

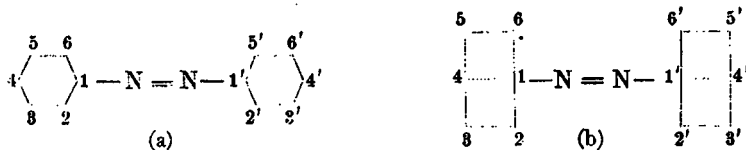
183. Cecil Reginald Crymble, Alfred Walter Stewart und Robert Wright: Studien über Absorptionsspektren.

II. Die Farbe des Azobenzols.

[Aus den Sir Donald Currie-Laboratorien, Queen's University, Belfast.]

(Eingegangen am 8. April 1910.)

In einer Arbeit über die Hydrazone der einfachen Aldehyde und Ketone¹⁾ haben Baly und Tuck eine Hypothese bezüglich des Ursprungs der Farbe des Azobenzols aufgestellt. Danach schwingen die Phenylgruppen des Azobenzols zwischen den zwei extremen Phasen, welche durch Formel (a) bzw. (b) dargestellt werden,

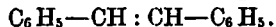
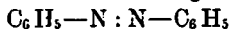


so daß in a die Kohlenstoffatome 1, 4, 1' und 4' ungesättigt sind und wir deshalb auf jeder Seite des ungesättigten Stickstoffatoms ein ungesättigtes Kohlenstoffatom haben: $\geq C-N=N-C \leq$ (die unge-

sättigten Affinitäten der Kohlenstoffatome sind durch punktierte Linien ausgedrückt). Unter diesen Umständen scheint Oszillation zwischen den ungesättigten Affinitäten stattzufinden, ein Vorgang, den man als Isorrhösis bezeichnen kann. Diese Oszillation der Affinitäten scheinen Baly und Tuck als Ursache anzusehen für das Auftreten des Absorptionsbandes im sichtbaren Spektrum des Azobenzols.

Mit einer anderen Arbeit auf diesem Gebiete beschäftigt, untersuchten wir das Absorptionsspektrum des Stilbens, und, da es für die Frage des Azobenzol-Spektrums von Interesse zu sein scheint, wollen wir hier darüber berichten. Das Spektrum des gesättigten Analogen, des Dibenzyls, haben wir gleichfalls untersucht. In der Figur (S. 1189) sind die Kurven der Absorptionsspektren dieser beiden Substanzen, sowie des Azobenzols abgebildet.

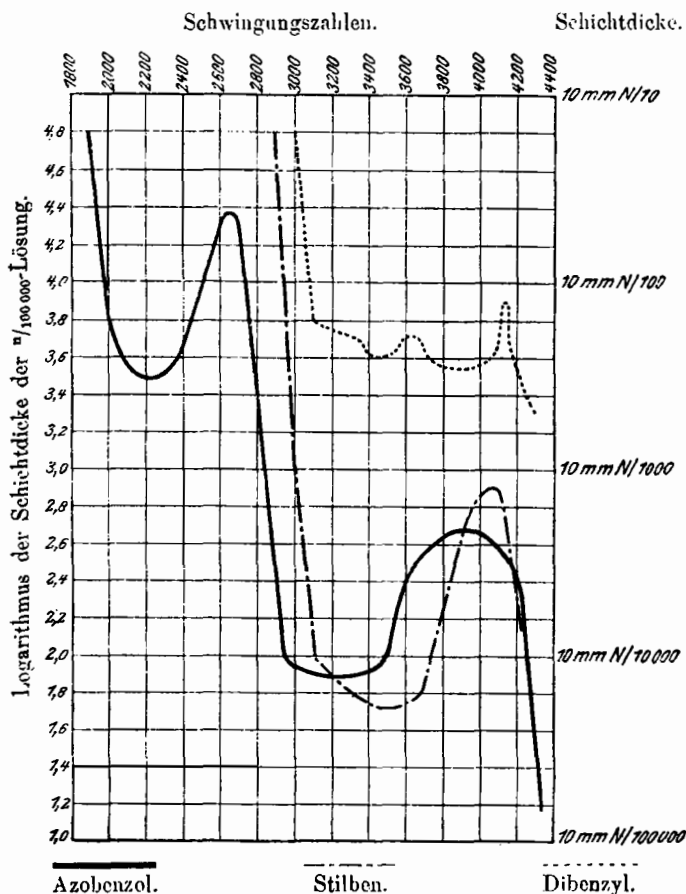
Ein Blick auf die Formeln von Stilben und Azobenzol zeigt die nahe strukturelle Analogie zwischen den beiden Verbindungen:



Der Unterschied im Molekulargewicht beträgt nur zwei Einheiten, und die Gruppen $-N:N-$ und $-CH:CH-$ sind beide ungesättigt. Es sind also alle von Baly und Tuck für das Azobenzol geforderten Bedingungen auch beim Stilben vorhanden. Letztere Verbindung ist

¹⁾ Trans. Chem. Soc. 89, 982 [1906].

jedoch farblos und hat deshalb überhaupt kein Band im sichtbaren Spektrum, das mit dem Absorptionsband des Azobenzols zu vergleichen wäre. Bezüglich des ultravioletten Gebietes lehrt eine Betrachtung der Kurven¹⁾, daß, bei derselben Verdünnung, im Stilbenspektrum kein Band enthalten ist, welches dem farbigen des Azobenzols entspricht. Das breite Band im ultravioletten Spektrum des Azobenzols hat im Stilbenspektrum ein Analoges; die Persistenz des letzteren ist größer als beim Azobenzol.



Mithin ist der Hauptunterschied zwischen den beiden Substanzen im sichtbaren Spektrum zu suchen. Da in beiden Fällen dieselben

¹⁾ Die von Baly-Tuck (Trans. Chem. Soc. 93, 1909 [1908]) gebrachte Kurve für das Absorptionsspektrum des Stilbens ist inkorrekt. Wahrscheinlich ist der Fehler durch ein Versehen beim Zeichnen der Kurve entstanden.

Bedingungen des ungesättigten Zustandes (soweit er auf intramolekulare Schwingungen zurückzuführen ist) vorhanden sein müssen, das Band hingegen nur in dem einen Falle auftritt, im anderen nicht, so ist es klar, daß die Existenz des Bandes nicht auf die vermuteten Bedingungen zurückgeführt werden kann. Die Baly-Tuck-Hypothese reicht also nicht aus, um die Farbe des Azobenzols zu erklären. Ein weiterer Punkt, der gegen sie spricht, ist die Tatsache, daß die an Kohlenstoff allein hängende Gruppe —N:N— für die Hervorbringung von Farbe genügt, wie aus dem Beispiel des Diazomethans zu er-

sehen ist: $\text{CH}_2 \begin{smallmatrix} \text{N} \\ \diagup \diagdown \\ \text{N} \end{smallmatrix}$. Dieser Körper ist ein gelbes Gas; sein Spektrum enthält deshalb ein Absorptionsband im sichtbaren Gebiet. Ein Blick auf die Formel lehrt jedoch, daß in diesem Falle kein Vorgang möglich ist, der dem analog wäre, was ursprünglich Isorrhopsis genannt wurde (Stewart und Baly, Trans. 89, 498 [1906]). Die Phenylgruppen, die Grundlage der Hypothese von Baly-Tuck, fehlen hier; die Anschauungen jener Forscher dürften daher kaum auf diesen Fall anwendbar sein. Zudem ist es nicht unwahrscheinlich, daß die Farbe aller Substanzen mit der chromophoren Gruppe —N:N— auf die gleiche Ursache zurückzuführen ist, wenn auch bei gewissen Gruppen von Substanzen ihre Wirkung vielleicht verschieden ist wegen des Einflusses anderer Faktoren, die mit der Körperklasse wechseln.

Soweit dynamische Verhältnisse in Frage kommen, ist es sicher, daß zwischen Azobenzol und Stilben eine entschiedene Ähnlichkeit vorhanden ist; prüft man jedoch den chemischen Charakter der beiden Körper, so zeigt sich ein ausgesprochener Unterschied. Beide Verbindungen können zwar zu gesättigten Analogen, Hydrazobenzol und Dibenzyl, reduziert werden, der Effekt der Reduktion ist aber in beiden Fällen total verschieden. Das sehr stabile Azobenzol geht über in das unbeständige Hydrazobenzol, welches leicht oxydabel ist und dazu neigt, unter intramolekularer Umlagerung in Benzidin überzugehen. Durch den gleichen Prozeß wird das halbstabile Stilben in das beständige, gesättigte Dibenzyl übergeführt. Mit anderen Worten, die Reduktion verstärkt in dem einen Falle den Zusammenhalt der beiden Kohlenstoffatome, im anderen schwächt sie die gegenseitige Bindekraft der Stickstoffatome. Dieser fundamentale Unterschied zwischen den Gruppen —N:N— und —CH:CH— , der ja doch mit dem ausgesprochenen Unterschied in den Spektren von Stilben und Azobenzol Hand in Hand geht, drängt dazu, den wahren Grund für das farbige Band im Azobenzol-Spektrum im chemischen Charakter der Azogruppe zu suchen. Zurzeit ist das uns zur Verfügung ste-

hende Material noch viel zu gering, um uns die — selbst versuchsweise — Aufstellung einer Hypothese zu gestatten. Wir wollen jedoch baldmöglich eine Reihe von Substanzen untersuchen, die zwei direkt aneinander gebundene Stickstoffatome enthalten, z. B. Azo-, Hydrazo-, Azoxyverbindungen, Hydrazine, Hydrazide, Azide, Diazoamidokörper und Diazine.

Bezüglich der Spektren von Dibenzyl und Stilben sei bemerkt, daß das Band im Spektrum der ungesättigten Substanz bei viel größerer Verdünnung auftritt und größere Persistenz hat als die Bänder im Dibenzyl-Spektrum. Dies stimmt in gewissem Grade mit den Resultaten überein, die der eine von uns früher ¹⁾ bei der Zimtsäure und Hydrozimtsäure beobachtet hatte. Stets hat die ungesättigte Substanz die größere absorbierende Kraft. Ferner scheint die Doppelbindung in der Seitenkette die Schwingungen des Benzolkerns zu beeinflussen, denn bei Hydrozimtsäure und Dibenzyl beobachtet man bis zu einem gewissen Grade, wenn auch etwas undeutlich, die Benzolbänder. In den Spektren von Zimtsäure und Stilben dagegen sind sämtliche Benzolbänder in ein einziges breites Absorptionsband aufgelöst.

Experimentelles. Azobenzol. Diese Substanz wurde aus Ligroin umkrystallisiert, bis der Schmp. 68° betrug. Hierauf wurde in alkoholischer Lösung photographiert.

Stilben. Dieser Körper wurde achtmal umkrystallisiert, erst aus Äther, dann aus Alkohol. Schmp. 124°.

Dibenzyl. Der Schmelzpunkt der aus Alkohol umkrystallisierten Substanz lag bei 51°.

184. Cecil Reginald Crymble, Alfred Walter Stewart und Robert Wright: Studien über Absorptionsspektren.

III. Die Spektren von Moto-isomeren.

(Vorläufige Mitteilung.)

[Aus dem Sir Donald Currie-Laboratorium, Queen's University, Belfast.]

(Eingegangen am 8. April 1910.)

In der Absicht, einen eventuellen Unterschied in den Spektren zweier Moto-isomeren festzustellen, haben wir eine Untersuchung dieser Substanzen begonnen. Wir geben in der vorliegenden Arbeit die Daten, welche bei einigen mit Nitrobenzol angestellten Versuchen erhalten wurden.

¹⁾ Trans. Chem. Soc. 91, 202 [1907].