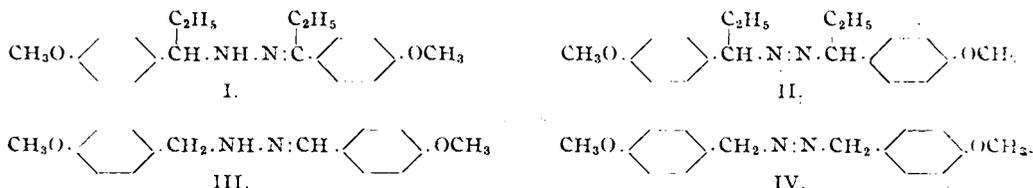


52. Gábor v. Fodor und Pál Szarvas: Spektrographische Untersuchung einiger Azoverbindungen und Hydrazone.

[Aus d. Institut für Allgem. Chemie d. Universität Budapest u. aus d. Forschungslabor: t. d. Chinoin A.-G. Ujpest, Ungarn.]
(Eingegangen am 4. Dezember 1942.)

In einer früheren gemeinsamen Arbeit von Z. Földi¹⁾ mit dem einen von uns wurde die Synthese der isomeren 4,4'-Dimethoxy- γ,δ -diphenylhexane vom 4-Methoxy-propiofenonazin ausgehend beschrieben. Als Zwischenprodukt der Synthese wurde ein unscharf zwischen 60° und 75° schmelzendes, kristallisiertes „Azindihydrid“ von der empirischen Formel $C_{20}H_{26}O_2N_2$ erhalten, das durch fraktioniertes Umlösen in zwei isomere Stoffe vom Schmp. 78° bzw. 63—65° zerlegt werden konnte; beide lieferten bei der thermischen Zersetzung in etwa gleichem Mengenverhältnis das Gemisch des racemoiden und des mesoiden 4,4'-Dimethoxy- γ,δ -diphenylhexans. Prinzipiell könnten die zwei isomeren Azindihydride

1) strukturisomer nach I und II sein¹⁾, d. h. die eine Verbindung stellt ein Hydrazon, die andere einen Azokörper dar:



2) oder aber sind sie stereoisomer, d. h. beide Stoffe gehören dem Azotyp II an; entweder besteht (a) eine *cis-trans*-Isomerie zwischen ihnen oder (b) eine optische Isomerie zwischen einem racemoiden und einem mesoiden Azokörper II.

Auf der Suche nach der Art der zwischen beiden Verbindungen bestehenden Isomerie wurden zuerst auf Analogiefälle sich stützende Untersuchungen vorgenommen¹⁾, die keine wesentliche Unterschiede im chemischen Verhalten der Stoffe erblicken ließen, die jedenfalls eher für das Vorhandensein der symmetrisch gebauten Azoverbindung II als für das asymmetrische Hydrazon I sprachen, jedoch keinen endgültigen Konstitutionsbeweis lieferten.

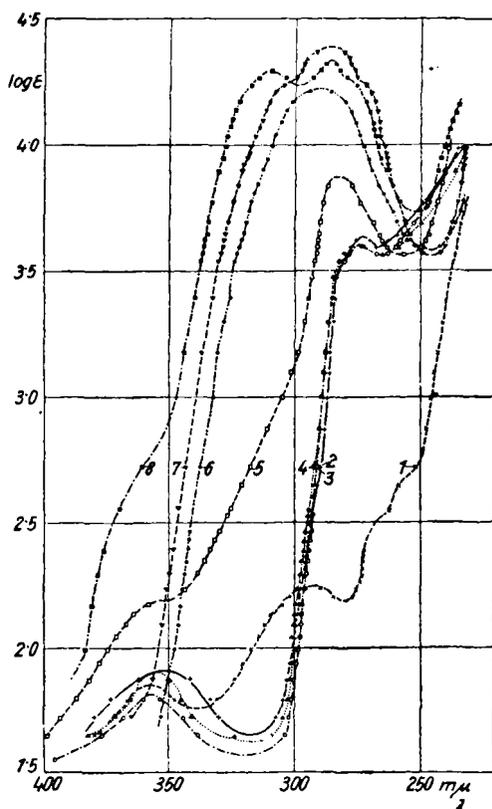
Eine Entscheidung der Art der Isomerie, damit auch der konstitutionellen Frage wurde nun auf absorptionsspektroskopischem Wege versucht. Dieses schien uns um so lohnender zu sein als die im Schrifttum angegebenen²⁾ Absorptionsspektren des Benzyl-benzalhydrazons (III, Ar=phenyl) und des ω,ω' -Azotoluols (IV, Ar= wie zuvor) — die den früher¹⁾ angenommenen Formeln I und II analog gebaut sind — voneinander ganz verschieden sind.

Wir haben die Absorptionsspektren mehrerer Azoverbindungen und ihrer isomeren Hydrazone aufgenommen und mit den Kurven der beiden „Azindihydriden“ verglichen. Diese Vergleichspräparate waren teils schon beschrieben, teils wurden sie von uns zuerst dargestellt. Die chemische Zusammensetzung des einen Isomerenpaares unterscheidet sich von den Formeln I und

¹⁾ Z. Földi u. G. v. Fodor, B. **74**, 589 [1941]; vergl. Ungar. Pat.-Anm. vom 3. I. 1939.

²⁾ T. Uemura u. Y. Inamura, Bull. chem. Soc. Japan **10**, 169 [1935].

II nur durch das Fehlen von zwei aliphatisch gebundenen Äthylgruppen, die bekanntlich bei der Absorption im Spektralgebiet oberhalb 220 $m\mu$ keine wesentliche Rolle spielen. Diese Verbindungen sind: Anisal-anisyl-hydrazon³⁾ (III) und 4.4'-Dimethoxy- ω,ω' -azotoluol (IV). Die weiteren untersuchten Isomerenpaare: Benzyl-benzal-hydrazon⁴⁾ ⁵⁾ und ω,ω' -Azotoluol⁵⁾, ferner Veratryl-veratral-hydrazon (III, Ar=3.4-dimethoxy-phenyl) und 3.3'.4.4'-Tetramethoxy- ω,ω' -azotoluol (IV, Ar= wie zuvor) weisen schon größere Abweichungen von I und II auf. Auch die schon von T. Uemura und Y. Inamura²⁾ nach der Methode Hartley-Baly untersuchten Absorptionskurven des ω -Azotoluols und des Benzyl-benzal-hydrazons wurden vergleichshalber erneut aufgenommen. Die Extinktionskurven sind in der Abbild. aufgezeichnet,



Abbild. Lichtabsorption einiger Azoverbindungen und Hydrazone.

- | | |
|---|---|
| 1) x ---- x ω,ω' -Azo-toluol. | 5) □ ---- □ 3.3'.4.4'-Tetramethoxy- ω,ω' -azo-toluol. |
| 2) + ---- + Azindihydrid Schmp. 78°. | 6) ● ---- ● Benzal-benzyl-hydrazin. |
| 3) ○ ---- ○ Azindihydrid Schmp. 63-65°. | 7) ▼ ---- ▼ Anisal-anisyl-hydrazin. |
| 4) Δ ---- Δ 4.4'-Dimethoxy- ω,ω' -azo-toluol. | 8) ■ ---- ■ Veratral-veratryl-hydrazin. |

³⁾ Th. Curtius, Journ. prakt. Chem. [2] **85**, 438 [1912].

⁴⁾ Th. Curtius, Journ. prakt. Chem. [2] **62**, 90 [1900].

⁵⁾ A. Thiele, A. **376**, 265 [1900].

in welcher die Abszisse die in $m\mu$ ausgedrückte Wellenlänge, die Ordinate den Logarithmus des molaren Extinktionskoeffizienten bedeutet. Die $\log \epsilon$ -Werte der Absorptionsmaxima und Minima sind auch in der Tafel enthalten.

Wie ersichtlich stellen die Absorptionsspektren der Isomerenpaare — in Übereinstimmung mit den japanischen Forschern²⁾ — zwei voneinander gut unterscheidbare Spektrentypen dar. Die Spektren der Azoverbindungen (Kurven 1, 4, 5) sind im untersuchten Gebiet durch je zwei Maxima (bei dem ω -Azotoluol außerdem noch mehrere Andeutungen) gekennzeichnet, von welchen das erste ungefähr bei $356 m\mu$ und $1.8-2.2 \log \epsilon$ -Wert, das zweite um $275 m\mu$ und $3.6 \log \epsilon$ -Wert (beim ω -Azotoluol um $293 m\mu$ und nur $2.2 \log \epsilon$ -Wert) liegt. Der Kurventyp ähnelt dem des Azobenzols⁶⁾. Die Kurven der untersuchten Hydrazone (Kurven 6, 7, 8) weisen ein einziges, allerdings viel stärkeres Maximum um $290 m\mu$ mit einem $\log \epsilon$ -Wert von ungefähr 4.3 auf. Dieses Maximum ist zwar bei den Dimethoxy- und Tetramethoxy-Abkömmlingen (Kurven 7, 8) gut wahrnehmbar aus zwei oder mehreren Maxima aufgebaut, in der Gestalt der Kurven bedeutet das aber keine wesentliche Änderung.

Die zwischen den isomeren Azoverbindungen und Hydrazonen bestehenden großen charakteristischen Unterschiede lassen sich dadurch erklären, daß die $>N:N<$ -Doppelbindung in diesen Azoverbindungen von den Benzolkernen durch je eine, im untersuchten Gebiet nicht absorbierende Methylen-Gruppe getrennt vorliegt, d. h. eine größere Wechselwirkung der Chromophore nicht zu erwarten ist. Bei den Hydrazonen befindet sich dagegen das $>CH:N$ -Chromophor in „konjugierter“ Lage zum Benzolkern, dementsprechend kann eine gegenseitige Beeinflussung der chromophoren Gruppen leicht zustande kommen, die sich in einer Extinktionserhöhung äußert.

Aus der Abbild. ist auch die Wirkung der paarweise durchgeführten Einführung der OCH_3 -Gruppen in die Benzolkerne ersichtlich. Die Einführung von zwei Methoxylgruppen in das ω -Azotoluol übt einen ganz wesentlichen Einfluß auf die Absorptionskurve aus und erhöht das zweite Maximum von 2.25 auf $3.60 \log \epsilon$ -Wert. Die Einführung von zwei weiteren Methoxyl-Gruppen bewirkt eine Steigerung des $\log \epsilon$ -Wertes dieses Maximums auf 3.85 und eine gleichzeitige Vertikalverschiebung der ganzen Kurve. Die paarweise Einführung der Methoxyle übt bei den Hydrazonen eine wesentlich geringere Extinktionserhöhung als bei den Azoverbindungen aus. Diese Tatsache steht im Einklang mit unserer obigen Feststellung, daß nämlich die Absorption bei den Hydrazonen in erster Reihe von dem mit dem Benzolring konjugierten $>CH:N$ -Chromophor abhängt.

Wie aus der Abbild. ersichtlich, fallen die Extinktionskurven der thermolabilen „Azindihydride“ (2, 3) miteinander und mit der Kurve des 4,4'-Dimethoxy- ω -Azotoluols (4) vollkommen zusammen und laufen durchaus verschieden wie die Kurve des Anisal-anisyl-hydrazons (7). Hieraus folgt, daß es sich bei den isomeren 4-Methoxy-propiofenonazindihydriden wahrscheinlich um 2 Azoverbindungen handelt, d. h. es kommen von den erwähnten Isomeriemöglichkeiten nur noch 2a und 2b in Frage. Demnach liegen entweder *cis*- und *trans*-Azokörper vor, oder aber eines stellt die Meso-, das andere die Racemform des 4,4'-Dimethoxy- α -azo-propylbenzols

⁶⁾ A. H. Cook, D. G. Jones u. J. B. Pólya, Journ. chem. Soc. London 1939, 1315.

dar. Eine Entscheidung läßt sich auf Grund unserer Untersuchungen nicht fällen. Im Schrifttum⁶⁾ wird zwar erwähnt, daß die Spektren von *cis*- und *trans*-Azoverbindungen sich durch die Höhe der Maxima unterscheiden, und in unserem Fall besteht auch zwischen den langwelligen Maxima der Kurven 2 und 3 ein kleiner Höhenunterschied zugunsten der höher schmelzenden Verbindung; er ist aber für entscheidende Folgerungen zu wenig charakteristisch. Die für rein aromatische Azokörper gültigen Feststellungen lassen sich auch nicht ohne Bedenken auf aliphatisch gebundene Azo-Gruppen übertragen.

Ein positiver Beweis für optische Isomerie zwischen den zwei Dimethoxy- α . α' -azo-propylbenzolen könnte durch Zerlegung eines der beiden Verbindungen in optisch aktive Antipoden erbracht werden. Diese stößt aber wegen Mangel an entsprechenden funktionellen Gruppen im Molekül auf große Schwierigkeiten.

Beschreibung der Versuche.

Die Absorptionsspektren wurden mit einem mit dem Sektorphotometer von Judd-Lewis kombinierten Hilgerschen E_3 -Quarzspektrographen aufgenommen. Die Extinktionswerte wurden nach der Formel $\epsilon = \frac{1}{c \cdot d} \cdot \log \frac{I_0}{I}$ berechnet, wo c die Konzentration in Mol/l und d die Schichtdicke in cm bedeutet. Als Lösungsmittel wurde stets reines 96-proz. Äthanol verwendet; Konzentration 0.01—0.0001 Mol.

Tafel.

| Kurve | Verbindung | Maximum I | | Minimum I | | Maximum II | | Minimum II | |
|-------|---|------------------|-----------------|------------------|-----------------|------------------|-----------------|------------------|-----------------|
| | | $\lambda_{m\mu}$ | $\log \epsilon$ |
| 1 | ω . ω' -Azotoluol | 358 | 1.85 | 338 | 1.76 | 293 | 2.25 | 280 | 2.19 |
| 2 | Azindihydrid (Schmp. 78°) | 355 | 1.90 | 318 | 1.67 | 273 | 3.62 | 265 | 3.58 |
| 3 | Azindihydrid (Schmp. 63—65°) | 357 | 1.82 | 318 | 1.58 | 273 | 3.60 | 265 | 3.56 |
| 4 | 4.4'-Dimethoxy- ω . ω' - azo-toluol | 356 | 1.89 | 318 | 1.63 | 275 | 3.60 | 265 | 3.57 |
| 5 | 3.3'.4.4'-Tetramethoxy- ω . ω' -azo-toluol | 352 | 2.18 | 350 | 2.18 | 282 | 3.85 | 258 | 3.87 |
| 6 | Benzal-benzyl-hydrazin | | | | | 290 | 4.22 | 246 | 3.58 |
| 7 | Anisal-anisyl-hydrazin | | | | | 286 | 4.38 | 245 | 3.55 |
| 8 | Veratral-veratryl- hydrazin *) | | | | | a) 310 b) 286 | 4.30 4.34 | 298 252 | 4.24 3.73 |

*) a und b bedeuten die Teilmaxima.

Darstellung der Vergleichspräparate.

ω . ω' -Azotoluol wurde nach der Vorschrift von A. Thiele⁵⁾ durch Dehydrieren von *symm.* Dibenzylhydrazin mittels H_2O_2 dargestellt und mehrfach aus 80-proz. Methanol (Tierkohle) umgelöst. Die Dehydrierung mit Jod in Alkohol-Natriumacetat nach H. Bretschneider und Mitarbeitern⁷⁾ lieferte ein dem Schmelzpunkt und Spektrum nach identisches Produkt. Schmp. 31—32°.

Benzyl-benzal-hydrazin wurde nach Th. Curtius⁴⁾ durch Reduktion von Benzaldazin mittels Natriumamalgams in Alkohol gewonnen. Das aus Alkohol umgelöste Produkt war farblos und schmolz bei 73—75°.

⁷⁾ H. Bretschneider, A. de Jonge-Bretschneider u. M. Ajtai, B. 74, 571 [1941].

Anisal-anisyl-hydrazin wurde nach der Vorschrift von Th. Curtius³⁾ analog mit Benzyl-benzal-hydrazon dargestellt. Das untersuchte Präparat schmolz bei 142—143°.

4,4'-Dimethoxy- ω,ω' -azotoluol wurde sowohl nach der Dehydrierungsmethode von A. Thiele mit H_2O_2 aus α,β -Dianisyl-hydrazin³⁾ als auch durch Dehydrieren nach H. Bretschneider und Mitarbeitern⁷⁾ desselben Hydrazokörpers mittels Sauerstoffs in Gegenwart von Kupfersulfat und auch durch Dehydrieren mittels Jods in Kaliumacetat-Alkohol dargestellt. Schmp. 92—93° bei allen Präparaten.

6.025 g Sbst.: 15.650 mg CO_2 , 3.536 mg H_2O . — 5.545 mg Sbst.: 0.5184 ccm N (21°, 753 mm).

$C_{16}H_{18}O_2N_2$ (256.15). Ber. C 71.01, H 6.67, N 10.40. Gef. C 70.84, H 6.57, N 10.57.

Ein spektrographisch untersuchtes Präparat wurde wie folgt dargestellt: 14.8 g Anisalaldazin wurden in 200 ccm Methanol suspendiert in Gegenwart von 2 g Pd-Tierkohle hydriert. Die Wasserstoffaufnahme betrug 3040 ccm in 25 Minuten. Die filtrierte Lösung des *symm.* Dianisylhydrazins wurde in einer Sauerstoffatmosphäre in Gegenwart von 0.5 ccm 10-proz. $CuSO_4$ -Lösung bis zur Sättigung geschüttelt; 860 ccm Sauerstoff wurden absorbiert. Die Lösung erwärmt sich beträchtlich; es setzt sofort Krystallisation ein. Die farblosen Krystalle wurden abgenutscht und abwechselnd aus Alkohol und Methanol umgelöst. Schmp. 92—93°. Die Konstitution der Verbindung erhellt aus folgendem Umlagerungsversuch: 1.36 g Substanz in 50 ccm Alkohol warm gelöst wurden mit 0.4 ccm 12.5-n. NaOH versetzt, worauf sich sofort farblose Krystalle auschieden. Nach 15 Min. auf dem Wasserbad wurde abgekühlt, abgenutscht. Ausb. 1.26 g Anisal-anisyl-hydrazon³⁾ vom Schmp. 142°. Die Umlagerung ist völlig analog der des ω,ω' -Azotoluols von A. Thiele⁵⁾ zu Benzal-benzyl-hydrazin. Das Produkt ist thermolabil, es verliert den Stickstoff beim raschen Erhitzen oft explosionsartig.

3,3'.4,4'-Tetramethoxy- ω,ω' -azotoluol wurde aus Veratrumaldazin durch Hydrieren (wie oben angegeben) und durch Dehydrieren des *asymm.* Diveratryl-hydrazins mittels H_2O_2 nach A. Thiele⁵⁾ als auch mittels $O_3/CuSO_4$ und auch mit Jod dargestellt. Die auf verschiedenem Wege erhaltenen Präparate waren sowohl im Schmelzpunkt (118°; Zers.) als auch im Spektrum vollkommen identisch.

0.1304 g Sbst.: 9.3 ccm N (21°, 751 mm).

$C_{18}H_{22}O_4N_2$. Ber. N 8.39. Gef. N 8.20.

Das Produkt ist thermolabil und geht unter Verlust des Stickstoffs in das 3,3'.4,4'-Tetramethoxy-dibenzyl (Schmp. 110°) über, das H. Erdtman⁸⁾ auf anderem Wege erhielt. Durch alkohol. Natronlauge wird auch diese Verbindung in das entsprechende Hydrazon umgelagert wie folgt: 0.66 g Sbst. in 10 ccm Alkohol warm gelöst, wurden mit 0.16 ccm 12.5-n. NaOH versetzt, 15 Min. auf dem Wasserbad erwärmt, abgekühlt. 0.50 g Veratral-veratryl-hydrazin vom Schmp. 116° (Sintern bei 112°) wurden erhalten und spektroskopisch identifiziert.

Veratral-veratryl-hydrazin wurde nach Th. Curtius³⁾ 4) dargestellt. 8 g Veratrumaldazin wurden in 200 ccm Alkohol warm suspendiert und, mit 120 g Natriumamalgam (2.3-proz.) versetzt, 2 Stdn. auf dem Wasserbad gekocht. Es erfolgt fast völlige Lösung, die filtrierte und abgekühlt wurde. Dabei schieden sich reichlich farblose Krystalle des Hydrazons aus, die mit Alkohol und Methanol gründlich ausgewaschen wurden. Schmp. 115—116° nach Sintern bei 110°. Mischschmelzpunkt mit dem auch spektroskopisch untersuchten entsprechenden Azoderivat 105—109°. Die äußerst naheliegenden Schmelzpunkte der zwei isomeren Veratrylderivate sind um so auffallender als sie spektral verschieden sind. Es ist allerdings möglich, daß in diesem Falle, infolge leichten Übergangs ineinander, mesomere Formen vorliegen. Eine eingehendere Untersuchung dieser Frage ist aber an dieser Stelle nicht erforderlich.

0.1328 g Sbst. (Hydrazon): 9.8 ccm N (22°, 750 mm).

$C_{18}H_{22}O_4N_2$. Ber. N 8.39. Gef. N 8.40.

Hrn. Prof. Dr. J. Gróh sprechen wir für seine Unterstützung unseren wärmsten Dank aus.

⁸⁾ A. 505, 195 (1933).