

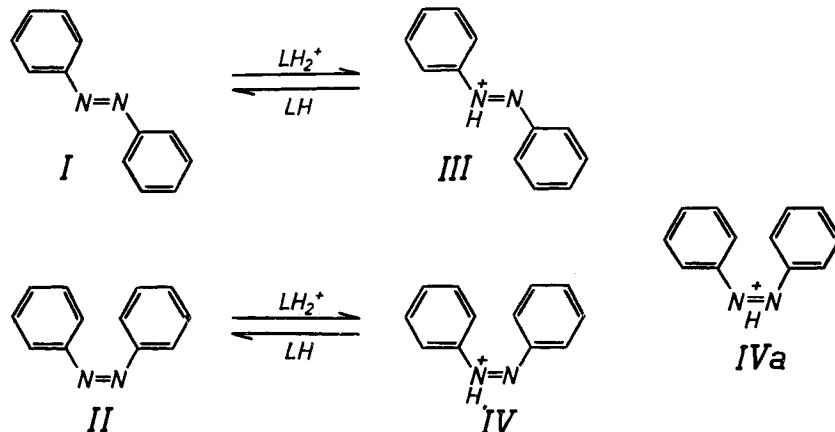
231. Elektronenstruktur und physikalisch-chemische Eigenschaften von Azo-Verbindungen

Teil VIII¹⁾: Die konjugaten Säuren des *trans*- und des *cis*-Azobenzols
 von F. GERSON²⁾, E. HEILBRONNER²⁾, A. VAN VEEN³⁾ und B. M. WEPSTER³⁾

(29. VIII. 60)

Trans-Azobenzol (I), eine schwache Base, geht in Medien genügend hoher Protonenaktivität in ihre konjugate Säure über, die üblicherweise als III formuliert wird, während analog die konjugate Säure des *cis*-Azobenzols (II) als IV zu formulieren wäre.

In einer Reihe von Veröffentlichungen der letzten Jahre wurde nun von JAFFÉ, GARDNER & SI-JUNG YEH⁴⁾ für die konjugate Säure des *trans*-Azobenzols (I) die Struktur IVa vorgeschlagen, in welcher das Proton gleichzeitig an die einsamen Elektronenpaare beider Stickstoffatome der Azogruppe gebunden ist und sich die Phenylreste in *cis*-Konfiguration befinden. Dabei soll das Proton in der Ebene der



drei koplanaren Bindungen C—N=N—C liegen und über die symmetrische Linear-kombination $\varphi_s = (1/\sqrt{2}) (n_1 + n_2)$ der beiden Stickstoff-AO's n_1 und n_2 an die Molekel gebunden sein. Da uns die Annahme einer solchen Struktur (IVa) für die konjugate Säure von I sowohl wenig wahrscheinlich als auch nicht notwendigerweise von den experimentellen Daten gefordert schien, hielten wir es für angebracht, sie einer experimentellen Prüfung zu unterwerfen. Unsere Versuche beweisen die Existenz

¹⁾ Teil VII: F. GERSON, J. SCHULZE & E. HEILBRONNER, *Helv.* **43**, 517 (1960).

²⁾ Organisch-chemisches Laboratorium der Eidgenössischen Technischen Hochschule, Zürich.

³⁾ Laboratorium voor Organische Chemie, Technische Hogeschool, Delft, Nederland.

⁴⁾ H. H. JAFFÉ & R. W. GARDNER, *J. Amer. chem. Soc.* **80**, 319 (1958); SI-JUNG YEH & H. H. JAFFÉ, *ibid.* **81**, 3279, 3283 (1959); H. H. JAFFÉ, SI-JUNG YEH & R. W. GARDNER, *J. molecular Spectroscopy* **2**, 120 (1958).

zweier konjugater Säuren, einerseits die des *trans*-Azobenzols und anderseits die des *cis*-Azobenzols, ohne dass dabei aber Aussagen über die Art der Bindung des Protons an die Azogruppe gemacht werden können.

Die Untersuchungen, die in den beiden Laboratorien^{2,3)} unabhängig ausgeführt wurden, decken sich bis auf einige experimentelle Details völlig, so dass die Ergebnisse an dieser Stelle gemeinsam veröffentlicht werden sollen.

Aus der Struktur IVa der konjugaten Säure des *trans*-Azobenzols (I), wie sie von JAFFÉ vorgeschlagen worden ist, müsste gefolgert werden, dass in einem genügend

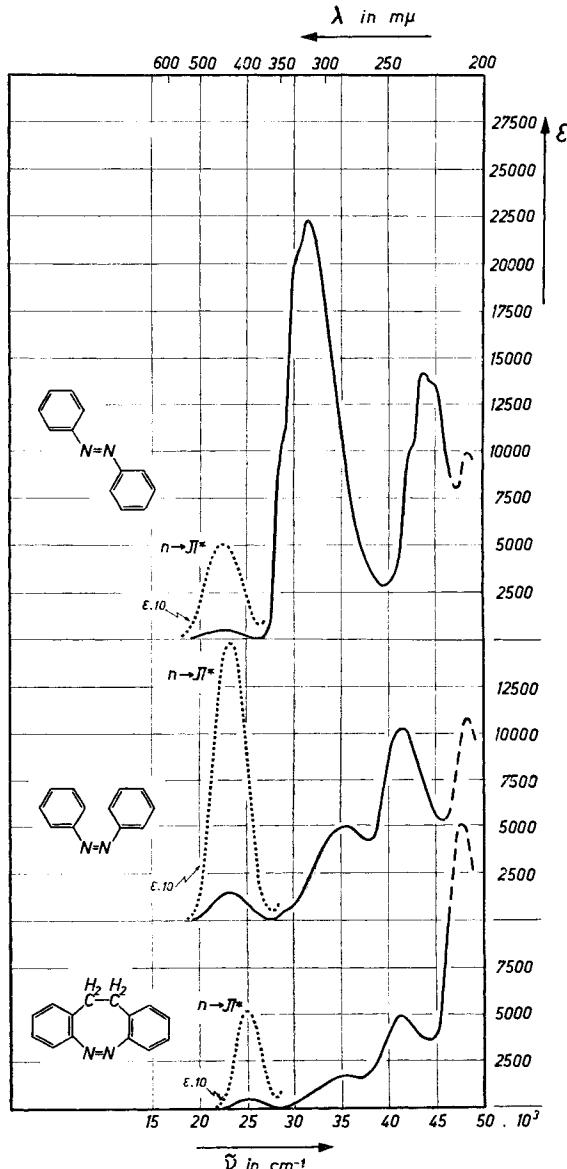


Fig. 1a. Absorptionsspektren des *trans*- und des *cis*-Azobenzols sowie des 2,2'-Azobibenzols. Lösungsmittel: Feinsprit.

sauren Medium sowohl aus *trans*-Azobenzol (I) als auch aus *cis*-Azobenzol (II) nur diese konjugate Säure IVa entsteht.

Dass dies nicht der Fall sein kann, zeigen die nachstehenden experimentellen Befunde.

1) Die stark perchlorsauren alkoholischen Lösungen von I und II, in denen diese Verbindungen durch Protonisierung in ihre konjugaten Säuren III und IV übergehen, weisen grosse Unterschiede in ihren Absorptionsspektren auf, wie aus

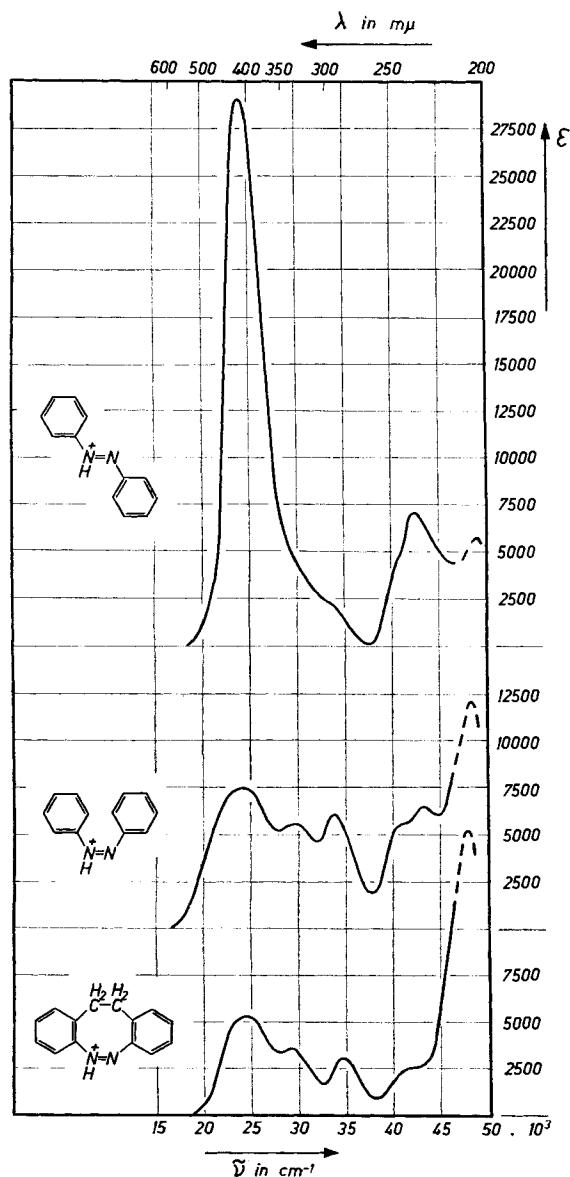


Fig. 1b. Absorptionsspektren der konjugaten Säuren des *trans*- und des *cis*-Azobenzols sowie des 2,2'-Azobibenzyls. Lösungsmittel: Feinsprit/70-proz. Perchlorsäure (Vol.-Verh. 1:4).

Fig. 1b ersichtlich ist. Bereits für das Auge sind beide Lösungen deutlich verschieden: Konzentrierte perchlorsaure Lösungen von I sind tiefgelb, jene von II rot.

In einer solchen stark sauren Lösung des *cis*-Azobenzols (II), in der es zunächst ausschliesslich als konjugate Säure IV vorliegt, isomerisiert sich IV zur konjugaten Säure III des *trans*-Azobenzols. Die Isomerisierung, die im Licht schnell, im Dunkeln langsam vor sich geht, kann leicht anhand des Absorptionsspektrums der Lösung verfolgt werden. Dieses konvergiert nämlich, ausgehend vom Spektrum der Säure IV, zu jenem der Säure III. Im Gegensatz dazu sind saure Lösungen des *trans*-Azobenzols (I) völlig stabil, wenn sie im Dunkeln aufbewahrt werden (vgl. exper. Teil).

2) Lässt man eine stark perchlorsaure Lösung von *cis*-Azobenzol (II) fünf Min. im Dunkeln stehen, so wird nach entsprechender Verdünnung mit Wasser *cis*-Azobenzol isoliert, das nur 3% *trans*-Azobenzol enthält⁵⁾. Hingegen liefert die gleiche Aufarbeitung inner 142 Tage alten sauren Lösung von *cis*-Azobenzol praktisch reines *trans*-Azobenzol (I). Der analoge Versuch mit einer perchlorsauren Lösung von *trans*-Azobenzol ergibt bei der Isolierung ausschliesslich *trans*-Azobenzol, unabhängig davon, ob die Lösung kurz nach ihrer Bereitung oder nach längerem Stehen im Dunkeln aufgearbeitet worden ist.

3) Aus einer alkoholischen Lösung von *trans*-Azobenzol (I) scheiden sich bei Zugabe von 70-proz. Perchlorsäure gelbe Kristalle eines Perchlorates aus⁶⁾, welche sich durch Sublimation reinigen lassen und in Alkohol/Perchlorsäure-Lösung daselbe Spektrum aufweisen wie *trans*-Azobenzol (I) im gleichen Lösungsmittel. Ausgehend von *cis*-Azobenzol (II) in Alkohol kann man durch Zugabe von 70-proz. Perchlorsäure ein anderes, orangefarbenes Perchlorat erhalten, dessen Absorptionskurve, aufgenommen in Alkohol/Perchlorsäure, sich völlig mit jener deckt, die man durch Auflösen von II im gleichen Medium erhält⁷⁾. Dieses Perchlorat ist unstabil und wandelt sich, auch wenn im Dunkeln aufbewahrt, langsam in das Perchlorat des *trans*-Azobenzols um. Bei der Sublimation liefert es reines *trans*-Azoniumbenzol-perchlorat.

4) Die Acidität der beiden Säuren III und IV ist verschieden. Nach dem von JAFFÉ, GARDNER & SI-JUNG YEH⁴⁾⁸⁾ angegebenen Verfahren ergeben sich in einem 20% Äthanol enthaltenden Äthanol/Wasser/Schwefelsäure-Gemisch folgende, auf eine HAMMETT'sche H_0 -Skala bezogene Werte: pK_a (III) = -2,95; pK_a (IV) = -2,25.

Aus den genannten experimentellen Ergebnissen muss der Schluss gezogen werden, dass es sich bei den beiden konjugaten Säuren (III und IV) des *trans*- und des *cis*-Azobenzols um verschiedene Teilchen handelt, in denen die *trans*- bzw. *cis*-Konfiguration der Basen erhalten bleibt. Dabei ist unter den herrschenden Bedingungen die *trans*-Konfiguration III der konjugaten Säure die stabilere. Diese Tatsachen widersprechen der von JAFFÉ, GARDNER & SI-JUNG YEH⁴⁾ vertretenen

⁵⁾ Der Anteil von 3% *trans*-Azobenzol ist wahrscheinlich auf die während der Aufarbeitung erfolgte Isomerisierung zurückzuführen.

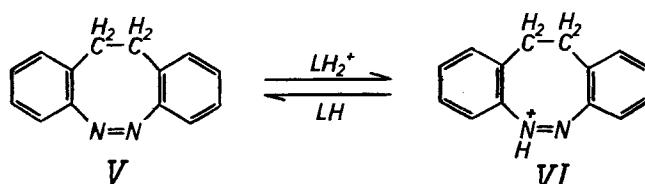
⁶⁾ SI-JUNG YEH & H. H. JAFFÉ, J. org. Chemistry 24, 717 (1959).

⁷⁾ Lösungen des Perchlorates aus II in Eisessig weisen bei sofortiger Aufnahme das Spektrum der freien Base II auf. Aus IV wird demzufolge das *cis*-Azobenzol regeneriert, was das Ergebnis der Isolierungsversuche bestätigt.

⁸⁾ SI-JUNG YEH & H. H. JAFFÉ, J. Amer. chem. Soc. 81, 3274 (1959).

Ansicht, dass die konjugate Säure des *trans*-Azobenzols die *cis*-Konfiguration besitzen soll, da ja, wie bereits erwähnt, in einem solchen Falle die Protonisierung sowohl des *cis*- als auch des *trans*-Azobenzols zur gleichen konjugaten Säure führen müsste. Damit ergibt sich aber, dass die von den genannten Autoren⁴⁾ zu dieser Ansicht führenden Argumente nicht zwingend sind. Auch die auf Grund der Struktur IVa vorgenommene Deutung des Spektrums der konjugaten Säure des *trans*-Azobenzols (I) (und somit auch des Spektrums von I selber) muss revidiert werden. Auf beide Punkte soll in späteren Arbeiten zurückgekommen werden.

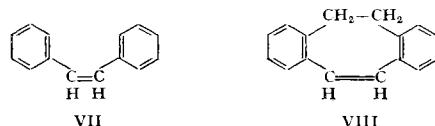
5) Als Ergänzung der obigen Erwägungen können noch die Absorptionsspektren des 2,2'-Azodibenzyls (V) und seiner konjugaten Säure VI angeführt werden, welche eine weitere Stütze der Annahme der *cis*-Konfiguration für die konjugate Säure des *cis*-Azobenzols liefern.



Da die im Achtring eingebaute Azo-Bindung des Azodibenzyls (V) notwendigerweise die *cis*-Konfiguration besitzt, ist das π -Elektronensystem von V jenem des *cis*-Azobenzols (II) sehr ähnlich. Man darf also V als ein überbrücktes und nicht isomerisierbares *cis*-Azobenzol auffassen, wobei der Hauptunterschied zwischen den π -Elektronensystemen dieser beiden *cis*-Azo-Verbindungen darin liegt, dass, wie die Modell-Betrachtung zeigt, die Koplanarität in V stärker eingeschränkt ist als in II. Bereits für das *cis*-Azobenzol (II) ist die Konjugation reduziert, da, wie durch die RÖNTGEN-Analyse bestätigt wurde⁹⁾, die Molekel von II nicht planar ist, sondern die Ebenen der Phenylreste mit der Ebene der drei koplanaren Bindungen C–N=N–C Winkel von 56° bilden. Im Falle des 2,2'-Azodibenzyls (V) betragen die entsprechenden Winkel ca. 80° (vgl. Fig. 2), so dass die Absorptionsintensität, welche theoretisch in hoher Näherung dem Quadrat des Cosinus dieser Verdrillungswinkel proportional wäre, in V relativ zu II stark erniedrigt sein sollte. Tatsächlich weisen die $\pi \rightarrow \pi^*$ Übergänge (ca. 280 und 250 m μ) des 2,2'-Azodibenzyls (V) tiefere Extinktionen als jene des *cis*-Azobenzols (II) auf. Die Absorptionskurven der beiden *cis*-Azo-Verbindungen V und II sind jedoch auffallend ähnlich¹⁰⁾ (vgl. Fig. 1a).

⁹⁾ G. C. HAMPSON & J. M. ROBERTSON, J. chem. Soc. 1941, 409.

¹⁰⁾ Zwischen den Absorptionsspektren des *cis*-Stilbens (VII) (A. SMAKULA & A. WASSERMANN, Z. physik. Chem. A 155, 353 (1931)) und des 1,2,5,6-Dibenz-cycloocta-1,3,5-triens (VIII) (A. C. COPE & R. D. SMITH, J. Amer. chem. Soc. 77, 4596 (1955)) besteht ein ähnlicher Zusammenhang. (An dieser Stelle möchten wir Prof. COPE für die Erlaubnis, seine unveröffentlichten Absorptionsspektren zu zitieren, bestens danken.)



Eine analoge Übereinstimmung im Typus ihrer Absorptionskurven zeigen nun auch die konjugaten Säuren VI und IV des Azodibenzyls und *cis*-Azobenzols (vgl. Fig. 1b). Abgesehen von den Intensitätsunterschieden, die schon beim Vergleich der Absorptionskurven der Basen V und II beobachtet wurden, gleichen sich die Spektren von VI und IV weitgehend. Da die *cis*-Konfiguration von V und II sowie von VI als konjugate Säure von V gesichert ist, muss die völlige Übereinstimmung im Typus

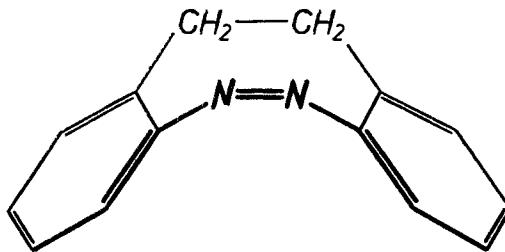


Fig. 2. Struktur des 2,2'-Azodibenzyls (schematisch).

der Absorptionskurven zur Aussage führen, dass die unstabilere Säure IV des *cis*-Azobenzols (II) die *cis*-Konfiguration aufweist. Somit kommt für die stabilere konjugate Säure III des *trans*-Azobenzols (I), die zu IV isomer ist, einzig die *trans*-Konfiguration in Frage.

Dieses Resultat ist auch aus einem anderen Grunde das einzig plausible. Die Protonisierung einer Stickstoffbase stellt nämlich eine sehr rasche Reaktion mit Halbwertszeiten in der Größenordnung von 10^{-6} s dar¹¹⁾, während die Umwandlung der *cis*-Säure IV in die *trans*-Säure III des Azobenzols – je nach der Acidität des Mediums und den Lichtverhältnissen – mehrere Stunden bis einige Wochen dauert¹²⁾. *Danach sollte also die sich aus trans-Azobenzol bildende konjugate Säure III die trans-Konfiguration aufweisen, die aus cis-Azobenzol entstehende (IV) hingegen die cis-Konfiguration.*

Abschliessend sei nochmals betont, dass die vorliegende Arbeit keine Entscheidung über die Art bietet, in der das Proton an die Azogruppe gebunden ist. Die in dieser Arbeit verwendeten Formeln III, IV und VI für die konjugaten Säuren der Azo-Verbindungen I, II und V zeigen das Proton als an das einsame Elektronenpaar eines der beiden äquivalenten Stickstoffatome gebunden. Die Formeln sollen aber lediglich andeuten, dass die Azogruppe protoniert wird. Hingegen erlauben die bis jetzt vorliegenden experimentellen Daten keine eindeutige Entscheidung über die Art dieser Bindung. Neben der in den Formeln III, IV und VI zum Ausdruck gebrachten Bildungsweise kommt für die konjugate Säure des *cis*-Azobenzols (II) die von JAFFÉ und Mitarbeitern vorgeschlagene Struktur IVa in Frage. (Für die konjugate Säure der *cis*-Azo-Verbindung V könnte auch eine analoge Struktur formuliert werden.) Schliesslich besteht nach einem Vorschlag von CILENTO¹³⁾ prinzipiell die Möglichkeit einer Bindung des Protons an die Azogruppe im Sinne eines π -Komplexes.

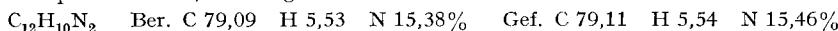
¹¹⁾ Vgl. folgende Arbeiten über die Geschwindigkeiten der Protonisierung von Ammoniak und Aminen in saurer wässriger Lösung: M. EIGEN & J. SCHOEN, Z. physik. Chem. N. F. 3, 126 (1955), sowie E. GRUNWALD, A. LOEWENSTEIN & S. MEIBOOM, J. chem. Physics 27, 630 (1957).

¹²⁾ In einer Reihe von eigenen Versuchen beobachtet. Vgl. auch: D. SCHULTE-FROHLINDE, Liebigs Ann. Chem. 612, 131 (1958).

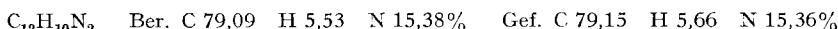
¹³⁾ G. CILENTO, J. org. Chemistry 24, 2015 (1959).

Experimenteller Teil

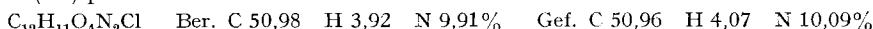
1. Darstellung der Verbindungen.¹⁴⁾¹⁶⁾ – *Trans-Azobenzol (I)*. Das gereinigte Handelsprodukt, welches neben *trans*-Azobenzol kleine Anteile des *cis*-Isomeren enthielt, wurde an einer Aluminiumoxyd-Säule (Aktivität II nach BROCKMANN) in Pentan¹⁵⁾ chromatographiert. Das reine *trans*-Azobenzol konnte als erste Fraktion mit Pentan eluiert werden (ca. 50 ml Pentan pro 1 g *trans*-Azobenzol). *Trans*-Azobenzol (I) vom Smp. 68° wurde zur Analyse 48 Std. bei Zimmertemperatur und 0,01 Torr getrocknet.



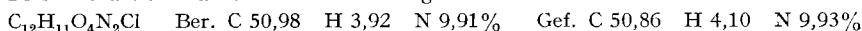
*Cis-Azobenzol (II)*¹⁶⁾. Durch mehrstündige Belichtung einer eisgekühlten ca. 5-proz. Pentan¹⁵⁾-Lösung des gereinigten Azobenzols mittels einer starken Quecksilberlampe wurde das *cis*-Azobenzol angereichert. Die Trennung der beiden Isomeren erfolgte durch Chromatographie unter den gleichen Bedingungen wie bei der Isolierung des reinen *trans*-Azobenzols (siehe oben). Nachdem das *trans*-Isomere aus der Aluminiumoxyd-Säule möglichst rasch entfernt worden war, liess sich der in der oberen Säulenhälfte verbliebene orangefarbene Ring von *cis*-Azobenzol mit Pentan/Methanol-Gemisch (Vol.-Verh. 19:1) eluieren. Das durch rasches Eindampfen im Vakuum gewonnene reine *cis*-Azobenzol (II) vom Smp. 71° wurde zur Analyse 48 Std. bei Zimmertemperatur und 0,01 Torr getrocknet. Ausbeute an *cis*-Isomeren: ca. 15% der zur Belichtung angesetzten Menge Azobenzol.



*Trans-Azoniumbenzol (III)-perchlorat*⁶⁾. Eine Lösung von 1 g *trans*-Azobenzol (I) in 20 ml Feinsprit wurde mit 50 ml 70-proz. Perchlorsäure unter Kühlung versetzt. Die orangefarbene Lösung färbte sich tiefgelb, und es begannen sich sofort glänzende gelbe Nadeln des Perchlorats auszuscheiden. Nach 15 Min. wurden die Kristalle abgesaugt und auf Ton getrocknet. Sie zeigten in Feinsprit/Perchlorsäure-Lösung das Spektrum der konjugaten Säure III des *trans*-Azobenzols und schmolzen bei 206–209°. Eine Sublimation bei 120° und 0,01 Torr ergab 0,92 g Reinprodukt vom Smp. 213° (scharf), das ebenfalls durch sein Absorptionspektrum als reines *trans*-Azoniumbenzol (III)-perchlorat identifiziert wurde.

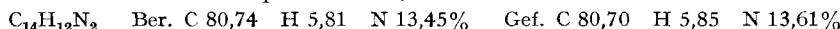


Cis-Azoniumbenzol (IV)-perchlorat. Zu einer Lösung von 0,5 g *cis*-Azobenzol (II) in 6 ml Feinsprit wurden unter Kühlung (–20°) und bei rotem Licht 15 ml 70-proz. Perchlorsäure zugefügt. In der rot gefärbten Mischung, die man bei –80° und im Dunkeln stehen liess, trat erst nach ca. 30 Min. eine Trübung auf, die sich nach einer Std. zu einem Niederschlag verdichtete. Dieser wurde abgesaugt und sorgfältig auf einer Tonplatte getrocknet. Die feinen orangefarbenen Kristallchen (0,39 g), die im Bereich 180–200° schmolzen, wiesen in Feinsprit/Perchlorsäure-Lösung das Spektrum der konjugaten Säure IV des *cis*-Azobenzols auf. Zur Analyse wurden 0,10 g bei 120° und 0,01 Torr sublimiert (siehe unten), der Rest hingegen bei Zimmertemperatur und bei 0,01 Torr im Dunkeln während mehreren Std. getrocknet.



Das Sublimationsprodukt von *cis*-Azoniumbenzol (IV)-perchlorat erwies sich durch sein Spektrum, das die Absorptionskurve der konjugaten Säure III des *trans*-Azobenzols darstellte, sowie durch seinen Smp. (213°) und den Misch-Smp. als identisch mit *trans*-Azoniumbenzol (III)-perchlorat. Die nicht sublimierten Kristalle verfärbten sich allmählich, trotz Luft- und Lichtauschluss, wobei bereits die Farbänderung von Orange nach Gelb sowie das in Feinsprit/Perchlorsäure-Lösung aufgenommene Spektrum die fortschreitende *cis* → *trans*-Isomerisierung anzeigen.

2,2'-Azodibenzyl (V). Das Azodibenzyl wurde in enger Anlehnung an DUVAL¹⁷⁾ dargestellt. Die hellgelben Nadeln des Reinproduktes vom Smp. 112° (aus Petroläther) trocknete man zur Analyse 48 Std. bei Zimmertemperatur und 0,01 Torr.



¹⁴⁾ Alle Smp. sind korrigiert. Die Analysen wurden im mikroanalytischen Laboratorium des organisch-chemischen Instituts der ETH (Leitung W. MANSER) durchgeführt.

¹⁵⁾ Das Pentan wurde dreimal mit konz. Schwefelsäure ausgeschüttelt, dann einige Std. mit Kaliumpermanganat-Lösung gerührt und schliesslich nach sorgfältigem Waschen und Trocknen über Natrium destilliert.

¹⁶⁾ A. H. COOK, J. chem. Soc. 1938, 876.

2. Isolierung von *cis*- u. *trans*-Azobenzol aus perchlorsaurer Lösung. — a) Die Lösung von 25 mg *cis*-Azobenzol (Smp. 71°) in 0,5 ml Äthanol und 40 ml 60-proz. Perchlorsäure wurde nach 5 Min. Stehen im Dunkeln bei 25° mit 200 ml eiskalten Wassers schnell verdünnt. Die Extraktion mit 125 ml tiefstiedendem Petroläther (gereinigt durch Ausschütteln mit konz. Schwefelsäure) und das Eindampfen des Auszugs unter Vakuum, im Stickstoffstrom und bei Lichtausschluss ergaben 24 mg Produkt vom Smp. 66–70°, das nach dem Misch-Smp. *cis*-Azobenzol darstellte. Der Anteil am *trans*-Isomeren betrug nach dem Infrarot-Spektrum in Tetrachlorkohlenstoff (8,2 μ) ca. 3%⁵.

b) Das unter gleichen Bedingungen, aber nach 4stdg. Stehen isolierte Produkt enthielt ca. 30% *trans*-Azobenzol, ebenfalls nach IR.-Spektrum.

c) Nach 142 Tagen konnten aus der perchlorsauren Lösung von 50 mg *cis*-Azobenzol auf gleiche Weise wie in den Versuchen a) und b) 39 mg Produkt zurückgewonnen werden. Dieses erwies sich als reines *trans*-Azobenzol vom Smp. 68°.

d) Ein analog durchgeführter Versuch mit 25 mg *trans*-Azobenzol (Smp. 68°) ergab nach 24 Stunden Stehen 23,5 mg *trans*-Verbund (Smp. 66–68° ohne chromatographische Reinigung).

3. Absorptionsspektren. — In der Fig. 1a sind die Absorptionskurven des *trans*- und des *cis*-Azobenzols (I und II) sowie des 2,2'-Azodibenzyls (V), gelöst in Feinsprit, aufgetragen, während die Spektren ihrer konjugaten Säuren (III, IV und VI), gelöst in Feinsprit/70-proz. Perchlorsäure (Vol.-Verh. 1:4), in der Fig. 1b dargestellt sind. Die charakteristischen Daten (λ_{max} und ϵ_{max}) für Lösungen in Cyclohexan, Feinsprit und Feinsprit/70-proz. Perchlorsäure finden sich in den Tab. 1 und 2 angegeben¹⁸⁾¹⁹⁾. Sämtliche Absorptionsspektren wurden mittels eines selbstregistrierenden ZEISS-Spektrophotometers (Modell RPQ 20 AV) aufgenommen²⁰⁾. Als Lösungsmittel kamen optisch reines Cyclohexan der Firma BRITISH DRUG HOUSES LTD.

Tabelle 1. Bandenmaxima der Verbindungen I, II und V (λ_{max} in $\text{m}\mu$)¹⁸⁾¹⁹⁾

a) Lösungsmittel: Cyclohexan							$n \rightarrow \pi^*$		
<i>trans</i> -Azobenzol (I)	λ_{max}	(206)	225	229	235	316	329	346	444
	ϵ_{max}	(9500)	14400	14900	10300	22900	20200	9600	450
<i>cis</i> -Azobenzol (II)	λ_{max}	(209)			247	279	347	439	
	ϵ_{max}	(10200)			11900	4740	400	1260	
Azodibenzyl (V)	λ_{max}	(211)			247	281		405	
	ϵ_{max}	(16300)			5480	1690		490	
b) Lösungsmittel: Feinsprit							$n \rightarrow \pi^*$		
<i>trans</i> -Azobenzol (I)	λ_{max}	(206)	224	229	235	316	331	348	440
	ϵ_{max}	(9900)	13800	14200	10100	22300	19900	9400	500
<i>cis</i> -Azobenzol (II)	λ_{max}	(208)			243	281	348	433	
	ϵ_{max}	(10800)			10300	4990	400	1480	
Azodibenzyl (V)	λ_{max}	(211)			243	283		401	
	ϵ_{max}	(15200)			4970	1730		530	

¹⁷⁾ H. DUVAL, Bull. Soc. chim. France [4] 7, 727 (1910); C. r. hebd. Séances Acad. Sci. 149, 401 (1909).

¹⁸⁾ Der mittlere Messfehler in den angegebenen λ_{max} -Werten beträgt: im Gebiet 215–300 $\text{m}\mu$ \pm 0,5 $\text{m}\mu$; 300–400 $\text{m}\mu$ \pm 1,0 $\text{m}\mu$; 400–500 $\text{m}\mu$ \pm 2,0 $\text{m}\mu$. Die Standard-Abweichung der ϵ_{max} -Werte konnte durch wiederholte Messungen auf \pm 2% des Absolutwertes herabgesetzt werden.

¹⁹⁾ Für die Maxima unterhalb 215 $\text{m}\mu$ (eingeklammerte Werte der Tab. 1 und 2, unterbrochene Linien der Fig. 1a und 1b) ist lediglich die Existenz gesichert; die gemessenen Werte können mit beträchtlichen Fehlern behaftet sein.

²⁰⁾ Lösungen der Verbindungen I, II, V in Isooctan und der konjugaten Säuren III, IV und VI in Äthanol/wässriger Schwefelsäure, mittels eines BECKMAN-Spektrophotometers (Modell DK oder DK 2) aufgenommen, ergeben völlig analoge Spektren.

(Poole, England), destillierter Feinsprit sowie analytisch reine 70-proz. Perchlorsäure der Firma MERCK (Darmstadt, Deutschland) zur Anwendung. Die Bereitung der sauren Lösungen erfolgte durch fünffaches Verdünnen der Feinsprit-Lösungen der Verbindungen mit 70-proz. Perchlorsäure, wobei man durch Kühlung ein Erwärmen der Mischung über die Zimmertemperatur hinaus verhinderte.

Tabelle 2. Bandenmaxima der konjugaten Säuren III, IV und VI (λ_{\max} in $m\mu$)¹⁸⁾¹⁹⁾.

Lösungsmittel: Feinsprit/70-proz. Perchlorsäure (Vol.-Verh. 1:4)

<i>trans</i> -Azobenzol (III)	λ_{\max} ϵ_{\max}	(205) (5700)	236 7010	245 4700	302 2380	421 29300	
<i>cis</i> -Azobenzol (IV)	λ_{\max} ϵ_{\max}	(207) (12100)	230 6440	246 5300	295 6040	337 5580	418 7460
Azodibenzyl (VI)	λ_{\max} ϵ_{\max}	(210) (15300)		238 2530	295 4430	345 3490	414 5340

Die konjugate Säure IV des *cis*-Azobenzols ist unstabil und wandelt sich in die isomere konjugate Säure III des *trans*-Azobenzols um. In Feinsprit/70-proz. Perchlorsäure-Lösung bleibt das Spektrum von IV nur bei absoluter Dunkelheit mehrere Stunden praktisch unverändert. Schon der Einfluss geringer Mengen Streulicht beschleunigt die *cis* \rightarrow *trans*-Isomerisierung, deren Geschwindigkeit stark von der Art und Intensität der Belichtung abhängt. Da sich die entstehenden isomeren Säuren III und IV ihrerseits in der stark sauren Lösung im Licht langsam zersetzen, genügt schon eine 24stdg. Belichtung durch eine Glühbirne (Leistung 75 Watt, 50 cm Entfernung), um sowohl aus den Lösungen von III als auch von IV zu Zersetzungssprodukten zu gelangen, die in beiden Fällen das gleiche Spektrum aufweisen. Dieses Spektrum stimmt mit jenem des Phenazons (3,4-Benzocinnolin) überein²¹⁾, das auch von LEWIS aus stark schwefelsauren Lösungen des *trans*- und des *cis*-Azobenzols nach 5 Std. Stehen im Sonnenlicht isoliert wurde²²⁾. Die zwei Umwandlungsprozesse, die raschere IV \rightarrow III-Isomerisierung und die langsamere Phenazonbildung, können spektrophotometrisch anhand der Änderung der ϵ_{\max} -Werte für den längstwelligen $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergang der beiden isomeren konjugaten Säuren III und IV verfolgt werden. Geht man von der Lösung von IV aus, so nimmt der Extinktionskoeffizient dieser Bande ($\lambda_{\max} = 418 m\mu$; $\epsilon_{\max} = 7460$) infolge der Bildung von III ($\lambda_{\max} = 421 m\mu$; $\epsilon_{\max} = 29300$) zunächst zu, um nach dem Erreichen eines von Art und Intensität der Belichtung abhängigen Maximalwertes wieder abzusinken. Für die Aufnahme der angegebenen Spektren (Fig. 1b und Tab. 2) wurden die Zugabe der Perchlorsäure zu den Alkohol-Lösungen der lichtempfindlichen Azobenzole I und II sowie das Auffüllen der Messküvetten in rotem Licht durchgeführt. Die langsame *cis* \rightarrow *trans*-Isomerisierung, welche dabei nicht ganz zu vermeiden ist, berücksichtigte man durch eine kurze lineare Extrapolation auf die Zeit Null.

Das Spektrum der konjugaten Säure VI des 2,2'-Azodibenzyls in perchlorsaurer Lösung zeigt nach mehreren Tagen Stehen im Licht keine Änderung.

4. Basizität. – Die pK_a -Werte der drei Verbindungen *trans*-Azobenzol (I), *cis*-Azobenzol (II) und 2,2'-Azodibenzyl (V) wurden nach dem von JAFFÉ, GARDNER & SI-JUNG YEH⁴⁾⁸⁾ beschriebenen spektrophotometrischen Verfahren in Äthanol/Schwefelsäure-Gemischen, die 20 Proz. Äthanol enthalten, bestimmt. Die so gefundenen Werte beziehen sich auf die von den gleichen Autoren angegebene und für das genannte Lösungsmittel-System gültige HAMMETT'sche H_0 -Skala.

trans-Azobenzol: $pK_a = -2,95$ (Mittelwert der Messungen bei 422, 420, 322 und 320 $m\mu$);
cis-Azobenzol: $pK_a = -2,25$ (Mittelwert der Messungen bei 419, 416 und 263 $m\mu$);

2,2'-Azodibenzyl: $pK_a = -3,1$ (Mittelwert der Messungen bei 399 und 362 $m\mu$).

Für alle diese Messungen wurde der Gehalt des Lösungsmittels an Schwefelsäure, und somit der durch die von JAFFÉ verwendete Relation definierte H_0 -Wert titrimetrisch bestimmt. Der so für *trans*-Azobenzol gefundene Wert von $pK_a = -2,95$ stimmt gut mit dem von SI-JUNG

²¹⁾ G. M. BADGER, J. H. SEIDLER & B. THOMSON, J. chem. Soc. 1951, 3207.

²²⁾ G. E. LEWIS, Tetrahedron Letters, Nr. 9, April 1960; vgl. auch: P. HUGELSHOFER, J. KALLODA & K. SCHAFFNER, Helv. 43, 1322 (1960).

YEH & JAFFÉ⁸⁾ gemessenen Wert von ~ 2,90 überein²³⁾. Eine mehr qualitative Bestimmung der Basizitäten von I, II und V in den für die spektroskopischen Messungen verwendeten Systemen Feinsprit/Perchlorsäure (Vol.-Verh. 1:4) bestätigt die Sequenz der weiter oben angegebenen pK_a -Werte.

F. GERSON und E. HEILBRONNER danken der CIBA AKTIENGESELLSCHAFT in Basel für die Unterstützung der vorliegenden Arbeit.

SUMMARY

The structure IVa, proposed by JAFFÉ, GARDNER and SI-JUNG YEH for the conjugate acid of *trans*-azobenzene, is shown to be untenable. Experimental evidence of various kinds proves that in the conjugate acids of *cis*- and *trans*-azobenzene the *cis*- and *trans*-configurations are retained.

Organisch-chemisches Laboratorium der
Eidg. Technischen Hochschule, Zürich
Laboratorium voor Organische Chemie,
Technische Hogeschool, Delft (Nederland)

²³⁾ Bestimmt man in gleichen Systemen (Äthanol/Schwefelsäure-Gemische, die 20% Äthanol enthalten) die Gew.-Proz. H_2SO_4 durch Messungen der Dichte⁴⁾ und berechnet daraus die Normalität der Säure, so erhält man nach der H_0 -Funktion von SI-JUNG YEH & JAFFÉ⁸⁾ pK_a -Werte, welche durchwegs um 0,20 Einheiten negativer sind als die oben angegebenen (z. B. für *trans*-Azobenzol – 3,15 statt – 2,95).

232. Zur Chemie des Nitroäthylens

von H. Hopff und M. Capaul

(12. IV. 60)

WIELAND & SAKELLARIOS¹⁾ beschrieben als erste 1919 eine Herstellungsmethode für Nitroäthylen und erkannten seine grosse Polymerisationstendenz und Anlagerungsfähigkeit. Seine Polymerisation wurde in neuester Zeit durch VOFSI & KATCHALSKY²⁾³⁾ untersucht. Anlagerungsreaktionen mit Nitroäthylen wurden bisweilen in den Publikationen über die Nitroolefine erwähnt, jedoch nicht eingehend behandelt.

In der vorliegenden Arbeit wurden vorerst die Synthese und die Stabilisierung des Nitroäthylens studiert sowie dessen physikalische Eigenschaften festgelegt. Anschliessend wurden die Anlagerungsreaktionen von Aminen und Alkoholen an diese interessante Vinylverbindung systematisch untersucht.

Herstellung von Nitroäthylen. – Das hierzu benötigte 2-Nitroäthanol wurde zweckmässig durch Kondensation von Nitromethan mit Formaldehyd nach GORSKI & MAKAROW⁴⁾ erhalten. Nach eingehender Untersuchung der direkten Wasserabspaltung aus Nitroäthanol gaben wir der Methode der indirekten Wasserabspaltung den Vorzug. In Abweichung der bisherigen Praxis destillierten wir das in der Hitze

¹⁾ H. WIELAND & E. SAKELLARIOS, Ber. deutsch. chem. Ges. 52, 898 (1919).

²⁾ D. VOFSI & A. KATCHALSKY, Ricerca sci., Suppl. A25, 169 (1955).

³⁾ D. VOFSI & A. KATCHALSKY, J. Polymer Sci. 26, 127 (1957).

⁴⁾ I. M. GORSKI & S. P. MAKAROW, Ber. deutsch. chem. Ges. 67, 996 (1934).