

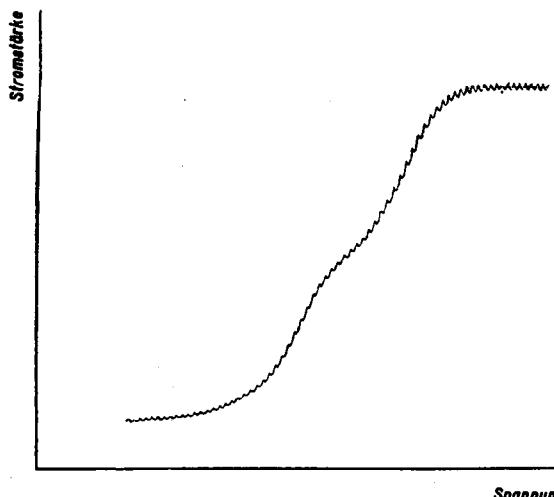
zwar ebenso wie bei dem aus der Dampfphase gebildeten Adsorbat etwas nach längeren Wellen verschoben. Ergebnisse bei anderen basischen Farbstoffen<sup>19)</sup>, z. B. auch bei dem von Paneth und Radu<sup>15)</sup> benutzten Methylenblau, weisen dabei darauf hin, daß der Farbstoff aus Lösungen der bei solchen Färbeversuchen üblichen Konzentrationen nicht als einfaches Molekül bzw. Ion aufgenommen, sondern in polymerer Form adsorbiert wird<sup>20)</sup>.

### 87. August Winkel und Heinz Siebert †: Die polarographische Untersuchung der *cis-trans*-Isomerie von Azoverbindungen.

[Aus d. Kaiser-Wilhelm-Institut für physikal. Chemie u. Elektrochemie, Berlin-Dahlem.]  
(Eingegangen am 15. März 1941.)

Bei der polarographischen Untersuchung von Azoverbindungen stellte es sich heraus, daß manche dieser Stoffe keine einheitliche Reduktionsstufe besitzen, sondern daß vor dem Beginn der eigentlichen Stufe noch eine zweite auftritt, deren Höhe im allgemeinen sehr gering ist; die Erscheinung wurde bei Azobenzol und Helianthin beobachtet. Am auffälligsten war jedoch das Verhalten der Azobenzoldisulfonsäure, die durch Reduktion von Nitrobenzol-

*m*-sulfonsäure mit Zink nach einer Vorschrift von Bauer<sup>1)</sup> dargestellt worden war. Bei dieser Verbindung sind die beiden auftretenden Stufen ungefähr gleich hoch.



Abbild. 1. Stromspannungskurve einer unbestrahlten Lösung von Azobenzoldisulfonsäure.

Das Auftreten von zwei Stufen an den Stromspannungskurven kann sehr verschiedene Ursachen haben. Bei der Reduktion aller bisher von uns untersuchten organischen Verbindungen treten in saurer und in neutraler Lösung zwei verschiedene Stufen auf. In saurer Lösung findet die Reduktion bei einer verhältnismäßig nied-

rigeren Spannung statt, in neutraler Lösung dagegen bei einem um 0.4—0.6 Volt höheren also negativeren Potential. In einem bestimmten  $p_{\text{H}}$ -Gebiet findet der Übergang von der „sauren“ zur „alkalischen“ Stufe in der Weise statt, daß die „saure“ Stufe kleiner wird, während gleichzeitig eine neue Stufe auftritt, deren Höhe in dem gleichen Maße zunimmt, wie die erste

<sup>20)</sup> Vergl. die umfangreichen Untersuchungen von Scheibe u. Mitarbb. an Isocyaninen u. a., Ztschr. angew. Chem. **42**, 631 [1939].

<sup>1)</sup> A. **229**, 357 [1885].

Stufe verschwindet. In diesem Intervall — es handelt sich um das pH-Gebiet von 2.5 bis 4.5 — sind also bei allen reduzierbaren organischen Verbindungen zwei Stufen vorhanden, deren Auftreten wahrscheinlich auf eine Verschiedenheit des Reduktionsmechanismus in saurer bzw. neutraler Lösung zurückgeführt werden kann. Diese Tatsache kann jedoch zur Erklärung der bei den Azoverbindungen auftretenden 2-fachen Stufe nicht herangezogen werden, denn dann müßte das Verhältnis der beiden Stufenhöhen stark pH-abhängig sein. Dies ist aber nicht der Fall, die beiden Stufen treten sowohl in saurer als auch in alkalischer Lösung auf. In dem erwähnten Übergangsgebiet sind sogar vier Stufen vorhanden.

Eine zweite Erklärungsmöglichkeit wäre die, daß die Reduktion zunächst zu einem verhältnismäßig beständigen Zwischenprodukt führt, das dann bei einem negativeren Potential weiter reduziert wird. Nun läßt sich aus der beobachteten Sättigungstromstärke bei den Azokörpern berechnen, daß je Molekül etwa zwei Wasserstoffatome aufgenommen werden, daß also die Reduktion zur Hydrazoverbindung führt. Das Auftreten eines Zwischenproduktes ist dabei unwahrscheinlich. Außerdem müßte in diesem Fall das Verhältnis der Stufenhöhen immer ein ganz bestimmtes, also in diesem Fall 1:1 sein. Das ist aber nur bei der Azobenzolsulfonsäure verwirklicht.

Als letzte Erklärung einer 2-fachen Stufe bleibt die, daß die verwendeten Azoverbindungen nicht einheitlich sind, sondern daß Gemische verschiedener Formen vorliegen. Die Untersuchungen von Hartley<sup>2)</sup> über die Stereoisomerie der Azoverbindungen legten den Gedanken nahe, daß es sich hier um Gemische von *cis*- und *trans*-Isomeren handeln könnte.

Hartley stellte fest, daß gewöhnliches Azobenzol, das praktisch ausschließlich in der stabilen *trans*-Form vorkommt, bei der Bestrahlung mit Sonnenlicht in Lösung teilweise in die energiereichere *cis*-Form umgelagert wird. Es gelang Hartley, die *cis*-Form auf Grund ihrer in polaren Lösungsmitteln etwa 10-fach größeren Löslichkeit abzutrennen. Der Schmelzpunkt der neuen Verbindung liegt bei 71.4°, der des gewöhnlichen Azobenzols bei 68.9°. Die *cis*-Verbindung unterscheidet sich von der *trans*-Form durch ihr größeres Absorptionsvermögen für blaues Licht. Auf Grund dieser Tatsache konnte Hartley den Anteil der *cis*-Verbindung in einem vorliegenden Gemisch colorimetrisch bestimmen. Im festen Zustand ist die *cis*-Form im Dunkeln haltbar, in Lösung findet jedoch ein allmäßlicher Übergang in die stabile



Abbildung 2. Stromspannungskurve einer 2 Std. bestrahlten Lösung von Azobenzoldisulfonsäure.

<sup>2)</sup> Nature [London] 140, 281 [1937]; Journ. chem. Soc. London 1938, 633.

Form statt. Diese Reaktion ist mononuklear; Hartley bestimmte die Halbwertszeiten für verschiedene Azoverbindungen. Sie sind stark vom Lösungsmittel abhängig und liegen zwischen 600 Std. für Azobenzol in Wasser und Bruchteilen von Minuten für Aminoderivate. Im geschmolzenen Zustand verläuft die Reaktion augenblicklich. Die folgende Tafel gibt einen Überblick

Tafel 1. Die *cis-trans*-Umwandlung des Azobenzols bei 25°.

Lösungsmittel	Halbwertszeit in Std.
Tetrachlorkohlenstoff .....	94
Benzol .....	119
Eisessig .....	186
Eisessig + 50 % Wasser .....	360
Aceton .....	198
Wasser .....	600
Wasser + 1-n. Natronlauge .....	860
Wasser + 0.26-n. Salzsäure .....	73
Wasser + 0.96-n. Salzsäure .....	16
Wasser + 4.16-n. Salzsäure .....	(etwa 0.7)

über die Umwandlungsreaktion in verschiedenen Lösungsmitteln bei 25° wieder; sie ist einer Arbeit von Hartley entnommen. Die beiden Isomeren unterscheiden sich ferner, wie Zechmeister<sup>3)</sup> berichtet, stark durch ihre Adsorbierbarkeit, so daß eine chromatographische Trennung leicht durchzuführen ist. Filtriert man eine bestrahlte Azobenzol-Lösung in Benzin oder Benzol durch eine Säule von Aluminiumoxyd und wäscht mit reinem Lösungsmittel nach, so bilden sich zwei gelbe Zonen, von denen die obere der *cis*, die untere der *trans*-Verbindung zuzuschreiben ist. Cook<sup>4)</sup> hat auf Grund der Verschiedenheit der Adsorbierbarkeit der *cis*- und *trans*-Verbindung ebenfalls die Trennung stereoisomerer Azoverbindungen durchgeführt. In neuester Zeit haben Freundlich und Heller<sup>5)</sup> zeigen können, daß die *cis*-Verbindung an hydrophilen Absorptionsmitteln stärker absorbiert wird, daß aber von der hydrophoben Absorptionskohle die *trans*-Verbindung bevorzugt aufgenommen wird.

Um nun zu prüfen, ob die beiden beobachteten Stufen an den Stromspannungskurven der Azoverbindungen auf die Stereoisomeren zurückzuführen sind, wurden Lösungen von Azobenzol-Derivaten bestrahlt und vor und nach der Bestrahlung polarographisch untersucht. Als Ausgangssubstanz für die Untersuchungen diente zunächst das Kaliumsalz der Azobenzoldisulfonsäure, von dem schon erwähnt wurde, daß die beiden auftretenden Stufen ungefähr gleich hoch sind.  $m/_{1000}$ -Lösungen dieser Verbindung in Wasser wurden eine bestimmte Zeit dem intensiven Licht einer Quarzlampe ausgesetzt. Als besonders günstig erwiesen sich die Wellenlängen an der Grenze des sichtbaren Spektrums, während das kurzwellige Ultraviolett zu störenden Nebenreaktionen Anlaß gab und deshalb bei späteren Messungen durch eine Glasplatte ausgeschaltet wurde. Bei der polarographischen Untersuchung der bestrahlten Lösungen zeigte sich, daß das Verhältnis der Stufenhöhen sich durch die Bestrahlung zugunsten der ersten Stufe verschob, bis schließlich bei genügend

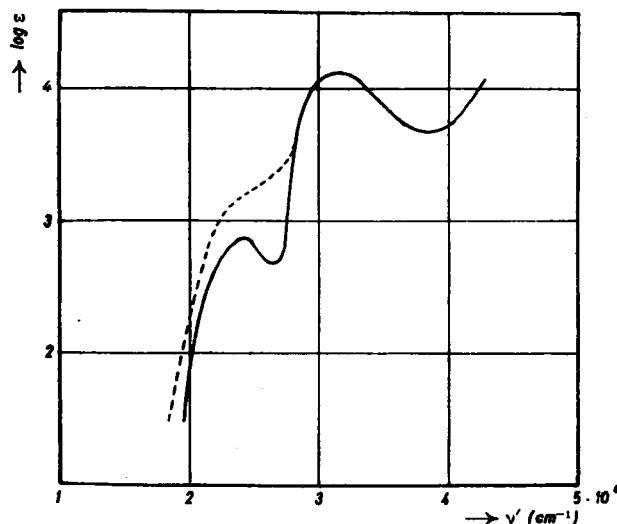
<sup>3)</sup> Zechmeister, Frehden u. Fischer, Naturwiss. **26**, 495 [1938].

<sup>4)</sup> Journ. chem. Soc. London **1938**, 876.

<sup>5)</sup> Journ. Amer. chem. Soc. **61**, 2228 [1939].

langer Bestrahlungsdauer die zweite Stufe vollkommen verschwand. In der ersten Abbildung ist die Stromspannungskurve einer unbestrahlten Lösung, in der zweiten die gleiche Lösung nach einer Bestrahlungsdauer von 2 Stdn. wiedergegeben.

Die Gesamthöhe des Sättigungsstromes ändert sich dabei nicht. Da nach Hartley anzunehmen ist, daß bei der Bestrahlung die Umwandlung in die *cis*-Form stattfindet, so darf man das Verschwinden der zweiten Stufe und die Erhöhung der ersten Stufe durch die Bestrahlung wohl als Bestätigung der Annahme ansehen, daß ein Gemisch der beiden Isomeren und von ungefähr dem gleichen Verhältnis vorliegt. Parallel mit diesem Verschwinden der zweiten Stufe geht eine Vertiefung der Farbe. Um genaueren Aufschluß über die Änderung der Lichtabsorption zu erhalten, wurde das Absorptionspektrum verschieden lange bestrahlter Lösungen untersucht. In Abbild. 3



Abbild. 3.

**Ausgezogene Kurve:** Lichtabsorption einer unbestrahlten Lösung von Azobenzoldisulfonsäure.

**Gestrichelte Kurve:** Lichtabsorption einer längere Zeit bestrahlten Lösung von Azobenzoldisulfonsäure.

ist die Absorptionskurve, und zwar der Logarithmus des Extinktionskoeffizienten gegen die Schwingungszahl, für die unbestrahlte Lösung in Wasser aufgetragen. Die Kurve unterscheidet sich nur wenig von der des Azobenzols, die Bandenmaxima liegen praktisch an denselben Stellen. Bei der Bestrahlung erhöht sich nur die erste Bande, während die zweite unverändert bleibt. Die erste (ausgezogene) Kurve ist einem Gemisch etwa gleicher Mengen von *cis*- und *trans*-Verbindung, die zweite (gestrichelte) Kurve ist der reinen *cis*-Verbindung zuzuschreiben.

Eine präparative Trennung der beiden Isomeren ist uns bis jetzt noch nicht gelungen. Es ist wegen des vorherrschenden Einflusses der beiden Sulfogruppen verständlich, daß kein genügend großer Unterschied in der Löslichkeit besteht. Eine chromatographische Trennung ist deshalb schwierig, weil als

einziges Lösungsmittel Wasser, allenfalls noch Methylalkohol in Frage kommt. Wir konnten bisher lediglich eine Anreicherung der *cis*-Verbindung um etwa 10% in den zuletzt durchlaufenden Anteilen des Filtrats feststellen. Die chromatographische Trennung des Diäthylesters gelang besser. Es konnte eine Anreicherung der *cis*-Verbindung von 25% in der zweiten Fraktion erreicht werden.

Im Gegensatz zu den von Hartley untersuchten Azobenzol-Derivaten geht im vorliegenden Fall die thermische Rückumwandlung der *cis*- in die *trans*-Verbindung mit unmeßbar kleiner Geschwindigkeit vor sich. Jedenfalls konnte an den bestrahlten und im Dunkeln aufbewahrten Lösungen nach etwa 2 Monaten weder eine Änderung der Lichtabsorption noch des Verhältnisses der Stufenhöhen festgestellt werden.

Als nächstes wurde untersucht, ob dieselben Verhältnisse auch bei Azobenzol auftreten. Gewöhnliches Azobenzol, in dem nach Hartley praktisch ausschließlich die *trans*-Form vorliegt, gibt eine polarographische Stufe bei -0.92 Volt, vor deren Beginn etwa bei 0.7 Volt eine kleine Unregelmäßigkeit auftritt, die durch kurzes Erhitzen der Substanz über ihren Schmelzpunkt beseitigt werden kann. Die von uns zunächst angestellten Versuche, durch direkte Bestrahlung von alkoholischen Azobenzol-Lösungen die Umwandlung herbeizuführen, scheiterten daran, daß hierbei starke Nebenreaktionen eintreten. Die charakteristische Azobenzolstufe verschwindet, dagegen tritt bei 0.3 Volt eine neue Stufe auf, die wahrscheinlich Peroxydverbindungen des Lösungsmittels zuzuordnen ist. Es wurde deshalb nach der von Hartley gegebenen Vorschrift eine größere Menge der *cis*-Verbindung rein dargestellt. Bei der polarographischen Untersuchung gab diese Verbindung eine einheitliche Stufe bei 0.68 Volt. Daraus ist zu schließen, daß auch die bei dem gewöhnlichen Azobenzol vor Beginn der eigentlichen Stufe auftretende Unregelmäßigkeit bei 0.7 Volt der *cis*-Verbindung zuzuschreiben ist. Nach mehrstündigem Stehenlassen der Lösung von *cis*-Azobenzol konnte man im Polarogramm die thermische Umwandlung in die *trans*-Form verfolgen, und es besteht die Möglichkeit, auf diese Weise die beiden Isomeren nebeneinander quantitativ zu bestimmen. Allerdings ist die Genauigkeit des Verfahrens wegen des verhältnismäßig kleinen Potentialunterschiedes nicht sehr groß, jedoch stellt sie eine Ergänzung zu der bisher einzigen Bestimmung auf colorimetrischem Weg dar. Das polarographische Verfahren hat den Vorteil, daß es nicht durch andere absorbierende Substanzen beeinflußt wird und ferner das Mengenverhältnis der Isomeren getrennt zu bestimmen gestattet, während nach dem colorimetrischen Verfahren dieses Verhältnis aus der Summe der Absorption beider Isomeren berechnet wird.

Die Lichtabsorption der beiden Isomeren unterscheidet sich sehr beträchtlich, die Abbild. 4 zeigt die Kurven für die reine *cis*- bzw. *trans*-Verbindung. Bei der Kurve für die *cis*-Form ist allerdings noch zu berücksichtigen, daß sich in den zwei Stunden, die die Messung etwa dauert, bereits kleine Mengen *trans*-Form gebildet haben könnten, was sich besonders bei dem oberen Teil der Kurve bemerkbar machen müßte. Die erste Bande ist bei der *cis*-Verbindung wesentlich höher als bei der *trans*-Verbindung. Umgekehrt ist das Verhältnis bei der zweiten Bande. Die Verhältnisse entsprechen wenigstens bei der ersten Bande ganz dem, was schon über die Azobenzolsulfonsäure gesagt wurde. Man kann also auch aus diesem analogen Verhalten schließen, daß es sich um *cis-trans*-Isomerie handelt.

Da anzunehmen ist, daß die Reduktion sowohl der *cis*- als auch der *trans*-Verbindung zu demselben Produkt, nämlich zur Hydrazo- bzw. Benzidinverbindung, führt, muß die Differenz der Reduktionspotentiale der Energiedifferenz der beiden Isomeren entsprechen. Die Potentialdifferenz beträgt

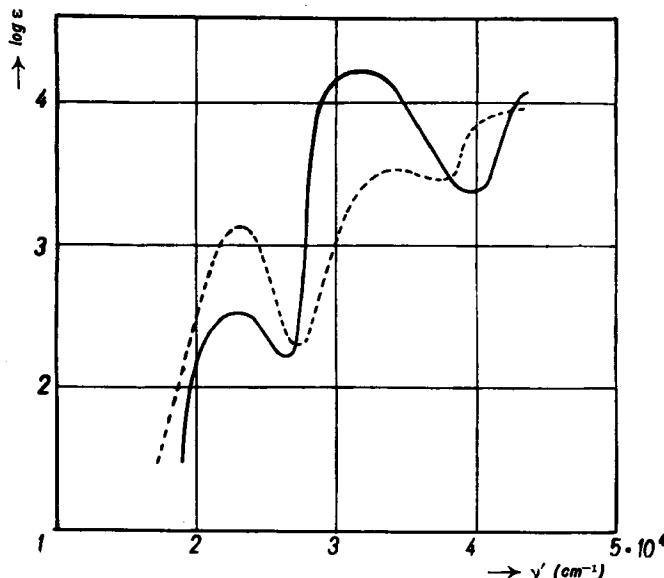


Abbildung 4.

Ausgezogene Kurve: Lichtabsorption des *trans*-Azobenzols in Äthylalkohol.  
Gestrichelte Kurve: Lichtabsorption des *cis*-Azobenzols in Äthylalkohol.

0.235 Volt; das entspricht der Umwandlungsenergie von 10.8 Calorien je Mol. Hartley gibt auf Grund einer direkten calorimetrischen Bestimmung, und zwar aus der Differenz der Schmelzwärme der beiden Stereoisomeren, die Umwandlungswärme mit ungefähr 12 Calorien je Mol. an. Die Übereinstimmung ist als recht gut zu bezeichnen.

Das polarographische Verfahren leistet bei der Untersuchung von stereoisomeren Azoverbindungen drei Dienste.

- 1) Das Vorhandensein von stereoisomeren Azoverbindungen kann sofort und schnell erkannt werden.
- 2) Das Verhältnis der Isomeren ist quantitativ zu bestimmen.
- 3) Die Umwandlungsenergie ist auf einfache Weise mit genügender Genauigkeit zu ermitteln.

Es ist anzunehmen, daß ähnliche günstige Verhältnisse bei der Anwendung des Verfahrens auf stereoisomere Verbindungen anderer Art sich ergeben; wir haben daher Untersuchungen begonnen, die sich auf CC, CN und andere Doppel- und Dreifachbindungen beziehen.

Dem Direktor des Kaiser Wilhelm-Instituts für physikalische Chemie und Elektrochemie, Hrn. Prof. Dr. P. A. Thiessen, sind wir für sein förderndes Interesse und der Justus Liebig-Gesellschaft für die Gewährung eines Stipendiums zu großem Dank verpflichtet.