. Galinovsky, B. **69**, 761 [1936]; **71**, 721 [1938].

<sup>13)</sup> A. Orechhoff u. G. Menschikoff, B. **65**, 234 [1932]; A. Orechhoff u. S. Norikina, B. **67**, 1845, 1974 [1934]; s. auch C. **1938** I, 2365.

ferricyanidlösung oxydiert wurde. 20.2 g Oxysparteïn (Schmp. i. d. Vak.-Capillare 89°) wurden in 8 ccm Methylalkohol gelöst und mit überschüss. Jodmethyl 4 Stdn. auf dem Wasserbad erhitzt; das Jodmethyl schmolz nach dem Umlösen aus Wasser im Vak.-Röhrchen bei 223—225°.

16.34 mg Sbst.: 9.775 mg AgJ.

$C_{16}H_{27}ON_2J$ . Ber. J 32.53. Gef. J 32.34.

31.4 g Oxysparteïn-jodmethylat wurden in Wasser gelöst, mit überschüss. Silberoxyd digeriert, bis keine Jodreaktion mehr auftrat, abfiltriert und die wäßrige Lösung im Vak. eingedampft. Dabei schied sich gegen Schluß die *des*-Base aus. Sie ging bei 0.01 mm und 170° Luftbadtemperatur über, krystallisierte sofort und schmolz nach dem Umlösen aus Petroläther bei 89—90°. Ausb. 20.6 g (98% d. Th.). Das *des-N*-Methyl-oxysparteïn ist in Wasser im Gegensatz zum Oxysparteïn schwer löslich.

3.865 mg Sbst.: 10.370 mg CO<sub>2</sub>, 3.375 mg H<sub>2</sub>O. — 4.445 mg Sbst.: 0.422 ccm N (18°, 744 mm).

$C_{16}H_{26}ON_2$ . Ber. C 73.22, H 10.00, N 10.68. Gef. C 73.18, H 9.77, N 10.90.

Drehung in Methanol:  $c = 19.20$ ,  $\alpha_D^{18}$ : —3.29°, 1-dm-Rohr; daraus  $[\alpha]_D^{18}$ : —17.13°. Dieser Wert wurde etwa 20 Min. nach Beginn des AuflöSENS abgelesen. Er steigt deutlich an und erreicht nach 24 Stdn.  $[\alpha]_D^{18}$ : —74.46°; auch dann ist er noch nicht konstant.

In Benzol zeigt die Verbindung Rechtsdrehung ( $[\alpha]_D^{18}$ : +4.82°), die sich bei längerem Liegen nicht ändert.

8.9 g *des-N*-Methyl-oxysparteïn wurden in salzsaurer Lösung mit Platinoxid (0.5 g) als Katalysator hydriert. Da die Aufnahme von Wasserstoff bei Zimmertemperatur zu langsam vor sich ging, wurde auf 50—60° erhitzt. Im Lauf von 50 Stdn. wurden im ganzen 837 ccm Wasserstoff aufgenommen, während sich zur Absättigung von einer Doppelbindung 830 ccm (17°, 740 mm) berechnen lassen. Die Lösung wurde alkalisch gemacht und mit Äther extrahiert. 7.9 g Dihydro-*des-N*-methyl-oxysparteïn gingen bei 0.02 mm und 170° (Luftbad) über. Die Verbindung stellte eine Flüssigkeit vor, die ein bei 129—132° unscharf schmelzendes Pikrat gab. Beim Umlösen aus Methylalkohol änderte sich der Schmp. des Pikrats nicht.

4.17 mg Sbst.: 0.513 ccm N (15°, 748 mm).

$C_{22}H_{31}O_8N_5$ . Ber. N 14.20. Gef. N 14.35.

Die Dihydro-*des*-Base (7.35 g) gab bereits bei Zimmertemperatur beim Versetzen mit Jodmethyl ein amorphes Jodmethylat, das über die quartäre Base nach Hofmann abgebaut wurde. Das im Hochvakuum übergehende Destillat (7.15 g) wurde in 50 ccm  $n_{11}$ -HCl gelöst und mit einer konzentrierten Natriumperchloratlösung versetzt. Das Perchlorat des Dihydro-*des-N*-dimethyl-oxysparteïns fiel trotz vieler Bemühungen immer zum größten Teil ölig aus. Ein geringer Teil krystallisierte (Vak.-Schmp. unscharf bei 206°). Die aus dem Perchlorat in Freiheit gesetzte Base nahm bei der Hydrierung mit Platinoxid als Katalysator schon bei Zimmertemperatur 75% der für eine Doppelbindung berechneten Menge Wasserstoff auf, der Rest wurde bei 50° aufgenommen. Infolge der Schwierigkeit der Reinigung des Produktes der zweiten Abbaustufe wurde dieser Weg, das eine *N*-Atom aus dem Sparteïn zu eliminieren, verlassen und das *des-N*-Methyl-oxysparteïn ohne Hydrierung sofort weiter nach Hofmann abgebaut.

20.6 g *des-N*-Methyl-oxysparteïn wurden mit 7 ccm Methylalkohol und 7 ccm Jodmethyl 1 Stde. auf dem Wasserbad erhitzt, das amorphe

Jodmethylat zur quartären Base umgesetzt und die wäßrige Lösung im Vak. eingedampft. Der Rückstand ging bei 170—180°/0.05 mm als grünlich-gelbes Öl (19.6 g) über. Das Destillat wurde in 120 ccm  $n_{1/1}$ -HCl gelöst und mit gesättigter NaClO<sub>4</sub>-Lösung versetzt. Das ausfallende Perchlorat des *des-N*-Dimethyl-oxysparteins, das in Wasser weit schwerer löslich ist als das des *des-N*-Methyl-oxysparteins, krystallisierte bald (19.7 g) und schmolz nach dem Umlösen aus Methylalkohol-Wasser im Vak.-Röhrchen bei 209—210°.

3.853 mg Sbst.: 7.645 mg CO<sub>2</sub>, 2.645 mg H<sub>2</sub>O. — 6.655 mg Sbst.: 0.431 ccm N (17°, 745 mm).

C<sub>17</sub>H<sub>29</sub>O<sub>5</sub>N<sub>2</sub>Cl. Ber. C 54.15, H 7.76, N 7.44. Gef. C 54.11, H 7.68, N 7.47.

Aus dem Salz wurde die Base mit NaOH in Freiheit gesetzt, ausgeäthert und destilliert. Ausbeute an reinem *des-N*-Dimethyl-oxysparteïn, das ein schwach grünlich gefärbtes Öl vorstellt, 14.0 g (64.5% d. Th.). Die Verbindung gibt in alkoholischer Lösung ein gut krystallisierendes Pikrat, das bei 135—136° schmilzt.

4.855 mg Sbst.: 0.588 ccm N (18°, 745 mm).

C<sub>23</sub>H<sub>31</sub>O<sub>5</sub>N<sub>5</sub>. Ber. N 13.86. Gef. N 13.93.

Drehung in Methylalkohol:  $c = 26.92$ ,  $\alpha_D$ :  $-0.17^\circ$  im 1-dm-Rohr;  $[\alpha]_D^{18}$ :  $-0.63^\circ$ .

Die Substanz wurde in salzsaurer Lösung mit Platinoxyd als Katalysator bei 40—50° hydriert. Im Laufe von 70 Stdn. wurden 2509 ccm Wasserstoff aufgenommen (ber. für zwei Doppelbindungen 2453 ccm bei 14°, 740 mm). Das Tetrahydro-*des-N*-dimethyl-oxysparteïn (12.15 g) stellt eine farblose Flüssigkeit dar. Die Base ist optisch inaktiv und gibt schlecht krystallisierende Salze.

10.6 g Tetrahydro-*des-N*-dimethyl-oxysparteïn wurden mit 10 g CH<sub>3</sub>J in methylalkohol. Lösung zuerst bei Zimmertemperatur zur Reaktion gebracht, dann wurde noch 2 Stdn. auf dem Wasserbad erwärmt. Das feinkrystalline Jodmethylat schmolz im Vak.-Röhrchen unscharf bei 185—187°.

7.725 mg Sbst.: 4.24 mg AgJ.

C<sub>18</sub>H<sub>30</sub>ON<sub>2</sub>J. Ber. J 30.06. Gef. J 29.67.

Der Hofmannsche Abbau wurde wie früher durchgeführt. Beim Erhitzen der quartären Base im Luftbad entwich bei 150° Trimethylamin; das entstandene, nur noch ein N-Atom enthaltende Produkt, vermischt mit zurückgebildetem Ausgangsmaterial, wurde dann im Hochvakuum bei 170° abdestilliert (9.13 g). Das Destillat wurde in Äther aufgenommen und 3-mal mit 5-proz. Salzsäure ausgeschüttelt. Aus der salzsauren Lösung wurde das Tetrahydro-*des-N*-dimethyl-oxysparteïn zurückgewonnen und wieder nach Hofmann abgebaut. Im Äther verblieben 4.35 g Tetrahydro-hemioxy-sparteïlen (49% d. theor. Ausbeute), die mit Pd-Mohr in Eisessig hydriert wurden. Innerhalb von 4 Stdn. wurden 455 ccm Wasserstoff aufgenommen, während sich zur Absättigung einer Doppelbindung 450 ccm (17°, 736 mm) berechnen. Nach dem Abfiltrieren des Katalysators wurde mit Wasser verdünnt, mit Soda neutralisiert und das abgeschiedene Öl mit Äther aufgenommen. Das Hexahydro-hemioxy-sparteïlen ging bei 130—140° (Luftbad) und 0.01 mm über. Es stellte eine farblose Flüssigkeit vor, mit nur sehr schwach basischem Charakter. Sie löst sich wohl in konz. Säuren, scheidet sich beim Verdünnen aber wieder aus. In den meisten organischen Lösungs-

mitteln löst sie sich leicht. Salze oder krystallisierte Derivate konnten nicht erhalten werden. Die Verbindung ist optisch inaktiv.

6.076 mg Sbst.: 16.795 mg CO<sub>2</sub>, 6.135 mg H<sub>2</sub>O. — 6.055 mg Sbst.: 0.315 ccm N (17°, 742 mm).

C<sub>15</sub>H<sub>17</sub>ON. Ber. C 75.88, H 11.47, N 5.91. Gef. C 75.39, H 11.30, N 5.98.

0.408 g Hexahydro-hemioxysparteylen wurden mit 3.6 ccm 12-*n*.HCl 10 Stdn. auf 150° im Rohr erhitzt, mit Wasser verdünnt, von geringen Mengen verharzten Produktes abfiltriert, mit Äther ausgezogen und eingedampft. Es hinterblieben 0.47 g Aminosäure-chlorhydrat, das nicht krystallisiert erhalten werden konnte.

## 210. Alfred Pongratz, Georg Markgraf und Erich Mayer-Pitsch: Über Absorptionsspektren einiger parasubstituierter Azobenzol-Abkömmlinge; ein Beitrag zur Dilthey-Wizingerschen Chromophortheorie.

[Aus d. Chem. Institut u. d. Institut für Theoret. u. Physikal. Chem. d. Universität Graz.]  
(Eingegangen am 2. Mai 1938.)

Die Dilthey-Wizingersche Chromophortheorie<sup>1)</sup> besagt im wesentlichen folgendes:

1) Chromophore sind koordinativ ungesättigte Einzelatome; sie verlieren ihre Chromophorfunktion bei Erreichen der koordinativen Sättigung.

2) Der Übergang eines koordinativ ungesättigten Einzelatoms, also eines Chromophors in den ionoiden Zustand bedingt sehr große Verstärkung der Lichtabsorption, und zwar wird dieser Übergang begünstigt durch die Anwesenheit auxochromer Gruppen. Auxochrome und Chromophore bilden somit eine Einheit, und ihr Zusammenspiel verursacht jene Erscheinungen, die unter dem Namen Bathochromie und Hypsochromie bekannt sind.

Der Übergang in den Ionisationszustand, der für die Farbverstärkung maßgebend ist, muß aber gemäß der Theorie nicht völlig eintreten, um die erwähnten Veränderungen der Farbe herbeizuführen. Es genügt schon allein das Auftreten eines innermolekularen elektrischen Gegensatzes an irgendwelchen Stellen des Moleküls.

Das ganze Erscheinungsgebiet der Farbigkeit wird von dieser Theorie unter einem einheitlichen Gesichtswinkel erfaßt und gestattet ihre Aussagen widerspruchlos auf Systeme auszudehnen, die im Sichtbaren nicht absorbieren, bei denen aber der von der Theorie geforderte Gang der Absorptionsmaxima an der Hand von U.-V.-Spektren beobachtet werden kann. Messungen dieser Art sind von M. Pestemer, T. Langer und F. Manchen<sup>2)</sup> an *o*-, *m*- und *p*-Amino-acetophenon und deren Chlorhydraten, bzw. an *o*-, *m*- und *p*-Amino-diphenyl und deren Chlorhydraten vorgenommen worden (M. Pestemer und E. Mayer-Pitsch<sup>3)</sup>).

Im positiven Sinne zur Wizingerschen Lehre nehmen A. Mangini<sup>4)</sup> und W. R. Brode<sup>5)</sup> Stellung.

Wir selbst haben uns die Aufgabe gestellt, die Tragfähigkeit der Theorie an einer Reihe von Azobenzol-Abkömmlingen zu prüfen. Unsere Wahl fiel aus einem bestimmten Grunde auf diese Körperklasse, weil Azobenzol und seine Abkömmlinge nach der neuen Theorie ihre Farbigkeit dem Vorhandensein innermolekularer elektrischer Gegensätze

<sup>1)</sup> W. Dilthey u. R. Wizinger, Journ. prakt. Chem. [2] 118, 321 [1928]; R. Wizinger, „Organische Farbstoffe“, Berlin u. Bonn 1933.

<sup>2)</sup> Monatsh. Chem. 68, 338 [1936], bzw. Sitz.-Ber. Akad. Wiss. Wien IIc, 145, 558 [1936].

<sup>3)</sup> Monatsh. Chem. 70, 109 [1937], bzw. Sitz.-Ber. Akad. Wiss. Wien IIb, 145, 109 [1937].

<sup>4)</sup> C. 1935 II, 2661.

<sup>5)</sup> C. 1929 I, 2638.