

196. H. Staudinger: Über aliphatische Diazoverbindungen¹⁾.

[Zusammenfassende (3.) Mitteilung aus dem Chem. Institut der Technischen Hochschule Zürich.]

(Eingegangen am 27. Juni 1916.)

Zur Darstellung.

Aliphatische Diazoverbindungen sind jetzt in größerer Zahl zugänglich geworden, nachdem gezeigt werden konnte, daß man dieselben durch Oxydation der Hydrazone von Aldehyden und Ketonen mit Quecksilberoxyd herstellen kann²⁾. Diese Reaktion ist schon früher von Curtius beobachtet und in einzelnen Fällen, so zur Darstellung des Phenylbenzoyldiazomethans³⁾, angewandt worden, aber einer weiteren Ausdehnung der Methode stand eine irrite Auffassung über die Konstitution der Hydrazone hindernd im Wege⁴⁾.

Leicht zugänglich und relativ beständig sind die disubstituierten aromatischen Diazoverbindungen, die man aus den Hydrazonen aromatischer Ketone herstellen kann: z. B. das Diphenyldiazomethan und seine Substitutionsprodukte. Die Körper zeichnen sich durch gute Krystallisationsfähigkeit aus. Unbeständiger als die disubstituierten aromatischen Diazoverbindungen sind das Phenyliazomethan, das schon auf anderem Wege hergestellt worden ist⁵⁾, und Derivate desselben⁶⁾. Noch weniger haltbar sind die aliphatisch substituierten Diazoderivate, das Phenylmethyldiazomethan und das Dimethyldiazomethan. Diese waren bisher nicht in reinem Zustande zu gewinnen.

Fast alle diese Diazoderivate sind schon von Curtius beobachtet worden, der sie in gleicher Weise durch Oxydation der Hydrazone darstellte, sie aber für dimolekulare Produkte, Tetrazene, ansah⁷⁾.

Es wurde weiter versucht, die v. Pechmannsche Methode⁸⁾ zur Darstellung von Diazoverbindungen auszudehnen. Wir stellten aus einigen Nitroso-urethan-Derivaten Isodiazotate her, um sie in Diazover-

¹⁾ Frühere Mitteilungen über aliphatische Diazoverbindungen vergl. B. 44, 2197 [1911]; 45, 501 [1912].

²⁾ Staudinger und Kupfer, B. 44, 2197 [1911].

³⁾ Curtius und Thun, J. pr. [2] 44, 182.

⁴⁾ Vergl. Forster und Zimmerli, Soc. 97, 2156 [1910]; ferner Staudinger und Kupfer, l. c.

⁵⁾ Hantzsch und Lehmann, B. 35, 903 [1902].

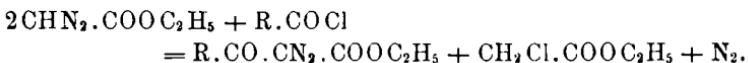
⁶⁾ Vergl. Phenyliazomethan-carbonester, B. 46, 1097 [1913].

⁷⁾ Curtius und Pflug, J. pr. [2] 44, 537; ferner Curtius und Lublin, B. 33, 2460 [1900].

⁸⁾ v. Pechmann, B. 28, 855 [1895]; Hantzsch und Lehmann, B. 35, 901 [1902].

bindungen überzuführen. Zur Darstellung von Diphenyldiazomethan ist diese Methode nicht anwendbar, Diazoessigester läßt sich aber danach gewinnen.

Endlich wurde eine Reaktion gefunden, nach der die sogenannten Diazoanhydride Wolffs leicht zugänglich sind, nämlich durch Einwirkung von Säurehaloiden auf Diazoessigester nach folgender Gleichung:



Diese Reaktion dürfte sich voraussichtlich auf Diazoacetophenon und Diazoaceton übertragen lassen, dagegen kann sie bei anderen monosubstituierten Diazoproducten, wie bei Phenyliazomethan-Derivaten, nicht angewandt werden.

Zur Farbe der Diazoverbindungen.

Die neuen Diazoverbindungen sind tief gefärbt, Diphenyldiazomethan blaurot, Dimethyldiazomethan rot. Auffallend ist also, daß hier die Farbvertiefung ganz besonders intensiv auftritt, und weiter, daß schon Methylgruppen starke Farbvertiefung hervorrufen, aber nur zwei Methylgruppen, nicht eine. Ähnliches treffen wir bei den Ketenen.

CH_2N_2	gelb	$\text{CH}_2:\text{CO}$	farblos
$\text{CH}_3 \cdot \text{CHN}_2$	dunkelgelb ¹⁾	$\text{CH}_3 \cdot \text{CH}:\text{CO}$	farblos
$(\text{CH}_3)_2\text{CN}_2$	rot	$(\text{CH}_3)_2\text{C}:\text{CO}$	gelb
$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CN}_2$	blaurot	$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}:\text{CO}$	orange.

Die Farbe der Diazoverbindungen bedarf in mancher Hinsicht noch einer Besprechung, z. B. ist das Diphenyldiazomethan viel heller farbig als das Diphenylderivat, endlich sind auffallenderweise Diazoessigester und Diazomalonester nur relativ schwach gefärbt.

Zersetzung der Diazoverbindungen.

Was die Beständigkeit der Diazoverbindungen betrifft, so ist sie außerordentlich verschieden. Wir haben zwischen dem außerordentlich explosiven Diazomethan und dem sehr beständigen Diazomalonester eine große Reihe Zwischenstufen. Über den Einfluß der Substituenten auf die Zersetzung beim Erhitzen wird in einer besonderen Arbeit berichtet.

Die aromatischen Diazoverbindungen sind ziemlich stabil und zersetzen sich erst bei über 100° unter Verpuffen.

Bei der Zersetzung einer Reihe von Diazoverbindungen, hauptsächlich des Diphenyldiazomethans, beobachtet man ein eigenartiges

¹⁾ v. Pechmann, B. 31, 2643 [1898].

violettes Leuchten. Das legt den Gedanken nahe, ob nicht der abgespaltene Stickstoff als aktiver Stickstoff in Freiheit gesetzt wird; durch die chemischen Reaktionen, durch die Strutt seinen aktiven Stickstoff charakterisierte, konnte derselbe aber nicht nachgewiesen werden.

Infolge der leichten Zersetzung sind die aromatischen Diazoverbindungen ein geeignetes Material zur Entscheidung der Frage nach der Existenzfähigkeit von Methylenlderivaten. Nach den bisherigen Versuchen ist z. B. das Diphenylmethylene nie erhalten worden; dieselben können aber nicht unbedingt als beweisend für die Nichtexistenz dieses Körpers angesehen werden.

Man kann auch weiter nicht aus der Unbeständigkeit des Triphenylmethyls folgern, das Diphenylmethylene sei nicht existenzfähig. Man braucht sich nur an die auffallende Erscheinung zu erinnern, daß das Kohlenoxyd, ein Methylenlderivat, beständig ist, die entsprechenden Methylderivate, z. B. das Phenylkohlenoxyd¹⁾, das freie Carboxäthyl²⁾, also Verbindungen mit 3-wertigem Kohlenstoff, aber nicht erhalten werden können.

Methanderivat,	$\begin{matrix} \text{O} \\ \text{O} \end{matrix} \geq \text{C}$	beständig	$(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{C}$	beständig
Methylderivat,	$\begin{matrix} \text{O} \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{matrix} \geq \text{C} - \left. \begin{matrix} \text{O} \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{matrix} \right\}$	nicht existenz- fähig	$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C} -$	unbeständig
Methylenlderivat,	$\text{O} : \text{C} <$	beständig	$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C} <$	ev. beständig?

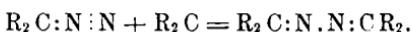
Das Diphenylmethylene könnte also sehr wohl beständiger als das Triphenylmethyl sein, und das Diphenyldiazomethan sollte ein geeignetes Ausgangsmaterial zu seiner Herstellung abgeben, da dieses Diazoproduct schon bei 100° sehr leicht unter Stickstoffabgabe zerfällt, so daß man Diphenylmethylene erhalten müßte, wenn es einigermaßen existenzfähig wäre. Dies ist aber nicht der Fall, und aus allen im Folgenden beschriebenen Versuchen ist zu schließen, daß das Diphenylmethylene überaus unbeständig ist, weit unbeständiger als das Triphenylmethyl. Das Gleiche gilt auch für substituierte Diphenylmethylene-Derivate, zu deren Herstellung eine ganze Reihe von Versuchen unternommen worden ist.

¹⁾ Benzoyljodid + Hg reagieren erst bei langem Schütteln. Das Phenylkohlenoxyd wurde nicht erhalten, merkwürdigerweise auch kein Benzil. Es bilden sich vielmehr amorphe Produkte.

²⁾ Chlorkohlensäureester konnte mit Zink nicht zur Reaktion gebracht werden.

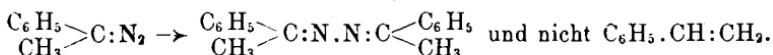
Infolge der Unbeständigkeit der Methylenlderivate erhält man bei der Zersetzung der aliphatischen Diazokörper andere Produkte; und zwar kann, wie schon in der vorigen Arbeit ausgeführt wurde¹⁾, die Reaktion im wesentlichen in 3 Richtungen verlaufen:

1. Es kommt zur Ketazinbildung durch Anlagerung des Diphenylmethylen an unverändertes Diazoproduct. Derart zersetzt sich das Diphenyldiazomethan und seine Substitutionsprodukte, ebenso das Phenylmethyldiazomethan, das Phenyl- und das Dimethyldiazomethan. Die Leichtigkeit, mit welcher diese Reaktion verläuft, ist hauptsächlich nach der Angeli-Thieleschen Formulierung der Diazokörper verständlich:



2. Es tritt Polymerisation zu Äthylenderivaten ein, z. B. bei der Zersetzung des Diphenylendiazomethans²⁾, ferner bei der des Diazoisatins und des Diazoessigesters; auch das Diphenyldiazomethan kann bei seiner Zersetzung in Tetraphenyläthylen übergehen und nicht in Ketazin, wenn Stoffe zugegen sind, die auf die Zersetzung des Diazo-körpers beschleunigend wirken.

3. Das Methylenlderivat verändert sich in monomolekularer Reaktion: Zersetzung des Diphenyl-bis-diazoäthans³⁾, des Diazocamphans⁴⁾; bei den neuen Diazoerbindungen wurde eine derartige Umlagerung noch nicht beobachtet, z. B. aus dem Phenylmethyldiazomethan bildet sich nur Ketazin und nicht, wie man erwarten könnte, Styrol:



Wichtig ist besonders die von Schroeter beobachtete Umbildung des Phenylbenzoyldiazomethans in Diphenylketen⁵⁾. Diese Reaktion ließ sich auf die Diazoanhydride Wolffs übertragen und führte so zu einer Reihe neuer Ketene.

Wenn auch bei der Zersetzung der Diazoderivate Methylenverbindungen nie in freiem Zustand auftreten, so wurden doch einige Reaktionen beobachtet, die man als Additionsreaktionen dieser intermedialen Methylenverbindungen auffassen kann: Bei Einwirkung von Sauerstoff auf Diazokörper wurden in einigen Fällen Ketone erhalten;

¹⁾ Staudinger und Kupfer, B. 44, 2197 [1911] (vergl. Wieland, Die Hydrazine, Verlag von F. Encke, S. 90).

²⁾ Staudinger und Kupfer, l. c.

³⁾ Curtius und Thun, J. pr. [2] 44, 186; Curtius und Kastner, J. pr. [2] 83, 217 [1911].

⁴⁾ Angeli, B. 26, 1718 [1893].

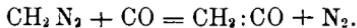
⁵⁾ Schroeter, B. 42, 2345 [1909].

so aus dem Diphenyldiazomethan das Benzophenon, und diese Reaktion ist vielleicht eine Autoxydationsreaktion der Methylenverbindung. Die Frage konnte nicht sicher entschieden werden.

Mit Kohlenoxyd sollten die Methylenlderivate allgemein unter Ketenbildung reagieren; denn bei höherer Temperatur zerfallen die Ketene in Methylenlderivate und Kohlenoxyd¹⁾:

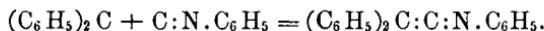


Bei dem Zersetzungsprodukt des Diazomethans, dem Methylen, ließ sich die Reaktion in geringem Umfang realisieren und führte zu dem Keten²⁾:



Die neuen Diazoderivate dagegen, wie z. B. das Diphenyldiazomethan, das Ditolyldiazomethan, auch das Phenylbenzoyldiazomethan, konnten bei ihrer Zersetzung mit Kohlenoxyd nicht in Reaktion gebracht werden. Die Ketenbildung war nicht zu beobachten, auch nicht, als Kohlenoxyd unter hohem Druck (150 Atm.)³⁾ in Anwendung kam, oder als die Diazokörper bei Gegenwart von Nickelcarbonyl zersetzt wurden; beides Versuche, bei denen die hohe Konzentration des Kohlenoxyds die Ketenbildung begünstigen sollte⁴⁾.

Auch das Phenylisonitril, dessen Methylenkohlenstoff viel reaktionsfähiger ist, ließ sich ebenfalls an Diphenylmethylen nicht anlagern; als das Diphenyldiazomethan bei Gegenwart von Isonitril zersetzt wurde, ließ sich das erwartete »Imen« nicht erhalten.



Weiter wurden aromatische Diazoderivate — das Diphenyl-, das Ditolyldiazomethan, ferner das Phenylbenzoyldiazomethan bei Gegenwart von Säureaziden zersetzt⁵⁾ (von Benzoylazid und dem beständigeren *m*- und *p*-Nitro-benzoylazid) in der Erwartung, daß die Methylenlderivate bei ihrer Bildung wenigstens teilweise mit den einwertigen Stickstoffresten in Reaktion treten würden; aber auch hier hatten wir keinen Erfolg, z. B.:



¹⁾ Staudinger und Endle, B. 46, 1437 [1913].

²⁾ Staudinger und Kupfer, B. 45, 504 [1912].

³⁾ Der Direktion der Badischen Anilin- und Soda-fabrik bin ich für die liebenswürdige Überlassung einer Kohlenoxydbombe zu großem Dank verpflichtet.

⁴⁾ Ketene reagieren unter diesen Bedingungen weder mit CO, noch mit Nickelcarbonyl.

⁵⁾ Nach Versuchen von Hrn. Dipl.-Ing. J. Goldstein, Karlsruhe, Diplomarbeit 1912.

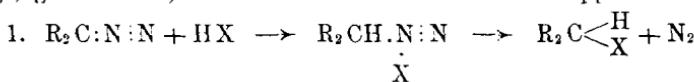
Es entstand vielmehr in allen Fällen das Zersetzungsprodukt des Diazokörpers neben Isocyanaten, den Umwandlungsprodukten der Azide.

Aus diesen Versuchen erhellt die überaus geringe Beständigkeit der Methylenderivate. Bei dem beständigeren Triphenylmethyl und Diphenylstickstoff wurden von Schlenk¹⁾ und Wieland²⁾ eine Reihe analoger Reaktionen, die im Zusammenlagern ungesättigter einwertiger Reste bestanden, durchgeführt³⁾. Das ist beim Triphenylmethyl möglich, weil sein Polymeres, das Hexaphenyläthan, sich leicht entpolymerisiert, während es beim Tetraphenyläthylen nicht der Fall ist.

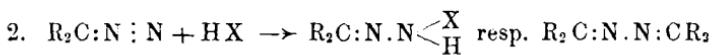
Sonstige Reaktionen der Diazoverbindungen.

Die verschiedenen Diazoverbindungen zeigen eine große Mannigfaltigkeit in der Reaktionsweise, es braucht da nur auf den Unterschied zwischen dem gegen Säuren außerordentlich empfindlichen Diazomethan und dem säurebeständigen Diazomalonester hingewiesen zu werden. Diese Abhängigkeit der Reaktionsfähigkeit der Diazogruppe von den Substituenten wird in einer besonderen Arbeit behandelt.

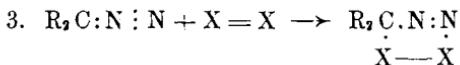
Alle die mannigfältigen Reaktionen der Diazoverbindungen lassen sich durch die von Thiele und Angeli vorgeschlagene Formulierung⁴⁾ gut erklären, und zwar lassen sie sich in 3 Gruppen einteilen:



(z. B. Einwirkung von Halogenen, Säuren, Wasser usw.). Aliphatische Diazoniumsalze, die man mit Säuren als Zwischenprodukte erhalten sollte, waren auch beim Arbeiten bei tiefer Temperatur (-80°) bisher in keinem Fall zu erhalten.



(Ketazinbildung; Reduktion, Einwirkung von Grignardschem Reagens⁵⁾).



(Anlagerung an ungesättigte Verbindungen.)

¹⁾ Vergl. die Einwirkung von NO , NO_2 auf Triphenylmethyl, B. **44**, 1172 [1911].

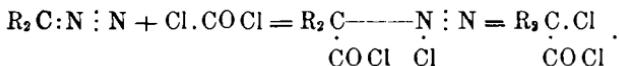
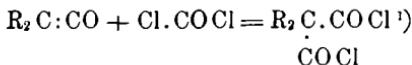
²⁾ Triphenylmethyl und Diphenylstickstoff, A. **381**, 200 [1911].

³⁾ Über die Einwirkung von SO_2 auf Diazoverbindungen wird später berichtet. Vergl. die Reaktion von Stickstoffdioxid und Diazoverbindungen, Wieland und Reisenegger, A. **401**, 244 [1913].

⁴⁾ Vergl. Thiele, B. **44**, 2522, 3336 [1911]; Angeli, G. **24**, II, 46 [1894]; ferner C. **1908**, I, 739.

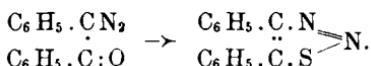
⁵⁾ Vergl. Forster, Soc. **103**, 861; Zerner, M. **34**, 1609.

Die Reaktionen nach Schema 1 sind nach Thiele mit den Ketenreaktionen zu vergleichen. Solche Parallelen wurden noch weiter gefunden, z. B. bei Einwirkung von Phosgen und anderen Säurehaloiden auf Diazoverbindungen:



Hauptsächlich die Ausdehnung dieser Reaktion auf Diazoessigester führte, wie in einer folgenden Arbeit beschrieben wird, zu Resultaten, die die Thielesche Diazoformel zu bestätigen schienen.

Die Frage nach der Konstitution der Diazoverbindungen wird kompliziert durch die Diazoanhydride Wolffs. Diese weichen in einigen Reaktionen erheblich von denen der aliphatischen Diazokörper ab, ohne daß, wie neuerdings mehrfach, so von Dimroth und Schroeter, hervorgehoben wurde, eine andersartige Formulierung dadurch bewiesen wäre²⁾. Und in der Tat bestehen keine grundlegenden Unterschiede. Charakteristisch für die Diazoanhydride war vor allem ihr Verhalten gegen Schwefelwasserstoff, womit sie unter Bildung von Thiodiazolderivaten reagieren³⁾, während Diazoverbindungen durch Schwefelwasserstoff reduziert werden⁴⁾. Aber dieser Unterschied fällt weg, da Phenylbenzoyldiazomethan ein typischer aliphatischer Diazokörper mit Schwefelwasserstoff ebenfalls unter Bildung eines Thiodiazolderivats reagieren kann:



Die große Beständigkeit und die geringe Farbe der Diazoanhydride darf weiter auch nicht dazu führen, diese Verbindungen abzutrennen und anders zu formulieren, da auch bei eigentlichen Diazokörpern große Unterschiede in Farbe und Reaktionsfähigkeit bestehen, worauf Dimroth⁵⁾ ausdrücklich hinweist. Wenn man die jetzt zahlreich bekannten Diazoverbindungen vergleicht, so kommt man nach den Resultaten der folgenden Arbeit zum Ergebnis, daß die nicht carbonylsubstituierten Diazoverbindungen zum großen Teil tieffarbig sind und sehr reaktionsfähige Körper darstellen. Beispiel: Dimethyl- und Diphenyldiazomethan, die monocarbonylsubstituierten

¹⁾ Vergl. B. 47, 40 [1914].

²⁾ Dimroth, A. 373, 336 [1909]; Schroeter, B. 42, 2347 [1909].

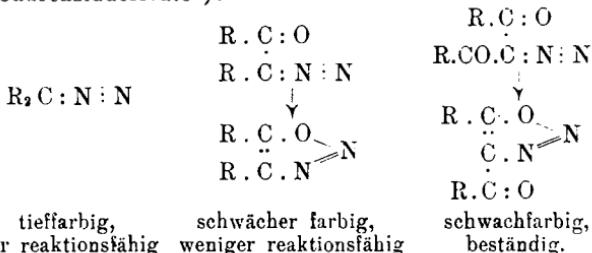
³⁾ Wolff, A. 325, 129; 333, 1.

⁴⁾ Wolff, A. 394, 23 [1910]; Dimroth, A. 373, 338; vergl. ferner Sebald Müller, Dissert., München 1912.

Diazoverbindungen (wie Diazoessigester, Diazoacetophenon¹⁾), sind heller farbig, größtenteils nur gelb gefärbt und gegen Säuren und Säurechloride usw. viel weniger reaktionsfähig. Die dicarbonylsubstituierten Diazoverbindungen, Diazomalonester und die Diazoanhydride sind nur sehr schwach (gelb oder schwachgelb) gefärbt und gegen Säuren und Säurechloride²⁾ außerordentlich beständig.

Zur Formulierung der Diazoverbindungen.

Um den Einfluß des Carbonyls auf die Diazogruppe verständlich zu machen, könnte man in Erweiterung der Thiele-Angelischenen Formel annehmen, daß bei den carbonylsubstituierten Diazoverbindungen eine Furodiazolringbildung erfolgt. Eine solche Formel ist für Diazoessigester schon früher diskutiert worden³⁾, eine analoge auch für die Säureazidderivate⁴⁾:



Die größere Beständigkeit der Diazoanhydride gegenüber den einfachen Furodiazolderivaten kann durch Auftreten der konjugierten Doppelbindung infolge des zweiten Carbonyls erklärt werden, die das Ringsystem stabiler macht. Diese Annahme, die anfangs viele Eigenschaften der Diazoverbindungen zu erklären schien, mußte fallen gelassen werden⁵⁾; denn wenn sie richtig wäre, müßten isomere Diazoanhydride von folgender Zusammensetzung zu erhalten sein:



Derartige Isomere konnten aber bisher nie mit Sicherheit nachgewiesen werden.

Die Diazoanhydride sind danach nichts anderes als disubstituierte β -Dicarbonylverbindungen, und dem entspricht auch ihr Verhalten

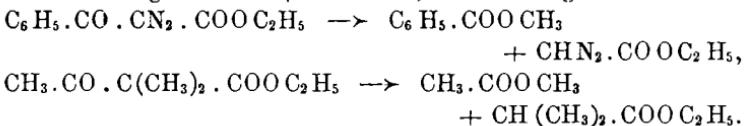
¹⁾ Hierher gehören das gelbe Diazoaceton, der gelbe Diazocampher und das orangefarbige Phenylbenzoyldiazomethan, das rote Diazoisatin (Curtius und Lang, J. pr. [2] 44, 552).

²⁾ Ferner gegen alle Reagenzien, die unter primärer Ringaufspaltung mit der Diazogruppe reagieren, so gegen ungesättigte Verbindungen.

³⁾ Beilstein, Handbuch der organ. Chemie 1893, 1492; Curtius, J. pr. [2] 39, 114 [1881]. ⁴⁾ Freund und Schwartz, B. 29, 2492 [1896].

⁵⁾ Vergl. Referat in Nr. 3 der Schweizer Chemikerzeitung, 1914.

z. B. bei der Spaltung mit Natriumäthylat, wodurch sie wie disubstituierte Acetessigester oder β -Diketone¹⁾ leicht zerlegt werden:



Wenn auch nachgewiesen ist, daß alle Diazoverbindungen, einschließlich der »Diazoanhydride«, gleich konstituiert sind, so bleibt dann noch die Frage bestehen, ob die Thiele-Angelische oder die Curtiussche Formulierung richtig ist. Gegen die erstere könnte man geltend machen, daß dann die dicarbonylsubstituierten nicht so auffallend beständig gegen Säuren sein dürften.

Weiter bewirkt die Carbonylgruppe allgemein eine Vertiefung der Farbe, wenn sie in Nachbarstellung zur ungesättigten Gruppe steht, und es wird eine so konstituierte Verbindung reaktionsfähiger²⁾. Das ist bei Aldehyden, Ketonen, Schiffschen Basen, Hydrazonen beobachtet worden. Nach der Thieleschen Diazoformel sollten also monocarbonylsubstituierte, hauptsächlich aber dicarbonylsubstituierte Diazoverbindungen stärker farbig und reaktionsfähiger sein als die nicht-substituierten, während das Umgekehrte der Fall ist.

Ketone	Phenylhydrazone	Diazoverbindungen
$\text{CH}_3\text{>C:O}$ farblos	$\text{CH}_3\text{>C:N.N<H}$ schwach CH_3	$\text{CH}_3\text{>CN}_2$ rot
$\text{CH}_3\text{.CO}$ $\text{CH}_3\text{>C:O}$ gelb	$\text{CH}_3\text{.CO}$ $\text{CH}_3\text{>C:N.N<H}$ gelb C_6H_5	$\text{CH}_3\text{.CO}$ $\text{CH}_3\text{>CN}_2$ orange
$\text{CH}_3\text{.CO}$ $\text{CH}_3\text{.CO}>\text{C:O}$ orangerot	$\text{CH}_3\text{.CO}$ $\text{CH}_3\text{.CO}>\text{C:N.N<H}$ gelb C_6H_5	$\text{CH}_3\text{.CO}$ $\text{CH}_3\text{.CO}>\text{CN}_2$ gelb
$\text{C}_6\text{H}_5\text{>C:O}$ farblos	$\text{C}_6\text{H}_5\text{>C:N.N<H}$ fast C_6H_5 farblos	$\text{C}_6\text{H}_5\text{>CN}_2$ tief C_6H_5 blau
$\text{C}_6\text{H}_5\text{.CO}$ $\text{C}_6\text{H}_5\text{>C:O}$ gelb	$\text{C}_6\text{H}_5\text{.CO}$ $\text{C}_6\text{H}_5\text{>C:N.N<H}$ gelb C_6H_5	$\text{C}_6\text{H}_5\text{.CO}$ $\text{C}_6\text{H}_5\text{>CN}_2$ orange
$\text{C}_6\text{H}_5\text{.CO}$ $\text{C}_6\text{H}_5\text{.CO}>\text{C:O}$ goldgelb	$\text{C}_6\text{H}_5\text{.CO}$ $\text{C}_6\text{H}_5\text{.CO}>\text{C:N.N<H}$ gelb C_6H_5 $\text{C}_6\text{H}_5\text{.CO}$ $\text{C}_6\text{H}_5\text{>CN}_2$ rot	$\text{C}_6\text{H}_5\text{.CO}$ $\text{C}_6\text{H}_5\text{.CO}>\text{CN}_2$ hellgelb
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OCO}$ $\text{H}>\text{C:O}$ farblos	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OCO}$ $\text{H}>\text{C:N.N<H}$ ⁴⁾ fast C_6H_5 farblos	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OCO}$ $\text{H}>\text{CN}_2$ citronengelb
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OCO}$ $\text{C}_2\text{H}_5\text{OCO}>\text{C:O}$ hell $\text{C}_2\text{H}_5\text{OCO}$ $\text{C}_2\text{H}_5\text{OCO}>\text{C:O}$ grüngelb	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OCO}$ $\text{C}_2\text{H}_5\text{OCO}>\text{C:N.N<H}$ gelb C_6H_5	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OCO}$ $\text{C}_2\text{H}_5\text{OCO}>\text{CN}_2$ blaßgelb

¹⁾ Vergl. Dieckmann, B. 33, 2670 [1900]; 41, 1260 [1908].

²⁾ Staudinger und Con, A. 384, 55.

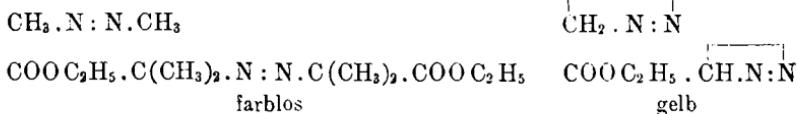
³⁾ In der Richtung der Pfeile Zunahme der Reaktionsfähigkeit und Farbvertiefung.

⁴⁾ Säure hellgelb.

Allerdings beeinflußt die Carboxäthylgruppe auch die Ketengruppe anders wie erwartet; der Ketendicarbonester, über den später ausführlich berichtet wird¹⁾, das Analogon des Diazomalonesters, ist auffallenderweise farblos, und weicht in einer Reihe von Reaktionen vom Verhalten der übrigen Ketene ab, und dies könnte gerade für die Thielesche Formel sprechen²⁾.

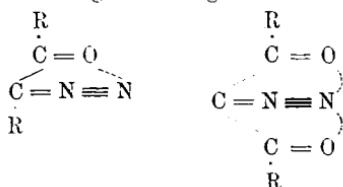
Nehmen wir dagegen die alte Curtiussche Formel für die Diazoverbindungen an, so wird die Wirkung der Carbonylgruppe auf die Diazogruppe sowohl in Bezug auf Farbe wie auf Reaktionsfähigkeit durch Folgendes verständlich:

Die Diazoverbindungen sind Azomethylderivate. Auf die Azo-gruppe wirkt, wie auf andere chromophore Gruppen, das Carbonyl nur in α -Stellung farbvertiefend, nicht aber in β -Stellung. Vom farblosen Azomethan leitet sich der farbige Azodicarbonester und Azo-dibenzoyl ab, dagegen sind die Azoisobuttersäureester fast farblos, worauf Thiele ausdrücklich aufmerksam macht³⁾. Im Diazoessigester und Diazomalonester steht nach der Curtiusschen Formulierung das Carbonyl zur Azogruppe in β -Stellung, und die Verbindungen haben also annähernd dieselbe Farbe wie das Diazomethan, das zum Unterschied vom Azomethan infolge Ringschluß schon farbig ist:



¹⁾ Vergl. Hirzel, Dissert., Zürich 1916.

²⁾ Um den Einfluß des Carbonyls auf die Diazogruppe zu erklären, könnte man nebervalenzartige Bindungen wie folgt annehmen:

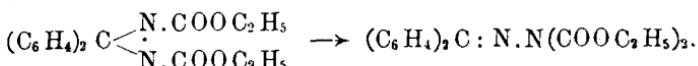


Damit stimmen aber die Resultate einer folgenden Arbeit nicht überein, worin nachgewiesen wird, daß die dicarbonylsubstituierten Diazoverbindungen gegen Säuren zwar recht beständig sind, aber beim Erhitzen zum Teil sehr leicht ihren Stickstoff abspalten, so daß sich hier die festere Bindung der Stickstoffatome nicht bemerkbar macht. Weiter ist nicht zu verstehen, daß die relativ gesättigte Carboxäthylgruppe die Diazogruppe viel stärker stabilisiert als eine Benzoyl- oder Acetylgruppe, deren ungesättigtes Carbonyl die Diazogruppe stärker binden sollte.

³⁾ A. 290, 36.

Die Azidderivate sind, wie in diesem Zusammenhang erwähnt werden soll, anorganisch substituierte Azoverbindungen. Anorganische Substituenten, die an die chromophore Gruppe gebunden sind, erhöhen die Farbe, hauptsächlich, wenn sich beide Gruppen im Ring befinden¹⁾ (z. B. Thiadiazol). Gleichzeitig wird die Reaktionsfähigkeit der Gruppe sehr verringert²⁾; so haben die schwach gefärbten Diazoamidooverbindungen, ferner die Diazoäther, eine relativ reaktionsträge Azogruppe³⁾. Danach ist es verständlich, daß die Azidderivate farblos sind, ferner, daß sie reaktionsträger sind als die entsprechenden aliphatischen Diazoverbindungen⁴⁾.

Die Reaktionen der Diazokörper scheinen aber schwer mit der Curtiusschen Formel vereinbar! Es wurde die Beobachtung gemacht, daß sich eine Hydraziverbindung sehr leicht in ein Hydrazon umlagert, daß also ein analoger 3-Ring sehr leicht aufgespalten wird:



Die Reaktion der Diazoverbindungen könnte danach mit der Curtiusschen Formel erklärt werden, wenn man, wie früher, eine Aufspaltung des Ringes annimmt.

Die starken Unterschiede in der Reaktionsfähigkeit der Diazo- verbindungen gegen Säuren, Säurechloride, Halogen und weiter gegenüber ungesättigten Verbindungen müssen danach auf einer verschiedenen Tendenz der Ringaufspaltung beruhen, und die Carbonylgruppe, speziell die Carboxäthylgruppe, müßte die Festigkeit des Dreiringes außerordentlich erhöhen⁵⁾. Für eine derartige Wirkung dieser Gruppe auf Dreiringderivate gibt es eine Reihe von Beispielen. So sind Trimethylencarbonsäuren weitaus beständiger als das Trimethylen, eine auffallende Beobachtung, auf die Buchner hinweist⁶⁾. Ebenso scheint auch der Hydraziring nach dem wenigen bisher vorliegenden Material zu urteilen, durch Carboxäthylgruppen stabiler zu werden. Von Interesse wäre ein genauerer Vergleich von Phenylazid mit Benzoyl-

¹⁾ Vergl. Stobbe, A. 349, 353 [1906].

²⁾ Staudinger und Con. I. c. S. 47.

³⁾ Die Azogruppe dieser Verbindungen reagiert z. B. nicht mit Diphenylketen. Untersuchungen darüber werden später veröffentlicht.

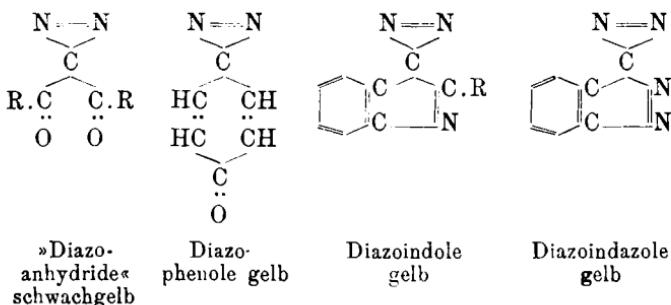
⁴⁾ Das Gleiche gilt für das Stickoxydul

⁵⁾ Vergl. darüber Dimroth, A. 373, 338. Wieland, Die Hydrazone, S. 102.

⁶⁾ Buchner, A. 284, 197.

azid und Azidocarbonester, wo analoge Verhältnisse vorzuliegen scheinen¹⁾.

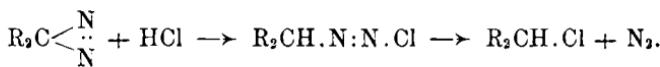
Aber nicht nur die Carbonylgruppe wirkt auf die Diazogruppe farberhörend und verringert die Reaktionsfähigkeit gegen Säuren, sondern andere ungesättigte Gruppen wirken in derselben Weise mehr oder weniger stark. Beispiele sind: Vinyldiazomethan, worauf schon Dimroth hinweist²⁾, Diazoacetonitril³⁾, diazomethandisulfonsaures Kalium⁴⁾; hierher gehören weiter die Diazophenole⁵⁾, Diazoindole⁶⁾, Diazoindazole⁷⁾, alles Verbindungen, die im Vergleich zu den einfachen disubstituierten Diazomethanderivaten relativ wenig farbig und, soweit sie bisher geprüft wurden, gegen Säuren usw. auch relativ stabil sind:



Bei der Curtiusschen Formulierung können wir dann folgende Reaktionsmöglichkeiten bei Diazoverbindungen unterscheiden:

1. Reaktionen unter Aufspaltung des Rings.

Bei Einwirkung von Säuren, Basen, Wasser, Alkoholen, Halogen, Säurehaloïden:



¹⁾ Benzoylazid zeigt nicht die Additionsreaktionen des Phenylazids.

²⁾ Dimroth, A. 373, 336; vergl. Nirdlinger und Acree, Am. 43, 381 [1910]. Die Farbe ist allerdings hellrot.

³⁾ Orangegegelbe Flüssigkeit, Curtius, B. 31, 2459 [1898].

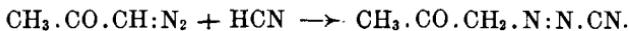
⁴⁾ Gelbe Krystalle, Pechmann, B. 28, 2374 [1895].

⁵⁾ Hantzsch und Davidson, B. 29, 1522 [1896]; vergl. auch das Phenylimidochinondiazid, B. 35, 888 [1902]. Zur Konstitution vergl. Wolff, A. 312, 126; Klemenc, B. 47, 1407 [1914].

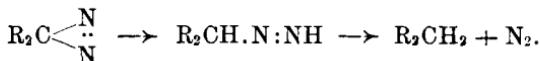
⁶⁾ C. 1904, I, 1356; 1905, II, 899; 1906, II, 1127; vergl. ein Diazo-pyrrollderivat, C. 1905, II, 900; ferner das Diazotetrazol, Thiele, A. 270, 60.

⁷⁾ Bamberger, B. 32, 1773 [1899]; A. 305, 327; zur Konstitution, Hantzsch, B. 35, 891 [1902].

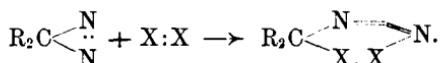
Die Zwischenprodukte dürften in der Regel nicht beständig sein, aber bei der Einwirkung von Cyankalium auf Diazoaceton¹⁾, ferner bei der von Sulfit auf Diazoverbindungen²⁾ wurden die primären Produkte erhalten:



Bei der Reduktion von Diphenyldiazomethan, Diphenyldiazomethan und Diazoessigester nach der Paalschen Methode erhält man, wie noch ausführlicher mitgeteilt werden soll, Diphenylmethan, Fluoren resp. Essigester neben Stickstoff, eine Reaktion, die durch folgende Gleichung erklärt werden kann:

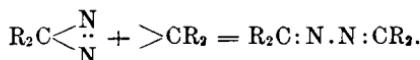


Hierher gehört natürlich auch die Einwirkung von ungesättigten Verbindungen auf Diazokörper:



Alle diese Reaktionen erfolgten übereinstimmend mit dem Gesagten am leichtesten bei den nicht carbonylsubstituierten Diazoverbindungen, schwerer bei den monocarbonylsubstituierten, am schwersten bei den dicarbonylsubstituierten. Bei letzteren ist z. B. eine Addition an ungesättigte Verbindungen bisher noch nicht beobachtet worden.

Bei der Ketazinbildung reagiert das Methylenderivat mit dem Diazoproduct ganz analog:



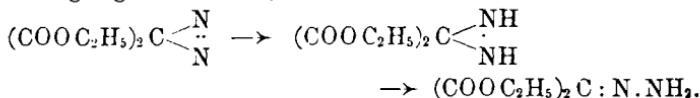
Daher beobachtet man die Ketazinbildung nur bei solchen Diazoverbindungen, deren Ring leicht aufgespalten wird, nicht aber bei carbonyl- und dicarbonylsubstituierten Diazoverbindungen.

2. In einigen Fällen wird auch die Addition an der Azogruppe erfolgen, hauptsächlich dann, wenn die Tendenz zur Ringaufspaltung gering ist. Die primären Hydraziverbindungen dürften aber, nach bisherigen Erfahrungen zu schließen, sehr unbeständig sein und in Hydrazone sich umlagern. So wurde bei der Reduktion des Diazo-malonesters nach Paal nicht Malonester erhalten, sondern Mesoxal-esterhydrazon; der gegen Ringaufspaltung sehr beständige Diazomalon-

¹⁾ Wolff, A. 394, 41; vergl. das analoge Acetophenonderivat, Wolff, A. 325, 149.

²⁾ Vergl. Wieland, I. c., S. 106; Pechmann, B. 28, 1848, 2374 [1895].

ester lagert eben Wasserstoff an die Azogruppe an und die Hydraziverbindung lagert sich um¹⁾:



3. Stickstoffabgabe beim Erhitzen unter primärer Bildung von Methylenderivaten, eine Reaktion, die im ersten Teil der Arbeit behandelt ist. Diese Zersetzung wird von Substituenten ganz anders beeinflußt als die Ringöffnung nach Reaktion I. Die Tendenz der Stickstoffabgabe beim Erhitzen steht nach Untersuchungen einer folgenden Arbeit nämlich mit der Stabilität der Diazoverbindungen gegen Säuren in keinem Zusammenhang. Das gegen Säuren sehr beständige Dibenzoyldiazomethan verliert seinen Stickstoff sehr leicht.

Von den neuen Diazoverbindungen sollen endlich noch die Absorptionsspektren untersucht werden und so die Hantzschschen Untersuchungen²⁾, die ja auch für die Curtiussche Formel sprachen, noch weiter ausgedehnt werden. Hr. Dr. Lifschitz teilt als vorläufiges Resultat mit, daß das Diphenylendiazomethan ein dem Azo-benzol ähnliches Absorptionsspektrum zeigt.

Sind durch diese Diskussion auch noch nicht alle Bedenken gegen die Curtiussche Formel weggeräumt, bleibt z. B. noch unverständlich, warum sich denn der Diazoessigester nicht in Isodiazoessigester umlagert, so kann doch durch diese neuen Resultate die Curtiussche Formel wesentlich gestützt werden, und wir werden sie in den folgenden Arbeiten anwenden, hoffen aber durch eine Reihe noch im Gang befindlicher Untersuchungen einen definitiven Entscheid über die Konstitution der Diazokörper liefern zu können.

197. H. Staudinger und Alice Gaule:

Vergleich der Stickstoff-Abspaltung bei verschiedenen alpha-tischen Diazoverbindungen^{2).}

[Mitteilung aus dem Chem. Institut der Techn. Hochschule Zürich.]
 (Eingegangen am 27. Juni 1916.)

Vergleicht man eine größere Zahl aliphatischer Diazoverbindungen, die sogenannten Diazoanhydride inbegriffen, in ihren Reaktionen, so fällt auf, daß sie sich in ihrer Tendenz, namentlich unter dem Einfluß von Säuren Stickstoff abzuspalten, einerseits und in ihrer Farbe

¹⁾ Nach Versuchen von Fr. A. Gaule.

²⁾ A. Hantzsch und J. Lifschitz, B. 45, 3011 [1912].

3) Aliphatische Diazoverbindungen, 4. Mitteilung.