

# **87. Ferdinand Henrich: Ueber die negative Natur ungesättigter Atomgruppen.**

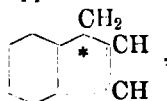
[Aus dem chemischen Institut der k. k. Universität in Graz.]

(Eingegangen am 21. Februar.)

Vor Kurzem habe ich an dieser Stelle<sup>1)</sup> eine »Notiz über die negative Natur ungesättigter organischer Radicale« veröffentlicht.

Ganz allgemein hat W. Ostwald<sup>2)</sup> durch die Bestimmung des elektrischen Leitungsvermögens ungesättigter Säuren die negative Natur ungesättigter Kohlenstoffgruppen bewiesen. — Auch A. von Baeyer betont in seinen klassischen Untersuchungen »Ueber die Constitution des Benzols«<sup>3)</sup> den negativen Charakter der Aethylenbindung.

Sodann hat W. Marckwald den negativen Einfluss je zweier doppelt gebundener Kohlenstoffatome auf die Imidgruppe erörtert und damit die schwach basische Natur des Pyrrols, Diphenylamins und Acridins<sup>4)</sup> erklärt. Später<sup>5)</sup> wies er nach, dass die mit dem Sterne gekennzeichnete Methylengruppe des Indens,



»den spezifischen Charakter acidificirter Methylengruppen« zeigt. Zwar gelang es nicht, das Inden mit Natriumalkoholat und Jodmethyl zu alkyliren; dagegen condensirte es sich mit Benzaldehyd leicht und glatt. Auch scheint mit Amylnitrit und Natriumalkoholat eine Isosnitrosoverbindung zu entstehen.

Endlich hat Claisen in seinen Untersuchungen über Oxymethylenverbindungen an vielen Beispielen schlagend bewiesen, »dass die Gruppe  $X_2C:$  auf ein mit ihr verbundenes Kohlenstoffatom bzw. auf ein am letzteren haftendes Hydroxyl eine ähnliche, wenn auch nicht völlig so starke Wirkung ausübt, wie der vollwerthig gebundene Sauerstoff«<sup>6)</sup>:



Ameisensäure.



kräftige einbasische Säure.

Dabei ist nach Claisen die grössere oder geringere Negativität von X für die Acidität der Verbindung von wesentlichem Einflusse.

Auch wenn in der Salpetersäure eines der Sauerstoffatome durch  $X_2C:$  ersetzt wird, bleibt der stark saure Charakter des ganzen

<sup>1)</sup> Diese Berichte **31**, 2103 (1898).

<sup>2)</sup> Zeitschr. f. phys. Chem. **3**, 170, 241, 369 (1889).

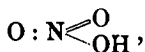
<sup>3)</sup> Ann. d. Chem. **269**, 171 (1892); s. a. V. Villiger, Inaugural-Dissertation, München 1893, S. 9.

<sup>4)</sup> Ann. d. Chem. **279**, 9 (1894).

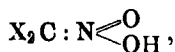
<sup>5)</sup> Diese Berichte **28**, 1501 (1895).

<sup>6)</sup> Ann. d. Chem. **297**, 14—16 (1897).

Moleküls erhalten, wie das Beispiel der Nitrobarbitursäure bewies (s. Claisen, l. c.).



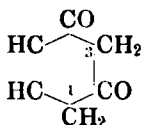
Salpetersäure.



ebenfalls starke Säure.

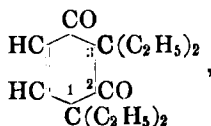
Wie sich Reactionen im Benzolkern selbst, welche bisher nur zum Theil verständlich waren, durch die negative Natur ungesättigter Atomgruppen erklären lassen, das zeigte ich l. c. am Resorcin.

Mit Rücksicht auf die in einer »Notiz« gebotenen Kürze, begnügte ich mich damals mit einem Hinweise auf die interessante und wichtige Untersuchung von Herzig und Zeisel<sup>1)</sup> über die Aethylierung des Resorcins. Um dem Verdienste dieser Forscher vollauf gerecht zu werden, trage ich heute nach, dass Herzig und Zeisel durch den Verlauf ihrer Untersuchungen bereits zu dem Schlusse gekommen sind, dass das Resorcin in seiner vollkommen umgelagerten, secundären Form



äthylirt wird. Den Ersatz des »entocarbonylen« Kohlenstoffatoms 3 hatten sie erwartet; da aber ein dreifach äthylirtes Resorcin auftritt, sind sie »genöthigt zuzugeben«, dass auch das »exocarbonyle« Methylen 1 des secundären Resorcins — »wenigstens in Bezug auf ein Wasserstoffatom« — durch Aethyl ersetzbar ist. Dies dreifach äthylirte secundäre Resorcin ist nach ihrer Ansicht im Stande, über in die secundär-tertiäre Form umzulagern (siehe l. c.). — Nunmehr habe ich in der negativen Natur der ungesättigten Gruppe im secundären Resorcin die (ihnen räthselhafte) Ursache, warum sich das exocarbonyle Methylen in Bezug auf die Ersetzbarkeit seiner Wasserstoffatome dem entocarbonylen Methylen analog verhalten kann, erkannt und durch das Verhalten des Glutaconsäureesters begründet.

Dass es Herzig und Zeisel nicht möglich war, ein secundäres Tetraäthylresorcin,



darzustellen, lässt sich meines Erachtens vielleicht in folgender Weise erklären. Die mit 2 bezeichnete Carbonyl-Gruppe muss ihren negativen Charakter für die Kohlenstoffatome 1 und 4 zugleich beibehalten. Mit der Einführung jeder positiven Aethylgruppe wird aber

<sup>1)</sup> Wiener Monatshefte 11, 295 (1890).

der negative Charakter der Carbonyl-Gruppe geschwächt. Es ist daher möglich, dass, wenn drei Aethylgruppen in das Molekül des Resorcins eingetreten sind, dass Wasserstoffatom an 1 zwar nicht mehr gegen Alkyl austauschbar, wohl aber noch im Stande ist, an den Sauerstoff des Kohlenstoffatoms 2 zu wandern und sich in die nunmehr stabilere Enolformel umzuwandeln.

Zur Begründung meiner Ansicht über die negative Natur der Aethylengruppe habe ich die Methylengruppe des Glutaconsäureesters auf ihre Reactionsfähigkeit geprüft. Es ist nunmehr mit Sicherheit festgestellt, dass diese Methylengruppe in derselben Weise methylierbar, nitrosirbar und mit Diazokörpern combinirbar ist wie diejenige des Malonesters und Acetessigesters. Ich möchte deshalb vorläufig einen kurzen Auszug aus dem bis jetzt vorhandenen, experimentellen Materiale veröffentlichen, um weitere Speculationen über die negative Natur ungesättigter Radicale anzuschliessen; die ausführliche Publication — durch äussere Umstände verzögert — erfolgt später in den Monatsheften.

Die Reinheit des zu meinen Untersuchungen verwendeten Glutaconsäureesters wurde durch eine Elementaranalyse, eine Bestimmung der Molekularrefraction (gef. 47.27, ber. 46.87) und eine Molekulargewichtsbestimmung nach der kryoskopischen Methode (gef. 183, 185, 189, ber. 186) controllirt. Glutaconsäureester löst sich mit intensiv goldgelber Farbe in alkoholischem Natriumäthylat auf. Jodmethyl reagirt stürmisch mit dieser Lösung. Nach einander lassen sich so eine und noch eine Methylgruppe in den Ester einführen. — Die Dimethylglutaconsäure krystallisirt aus Toluol in kleinen, weissen, zu Drusen vereinigten Krystallen vom Schmp. 129—130°.

$C_7H_{10}O_4$ . Ber. C 53.13, H 6.39.

Gef. » 52.90, » 6.53.

Die Titration mit Barytwasser ergab Zahlen, welche sehr genau auf Dimethylglutaconsäure stimmen. Dafür, dass die beiden Methylene an einem Kohlenstoffatome sitzen, sprechen folgende Thatsachen:

1. Dimethylglutaconsäure giebt bei der Oxydation mit Permanganat eine Säure (gef. C 45.40, H 6.24), die sich in keiner Eigenschaft von Dimethylmalonsäure aus Malonester (ber. 45.43, H 6.12) unterscheidet.

2. Dimethylglutaconsäure reagirt nicht mit salpetriger Säure (ganz analog wie Dimethylacetessigsäure, diese Berichte 15, 1875).

Glutaconsäureester geht sodann bei der Einwirkung von salpetriger Säure nach der Methode von Conrad-Bischoff (Ann. 209, 211) leicht in Isonitrosoglutaconsäureester über. Letzterer bildet weisse Nadelchen vom Schmp. 81—83°.

$C_7H_{11}O_5N$  Ber. C 50.19, H 6.10, N 6.53.

Gef. » 50.00, » 6.60, » 6.58.

Bei der Einwirkung von Diazobenzolchloridlösung giebt der Glutaconsäureester ein rothes Condensationsproduct. Mit Benzaldehyd und Natriumalkoholat reagirt er ebenfalls sehr lebhaft und zeigt, wenn er mit Acetaldehyd gemischt ist, auf Zusatz von Diäthylamin die Erscheinung der Knoevenagel'schen Condensation. Die Untersuchung der so erhaltenen Verbindungen ist noch nicht ganz abgeschlossen.

Damit ist die negative Natur der Aethylengruppe  $\text{CH}:\text{CH}$  an einem weiteren Beispiele bewiesen. Wahrscheinlich wird dieselbe durch die Fernwirkung der Carboxäthylgruppe in ähnlicher Weise verstärkt, wie es Claisen bei den Oxymethylenverbindungen bewiesen hat (Ann. d. Chem. 297. 15). Jedenfalls ist die Gruppe  $\text{COOC}_2\text{H}_5.\text{CH}:\text{CH}$  stärker negativ, als die Phenylgruppe, denn Phenylessigester lässt sich nicht methylieren.

Im Anschlusse an diese Untersuchung möchte ich es versuchen, eine grössere Gruppe von bekannten Erscheinungen unter einem gemeinsamen Gesichtspunkte zu betrachten.

Durch zahlreiche Untersuchungen ist bewiesen worden, dass negative Gruppen, wenn sie an ein mit Wasserstoffatomen beladenes Kohlenstoffatom treten, die Reactionsfähigkeit jener Wasserstoffatome erhöhen. Dabei gilt die Regel, dass mit der Stärke der negativen Gruppen auch die Reactionsfähigkeit der Wasserstoffatome zunimmt. Ich recapitulire diese bekannte Gesetzmässigkeit nur an einigen besonders häufigen Reactionen.

Wird ein Wasserstoffatom, z. B. des Methans, durch die nicht sehr stark negative Carboxylgruppe ersetzt, so ist die Methylgruppe der entstehenden Essigsäure im Stande, sich mit Aldehyden und Säureestern zu condensiren, je nachdem man ihr Natriumsalz oder ihren Ester in Reaction bringt. Bei der Substitution eines Wasserstoffatoms durch stärker negative Gruppen ( $.\text{COC}_6\text{H}_5$ ,  $.\text{COCH}_3$ ) ist die beeinflusste Methylgruppe auch im Stande, mit salpetriger Säure Isonitrosoderivate zu bilden. Die sehr stark negative Nitrogruppe endlich macht ein Wasserstoffatom im Methyl bereits so beweglich, dass es gegen Metalle und Alkyle austauschbar ist.

Die letztere Eigenschaft wird fast ganz allgemein in dem Falle, wo zwei Wasserstoffatome durch genügend starke negative Gruppen ersetzt sind. Die Condensationsreactionen verlaufen nunmehr entsprechend leichter und mannigfaltiger. Durch die leichte Beweglichkeit der Wasserstoffatome wird jetzt auch die Erscheinung der Tautomerie hervorgerufen, welche indessen noch nicht leicht realisirbar ist.

Sind endlich an Stelle von drei Wasserstoffatomen im Methan negative Gruppen wie  $.\text{COC}_6\text{H}_5$ ,  $.\text{COCH}_3$ ,  $.\text{CHO}$  getreten, so ist das vierte Wasserstoffatom bereits so beweglich geworden, dass die

Tautomerie häufig realisierbar, d. h. die desmotropen Formen<sup>1)</sup> existenzfähig werden (z. B. Keto- und Enol-Form beim Acetyldibenzoylmethan<sup>2)</sup> etc., Formylphenylessigester<sup>3)</sup> u. A.). Dabei gilt die Claisen'sche Regel, dass die Bildung der Enolform um so leichter stattfindet, je negativer die substituierenden Gruppen sind (Ann. d. Chem. 291, 37).

Die Gesetzmässigkeit, welche sich beim Methan zeigt, gilt auch für das Ammoniak, wobei sich die Reactionen, der chemischen Natur desselben entsprechend, modificiren. Auch beim Ammoniak werden die Wasserstoffatome durch den Eintritt negativer Gruppen reactionsfähiger, z. B. gegen Metalle und Alkyle austauschbar. Auf diese Thatsache ist schon öfters hingewiesen worden<sup>3)</sup>.

Die Analogie zwischen Methan und Ammoniak lässt sich am Besten an der Substituierbarkeit der Wasserstoffatome durch Metalle resp. Alkyle durchführen. Dabei soll die Frage, ob das Metall an Kohlenstoff oder Sauerstoff etc. gebunden ist, offen bleiben.

Das Ammoniak unterscheidet sich nur dadurch vom Methan, dass in ihm die Wasserstoffatome schon durch den Eintritt verhältnissmässig schwach negativer Gruppen «ersetzt» werden. Während Essigester keine isolirbare Natriumverbindung giebt, ist eine solche vom Urethan leicht erhältlich<sup>4)</sup>. Im Folgenden stelle ich einige wenige, correspondirende Derivate des Methans und Ammoniaks zusammen, von denen Metallverbindungen dargestellt sind. Man kann in der Literatur der hierher gehörigen Ammoniakderivate eine grosse Anzahl weiterer Beispiele finden:

$\begin{array}{c} \text{COOC}_2\text{H}_5 \\   \\ \text{CH}_2 \\   \\ \text{COOC}_2\text{H}_5 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{COCH}_3 \\   \\ \text{CH}_2 \\   \\ \text{COOC}_2\text{H}_5 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{COC}_6\text{H}_5 \\   \\ \text{CH}_2 \\   \\ \text{COOC}_2\text{H}_5 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CN} \\   \\ \text{CH}_2 \\   \\ \text{COOC}_2\text{H}_5 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CN} \\   \\ \text{CH}_2 \\   \\ \text{CN} \end{array}$
Malonester	Acetessigester	Benzoylessigester	Cyanessigester	Malonitril
$\begin{array}{c} \text{COOCH}_3 \\   \\ \text{NH} \\   \\ \text{COOCH}_3 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{COCH}_3 \\   \\ \text{NH} \\   \\ \text{COOC}_2\text{H}_5 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{COC}_6\text{H}_5 \\   \\ \text{NH} \\   \\ \text{COOC}_2\text{H}_5 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CN} \\   \\ \text{NH} \\   \\ \text{COOC}_2\text{H}_5 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CN} \\   \\ \text{NH} \\   \\ \text{CN} \end{array}$
Imidodicarbon- säureester	Acetylurethan	Benzoylurethan	Cyanurethan	Dicyanimid.

<sup>1)</sup> Ueber die Definition der Begriffe Tautomerie und Desmotropie, siehe Knorr, Ann. d. Chem. 303, 133.

<sup>2)</sup> Claisen, Ann. d. Chem. 291, 25; W. Wislicenus, Ann. d. Chem. 291, 147.

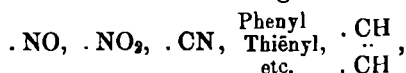
<sup>3)</sup> Bamberger, diese Berichte 27, 2591; siehe auch die Arbeiten von Franchimont, Rec. d. trav. chim. und J. Thiele, Ann. d. Chem. 288, 299: 303, 94 etc.

<sup>4)</sup> Diese Berichte 27, 2785.

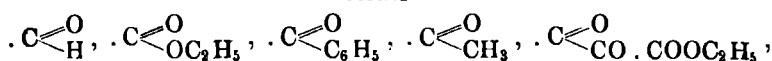
Dem Nitromethan würde das Nitramid entsprechen. Letzteres ist nach den Untersuchungen von Thiele und Lachmann<sup>1)</sup> eine ziemlich starke, zweibasische Säure. Die Alkalisalze desselben sind sehr zersetzlich, aber das beständigere Quecksilbersalz,  $\text{HgN} \cdot \text{NO}_2$ , wurde analysirt. Durch den Eintritt der stark sauren Nitrogruppe in das Molekül des Ammoniaks, werden also beide Wasserstoffatome ersetzbar; vom Nitromethan ist nur ein einbasisches Salz bekannt. Auch hier zeigt sich wieder, dass die Wasserstoffatome des Ammoniaks viel leichter durch negative Gruppen beeinflusst werden, als die des Methans.

Dass die Gesetzmässigkeit auch für Imidogruppen, welche sich in Ringsystemen befinden, gilt, hat Marckwald<sup>2)</sup> am Beispiele des Pyrrols gezeigt. Weitere Beispiele folgen später.

Betrachtet man die bekanntesten negativen Radicale:



ferner



so bemerkt man, dass bei allen die mehrwerthigen Atome gleicher oder verschiedener Art in mehrfacher Bindung an einander gekettet sind. Je mehr Valenzen die Atome unter einander sättigen, um so stärker negativ ist die entstehende Atomgruppe (Beisp.  $\cdot \text{NO}_2$ ,  $\cdot \text{CN}$ ). Die mehrfache Bindung der Atome kann aber als ein Ausdruck für einen relativ höheren Gehalt an Energie (vergl. Bildungs- resp. Verbrennungs-Wärme, sowie Molekularrefraction) angesehen werden.

Es scheint somit für ein negatives Radical charakteristisch — ja für sein Zustandekommen bestimmend — zu sein, dass in ihm homogene oder heterogene Atome in engerer Gruppierung, d. i. doppelt oder dreifach unter einander gebunden, vorkommen.

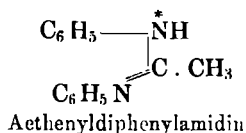
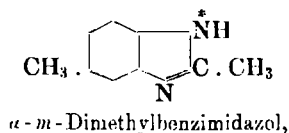
Die Radicale, welche aus ungleichartigen Atomen bestehen, scheinen im Allgemeinen stärker negativ zu sein, als die entsprechenden, aus Atomen gleicher Art.

Was für die Gruppe  $\cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot$  gilt, das kann man in erhöhtem Maasse von der Gruppe  $\cdot \text{C} : \text{C} \cdot$  erwarten. Ihre negative Natur ergibt sich schon aus den schwach sauren Eigenschaften des Acetylens. Entschieden stärker sauer als Acetylen ist aber Cyanwasserstoff. Man kann somit annehmen, dass  $\cdot \text{C} : \overset{\text{III}}{\text{N}} \cdot$  stärker negativ ist, als  $\cdot \text{C} : \text{C} \cdot$  (vergl. auch D. Mendelejeff, diese Berichte 23, 3470).

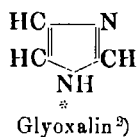
<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 288, 299.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 28, 1501.

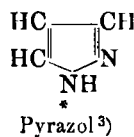
Wie der Acetylengruppe das Cyanradical entspricht, so ist offenbar der Aethylengruppe  $\text{CH}:\text{CH}$  die Carbingruppe  $\text{CH}:\overset{\text{III}}{\text{N}}$  analog. An dem negativen Charakter der Aethylengruppe kann nach dem anfangs Ausgeführten nicht gezweifelt werden. Aber auch die Carbingruppe besitzt nach den Untersuchungen<sup>1)</sup> von Bamberger und seiner Schüler Berlé und Lorenzen entschieden negative Eigenschaften, denn sie bewirkt es, dass in den Verbindungen:



und ihren Derivaten, der Wasserstoff der Imidogruppe durch Metalle ersetzbar wird. Meines Erachtens ist der negative Charakter der Gruppe  $:\text{C}:\text{N}$  durch die engere Gruppierung der Atome C und N hervorgerufen worden. Es scheint mir dies auch daraus hervorzugehen, dass es für die Reactionsfähigkeit der Imidogruppe gleichgültig ist, ob sie mit dem N oder dem C der Gruppe  $:\text{C}:\text{N}$  zusammenhängt, denn sowohl in



als auch in

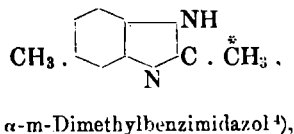


ist der mit dem Stern bezeichnete Wasserstoff gegen Metalle austauschbar. Möglicher Weise existirt aber hier ein gradueller Unterschied.

Für die Frage, ob die Gruppe  $:\text{C}:\text{N}$  ihre negative Natur auch auf die Wasserstoffatome des Methans geltend zu machen im Stande ist, liessen sich unter Berücksichtigung folgender Annahme Anhaltspunkte gewinnen. Wenn der oben versuchte Vergleich zwischen  $:\text{C}:\text{C}$  und  $:\text{C}:\text{N}$  richtig ist, so wäre zu erwarten, dass auch die Gruppe  $\text{CH}:\text{CH}$  schwächer sauer ist, als  $\text{CH}:\text{N}$ . Unter dieser Annahme würde sich die bekannte Reactionsfähigkeit der Methylgruppe in den Verbindungen:



und

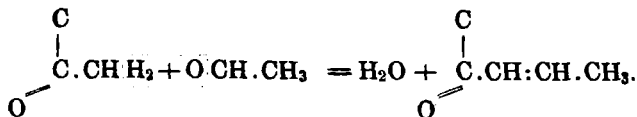


<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 273, 277. <sup>2)</sup> Marckwald, diese Berichte 25, 2362.

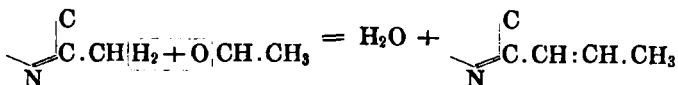
<sup>3)</sup> Buchner-Fritsch, Ann. d. Chem. 273, 259.

<sup>4)</sup> Ann. d. Chem. 273, 277.

in einfacher Weise erklären lassen. Bekanntlich condensiren sich Körper, welche die Gruppe  $\text{CH}_3\text{CO} \cdot \text{C}$  enthalten, leicht mit Aldehyden etc., sodass folgende Reaction stattfindet:



Wenn nun die Gruppe  $\text{:C:N}$ . ungefähr so stark wäre, wie die Carbonylgruppe, so könnte sie die Methylgruppe in ähnlicher Weise beeinflussen:



Dies würde ebenfalls gegen die Pyridinformel mit der Parabindung von Stickstoff und Kohlenstoff (Riedel) sprechen, deren Richtigkeit vor Kurzem durch eine Untersuchung von Knoevenagel<sup>1)</sup> sehr fraglich geworden ist. Nun liefert aber das  $\alpha$ - $\alpha'$ -Dimethylpyridin beim Erhitzen mit Benzaldehyd und Chlorzink Dibenzylidenlutidin<sup>2)</sup>, neben Monobenzylidenlutidin, während man nach dem oben Vorgetragenen nur das letztere hätte erwarten können. Man müsste sich, um diese Reaction zu erklären, die Atome der Körner'schen Pyridinformel mit den drei doppelten Bindungen entweder in der Weise oscillirend denken, wie dies Kekulé<sup>3)</sup> für die Atome des Benzols vorschlug, oder Knorr's Hypothese<sup>4)</sup> von den »fließenden Doppelbindungen« anwenden. — Ich gedenke eine Untersuchung über die relative Stärke der negativen Carbingruppe auszuführen. Aus den wenigen angeführten Beispielen ist die Wichtigkeit der entwickelten Anschauung für die Constitution der Ringsysteme ersichtlich.

Von der Gruppe  $\text{CH:CH}$ . waren wir zu  $\text{CH:N}$ . übergegangen und wollen als letzte die Azogruppe  $\text{N}^{\text{III}}\text{:N}^{\text{III}}$ . besprechen. Bamberger weist diese Berichte 27, 2511 auf den entschieden negativen Charakter der Azogruppe<sup>5)</sup> hin. Im Diazoamidobenzol besitzt die Imidogruppe schwach saure Eigenschaften; das Dinitrodiazoamido-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 31, 746.

<sup>2)</sup> Beilstein's Handbuch, 3. Aufl., Bd. IV, S. 129.

<sup>3)</sup> Ann. d. Chem. 162, 85.

<sup>4)</sup> Ann. d. Chem. 279, 202.

<sup>5)</sup> Nur die Azogruppe mit dreiwertbigem Stickstoff zeigt negativen Charakter; das Phenylazonium,  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N}^{\text{V}}\text{:N}$ , ist ein elektropositives Radical (diese Berichte 28, 446). — Auch die Isocyangruppe hat nicht die negativen Eigenschaften der Cyangruppe (diese Berichte 21, 1329).

Der negative Charakter der Azogruppe und Carbingruppe geht auch aus den neuesten Untersuchungen von J. Thiele hervor (Ann. d. Chem. 303, 57).



benzol,  $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NO}_2$ , aber bildet sogar mit verdünnten Alkalien Salze.

An der Ersetzbarkeit der Imidogruppe dieser Verbindungen ist zweifellos die Azogruppe schuld, wenn deren negativer Einfluss auch durch die »Fernwirkung« von Phenyl- und Nitrophenyl-, welche ihre eine Valenz absättigen, verstärkt wird.

Solange die Azogruppe einwerthig reagirt, wirkt sie nur schwach negativ bei der Substitution von Wasserstoffatomen. In der Stickstoff-

wasserstoffsäure  $\begin{array}{c} \text{N} \\ \vdots \\ \text{N} \end{array} > \text{NH}$  sind aber zwei Wasserstoffatome des Ammoniaks durch die Azogruppe ersetzt und der bekannte, stark negative Charakter der Gruppe  $\begin{array}{c} \text{N} \\ \vdots \\ \text{N} \end{array} > \text{N}$ , welche sogar als Ion beständig ist,

wird wenigstens zum Theil durch die zweiwerthig fungirende Azogruppe hervorgerufen. — Curtius<sup>1)</sup> hat gezeigt, dass sich metallisches Kalium und Natrium im Diazoessigester unter Wasserstoffentwicklung auflösen und sagt l. c., dass es den Anschein habe, als ob das Wasserstoffatom der Methylengruppe durch Metalle vertretbar sei. In Beilstein's Handbuch 3. Aufl., Bd. I, S. 1493 ist für das Natriumsalz die Formel  $\text{N}_2\text{CNa} \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$  angegeben, aber mit einem Fragezeichen versehen. Nach der entwickelten Ansicht, dass negative Gruppen stets entstehen, wenn Atome in engere Lagerung zusammentreten, war diese Ersetzbarkeit zu erwarten. Es scheint mir deshalb die Formel Beilstein's richtig zu sein.

Durch das Studium der Litteratur besonders der ringförmigen Körper. wird man noch sehr viele Illustrationen für das Vorgetragene finden können. Ich glaube, dass eine Anzahl bekannter Reactionen, von den oben gegebenen Gesichtspunkten aus betrachtet, verständlicher erscheinen wird, und dass diese Ableitungen für die Constitution mancher Ringsysteme von Werth sein können.

---

<sup>1)</sup> Diese Berichte 17, 956; Journ. f. prakt. Chem. [2] 38, 410.