

Bestimmung des Drehvermögens in Aceton:

Fraktion 1: c = 2.011, l = 1 dm, $\alpha = -1.33^\circ$, $[\alpha]_D = -66.1^\circ$.
 .. 2: c = 2.046, l = 1 .., $\alpha = -1.36^\circ$, .. = -66.5°.
 .. 3: c = 2.166, l = 1 .., $\alpha = -1.43^\circ$, .. = -66.0°.
 .. 4: c = 1.384, l = 1 .., $\alpha = -0.92^\circ$, .. = -66.5°.

Einwirkung von Methylalkohol auf den Allen-ester: 1.52 g Ester wurden mit 10 ccm absol. Methylalkohol 16 Stdn. am Wasserbade erhitzt. Hierauf wurde die Hauptmenge des Alkohols abdestilliert und der letzte Rest im Vakuum entfernt. Beim Erhitzen bis 150° im Vakuum wurde weder hier, noch beim folgenden Versuch auch nur eine Spur von Menthol erhalten.

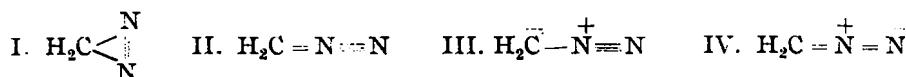
Einwirkung von Cetylalkohol bei Gegenwart von Äthylalkohol: 1.8 g Allen-ester, 3.2 g Cetylalkohol und 8 ccm absol. Äthylalkohol wurden im Bombenrohr 18 Stdn. auf 100° und 16 Stdn. auf 140° erhitzt. Bei der darauffolgenden Vakuum-Destillation des braunen Reaktionsproduktes (nach Entfernung des Äthylalkohols) sublimierte bei 132° in sehr geringer Menge eine farblose Substanz über, die sich durch den Schmp. (49—50°) und Misch-Schmp. (ebenso) als reiner Cetylalkohol erwies.

99. Hans Lindemann, August Wolter und Rudolf Groger: Die Konstitution der aliphatischen Diazoverbindungen.

[Aus d. Chem. Institut d. Techn. Hochschule Braunschweig.]

(Eingegangen am 1. Februar 1930.)

Die Auffassung über die Konstitution der aliphatischen Diazoverbindungen hat dieselben Wandlungen durchgemacht wie die Anschauung über die Struktur der Stickstoffwasserstoffsäure und ihrer Ester¹⁾. Während Curtius, der Entdecker beider Körperfamilien, ihnen ringförmigen Bau entsprechend der Formel I zuschrieb²⁾, haben später Angeli³⁾ und Thiele⁴⁾ unabhängig voneinander die offene Formel II in den Vordergrund gestellt.



Für die Azide ist kürzlich die Richtigkeit der Dreiring-Formel dargetan worden¹⁾. Damit ergibt sich die Frage, ob auch für die aliphatischen Diazoverbindungen die alte Struktur-Auffassung von Curtius zutrifft.

Vom Standpunkt der Oktett-Theorie aus ist Formel II unmöglich. Das am Kohlenstoff haftende Stickstoffatom hat — bei Abwesenheit von Elektro-valenzen — seine äußere Elektronen-Schale schon bei Betätigung von drei Covalenzen aufgefüllt. Die Formel II ist dennach durch III mit semipolarer Doppelbindung oder durch IV mit drittelpolarer Dreifachbindung zu ersetzen⁵⁾.

¹⁾ B. 61, 1529 [1928].

²⁾ B. 23, 3023, 3036 [1890]; Journ. prakt. Chem. [2] 39, 107 [1889].

³⁾ Atti R. Accad. Lincei 20, I 626. ⁴⁾ B. 44, 2522 [1911].

⁵⁾ vergl. die gleichen Verhältnisse bei der von Thiele für die Stickstoffwasserstoffsäure angenommenen Formel. B. 61, 1529 [1928].

Bei der wiederholt bestätigten⁶⁾ Zuverlässigkeit derartiger Voraussagungen der Oktett-Theorie darf man die Formel II von vornherein als ausgeschlossen betrachten. In Frage kommen also nur I, III und IV. Wir haben durch Bestimmung des Parachors⁷⁾ zwischen der cyclischen und den beiden offenen Formeln zu entscheiden versucht. Als geeignete, bei Zimmer-Temperatur flüssige Diazoverbindungen haben wir den Methyl⁸⁾, den Äthyl⁹⁾ und den *n*-Butylester¹⁰⁾ der Diazo-essigsäure, das Diazo-aceton¹¹⁾ und den Diazo-bernsteinsäure-ester¹²⁾ herangezogen, ferner den Methyl¹³⁾ und Äthylester¹⁴⁾ der Diazo-acetessigsäure, die gleichen Ester der Diazo-malonsäure¹⁵⁾ und das Diazo-acetyl-aceton¹⁶⁾. Ein Teil dieser Verbindungen ist bisher in reinem Zustande nicht bekannt geworden. Die Herstellung analysen-reinen Materials machte aber keine Schwierigkeiten, da sich herausstellte, daß sämtliche zehn untersuchten Diazoverbindungen im Vakuum oder Hochvakuum unzersetzt destilliert werden können. Explosionen haben sich dabei niemals ereignet, wenn ein Überhitzen der Flüssigkeiten vermieden wurde (Heizbäder!).

Tabelle I.

| | t° | d ₄ ²⁵ | γ dyn/cm | P gef. |
|---|------|------------------------------|-------------|-----------|
| 1. Diazo-aceton | 19.0 | 1.068 | 35.4 | 191.9 |
| 2. Diazo-essigsäure-methylester | 25.0 | 1.158 | 33.3 | 207.2 |
| 3. Diazo-essigsäure-äthylester | 21.0 | 1.088 | 31.5 | 248.3 |
| 4. Diazo-essigsäure- <i>n</i> -butylester | 20.3 | 1.023 | 30.3 | 326.0 |
| 5. Diazo-bernsteinsäure-diäthylester | 18.0 | 1.127 | 33.9 | 428.4 |
| 6. Diazo-acetessigsäure-methylester | 22.5 | 1.177 | 35.7 | 295.0 |
| 7. Diazo-acetessigsäure-äthylester | 19.0 | 1.136 | 33.4 | 330.3 |
| 8. Diazo-acetylacetone | 22.0 | 1.145 | 38.9 | 274.9 |
| 9. Diazo-malonsäure-dimethylester | 20.5 | 1.287 | 38.2 | 305.4 |
| 10. Diazo-malonsäure-diäthylester | 18.0 | 1.172 | 33.4 | 381.6 |

⁶⁾ vergl. z. B. Sugden, Journ. chem. Soc. London **127**, 1527 [1925], **1927**, 1173, 1928, 263. — Phillips, ebda. **127**, 2552 [1925], **1926**, 2079, **1927**, 188. — Bell u. Bennett, ebda. **1927**, 1798. — Lindemann u. Thiele, B. **61**, 1529 [1928]. — Perschke, B. **62**, 3054 [1929].

⁷⁾ S. Sugden, Journ. chem. Soc. London **125**, 1177 [1924]. Ausführliche Angaben über den Parachor und seine Anwendung findet man bei S. Sugden, „The Parachor and Valency“, London 1929; ein übersichtliches Referat gibt A. Sippel in der Ztschr. angew. Chem. **1929**, 849.

⁸⁾ Curtius, Journ. prakt. Chem. [2] **38**, 406 [1888], **44**, 564 [1891].

⁹⁾ Curtius, Journ. prakt. Chem. [2] **38**, 401 [1888], **44**, 564 [1891].

¹⁰⁾ Skinner, Journ. Amer. chem. Soc. **46**, 736 [1924].

¹¹⁾ L. Wolff, A. **394**, 38 [1912].

¹²⁾ Levene u. Mikeska, Journ. biol. Chem. **45**, 593 [1921], **52**, 485 [1922]; Chiles u. Noyes, Journ. Amer. chem. Soc. **44**, 1798 [1922].

¹³⁾ Noch nicht beschrieben; vergl. im Versuchs-Teil.

¹⁴⁾ L. Wolff, A. **325**, 134 [1902]; Staudinger, Becker u. Hirzel, B. **49**, 1985 [1916].

¹⁵⁾ Der Methylester ist noch nicht beschrieben (vergl. im Versuchs-Teil); über den Äthylester vergl. Piloty u. Neresheimer, B. **89**, 514 [1906]; Dimroth, A. **878**, 338 [1910]; Staudinger, Becker u. Hirzel, B. **49**, 1983 [1916].

¹⁶⁾ L. Wolff, A. **325**, 139 [1902], **394**, 36 [1912].

Der Parachor ist eine Funktion der Oberflächen-Spannung. Seine Bestimmung setzt also die Kenntnis dieser Größe voraus. Zu ihrer Messung verwandten wir die sehr praktische Neukonstruktion des Capillarimeters von Cassel¹⁷⁾, die ebenso rasch wie zuverlässig arbeitet. Die Dichten wurden wie üblich im Pyknometer bestimmt. Alle Substanzen wurden kurz vor oder nach der Messung durch Analyse auf Reinheit geprüft. Die von uns gefundenen Werte sind in Tabelle I (S. 703) zusammengestellt.

Es war nunmehr zu untersuchen, ob die für den Parachor gefundenen Zahlen ($P_{\text{gef.}}$) mit den für die offenen Formeln (III und IV) berechneten oder mit den für die Dreiring-Struktur (I) zu erwartenden Daten übereinstimmen. Die Ermittlung dieser theoretischen Werte erfolgte ganz ebenso wie das früher¹⁾ für die entsprechenden Formeln der Azide geschah; es kann deshalb hier auf die damals gemachten Ausführungen verwiesen werden. Die so berechneten Zahlen sind in der Tabelle 2 mit den gefundenen zusammengestellt; auch für die von der Oktett-Theorie abgelehnte Formel II sind die theoretischen Werte aufgenommen.

Tabelle 2.

| | $P_{\text{gef.}}$ | P berechnet für Formel | | | |
|--|-------------------|------------------------|-------|-------|-------|
| | | I | II | III | IV |
| 1. Diazo-aceton | 191.9 | 190.9 | 220.8 | 196.0 | 195.8 |
| 2. Diazo-essigsäure-methylester | 207.2 | 207.7 | 237.6 | 212.8 | 212.6 |
| 3. Diazo-essigsäure-äthylester | 248.3 | 246.7 | 276.6 | 251.8 | 251.6 |
| 4. Diazo-essigsäure-n-butylester | 326.0 | 324.7 | 354.6 | 329.8 | 329.6 |
| 5. Diazo-bernsteinsäure-diäthylester | 428.4 | 428.5 | 458.4 | 433.6 | 433.4 |
| 6. Diazo-acetessigsäure-methylester | 295.0 | 294.7 | 324.6 | 299.8 | 299.6 |
| 7. Diazo-acetessigsäure-äthylester | 330.3 | 333.7 | 363.6 | 338.8 | 338.6 |
| 8. Diazo-acetylacet | 274.9 | 277.9 | 307.8 | 283.0 | 282.8 |
| 9. Diazo-malonsäure-dimethylester | 305.4 | 311.5 | 341.4 | 316.6 | 316.4 |
| 10. Diazo-malonsäure-diäthylester | 381.6 | 389.5 | 419.4 | 394.6 | 394.4 |

Der Vergleich der Daten zeigt alsbald, daß die Formel II — wie erwartet, — gänzlich unhaltbar ist. Aber auch die oktett-theoretisch zulässigen offenen Formeln III und IV glauben wir ausscheiden zu sollen. Der Unterschied zwischen den für sie berechneten Werten und den für die Dreiring-Formel (I) zu erwartenden Daten ist zwar nicht groß, und einzelne Bestimmungen fallen zwischen beide Gruppen, aber für alle zehn untersuchten Substanzen stimmen die gefundenen Daten mit den für die Dreiring-Struktur errechneten am besten überein¹⁸⁾. Die Diazoverbindungen besitzen demnach, wie die Ester der Stickstoffwasserstoffsäure, cyclischen Bau. Zu dem gleichen Ergebnis ist in neuester Zeit auch N. V. Sidgwick¹⁹⁾ gekommen, der auf Grund der Siedepunktlage der Diazoverbindungen die Anwesenheit

¹⁷⁾ Der Apparat wurde uns von der Firma Ströhlein & Co. in Braunschweig in entgegenkommender Weise zur Verfügung gestellt.

¹⁸⁾ Bei den beiden Estern der Diazo-malonsäure (Substanzen 9 und 10) liegen die gefundenen Werte noch erheblich unter den für den Dreiring berechneten; wir kommen auf diesen Umstand noch zurück (vergl. S. 707/8).

¹⁹⁾ Journ. chem. Soc. London 1929, 1108; vergl. auch die auf S. 715 folgende Mitteilung.

von Elektro-valenzen in ihren Molekülen, wie sie die Formeln III und IV verlangen, für ausgeschlossen hält.

Gegen dieses Resultat scheinen die Ergebnisse von Untersuchungen zu sprechen, die in den letzten Jahren von P. A. Levene und L. A. Mikeska²⁰⁾ einerseits und von W. A. Noyes und seiner Schule²¹⁾ andererseits durchgeführt worden sind. Die genannten Autoren erhielten aus optisch aktiven Amino-estern aktive Diazoverbindungen. Das Drehungsvermögen dieser Stoffe erwies sich allerdings in allen Fällen als so gering, daß die Frage aufgeworfen worden ist, ob es nicht auf kleine Beimengungen anderer Substanzen (etwa unveränderten Amino-esters oder aus ihm gebildeten Oxy-säure-esters) zurückgeführt werden muß. Ist die Rotation tatsächlich den Diazoverbindungen eigentümlich, so muß in ihnen eine offene Kette vorhanden sein; denn die cyclische Struktur (I) besitzt keinerlei Asymmetrie-Zentrum. Die offene Formel III (x_1 und x_2 statt H_2) dagegen würde das Drehungsvermögen verständlich erscheinen lassen; denn das in ihr vorhandene, mit drei verschiedenen Substituenten und einer elektrischen Ladung behaftete Kohlenstoffatom kann genau so als Asymmetrie-Zentrum fungieren²²⁾ wie das entsprechende Schwefelatom²³⁾.

Die Beschäftigung mit dem Diazo-bernsteinsäure-ester gab uns willkommene Gelegenheit, die Angaben der amerikanischen Forscher nachzuprüfen. Wir können sie in allem wesentlichen bestätigen. Unser aus *l*-Asparaginsäure hergestellter Diazo-ester erwies sich als rechtsdrehend, und zwar fanden wir ein etwas größeres Rotationsvermögen als Levene und Mikeska. Wir bestimmten $[\alpha]_{D}^{19.6}$ zu $+1.80^{\circ}$, an einem anderen Präparat $[\alpha]_{D}^{19.6}$ zu $+1.89^{\circ}$, während die genannten Autoren $[\alpha]_{D}^{20}$ bis zu $+1.5^{\circ}$ angeben. Eine Linksdrehung, wie sie Chiles und Noyes im Gegensatz zu Levene und Mikeska fanden, haben wir in keinem Falle beobachtet. Die Anwesenheit einer optisch aktiven Verunreinigung, auf die die Drehung zurückgeführt werden könnte, halten wir mit den amerikanischen Autoren für ausgeschlossen. Levene und Mikeska haben diese Möglichkeit bereits auf Grund einer eingehenden Untersuchung der Spaltprodukte des aktiven Diazo-bernsteinsäure-esters abgelehnt. Wir sind auf anderem Wege zu dem gleichen Ergebnis gelangt.

Zunächst beruht das Rotationsvermögen des Diazo-bernsteinsäure-esters bestimmt nicht auf der Anwesenheit unveränderten Asparaginsäure-esters; denn wir fanden keinen geringeren Drehwert, als wir die ätherische Lösung des rohen Diazo-bernsteinsäure-esters vor der Destillation 3-mal mit verd. Salzsäure gründlich ausschüttelten. Durch dieses Reinigungsverfahren aber hätte beigemengter Amino-ester, der in verd. Salzsäure leicht löslich ist, wenigstens teilweise entfernt werden und das Drehungsvermögen dementsprechend sinken müssen. Aber auch eine Verunreinigung des Diazo-bernsteinsäure-esters mit Äpfelsäure-ester, der ja bei der Herstellung des Diazo-esters aus Asparaginsäure-ester und salpetriger Säure immerhin entstehen könnte, ist sicher nicht die Ursache der Rotation. Denn erstens dürfte der aus *l*-Asparaginsäure-

²⁰⁾ Journ. biol. Chem. **45**, 592 [1920], **52**, 485 [1922], **55**, 795 [1923].

²¹⁾ Journ. Amer. chem. Soc. **44**, 1798 [1922], **48**, 2404 [1926].

²²⁾ Werner, Lehrbuch d. Stereochemie, Jena 1904, S. 316ff.; Kuhn u. Albrecht, B. **60**, 1297 [1927].

²³⁾ Smiles, Journ. chem. Soc. London **77**, 1174 [1900]; Pope u. Peachy, ebda. S. 1072; Pope u. Neville, ebda. **81**, 1552 [1902]; Phillips u. Mitarbeiter, ebda. **127**, 2552 [1925], **1926**, 2079; Beil u. Bennett, ebda. **1927**, 1798.

ester gewonnene Äpfelsäure-ester nach links drehen²⁴⁾ und zweitens besitzt, wie wir feststellten, eine Lösung aktiven Äpfelsäure-esters in Diazo-bernsteinsäure-ester eine so geringe Rotation, daß der Diazo-ester 14.7% rechtsdrehenden Äpfelsäure-ester enthalten müßte, um den gefundenen Drehwert von +1.80° zu zeigen! Wir mußten ihm nämlich 14.7% linksdrehenden Äpfelsäure-ester zusetzen, um seine Rechtsdrehung aufzuheben. Eine derartig starke Beimengung aber ist nach den für den Diazo-bernsteinsäure-ester gefundenen Analysen-Werten völlig ausgeschlossen. Wir fanden bei der Stickstoff-Bestimmung den N-Gehalt des Esters zu 14.12%; berechnet werden für den reinen Diazo-bernsteinsäure-ester 14.00%, während eine Mischung mit 14.7% Oxy-säure-ester nur 11.9% N liefern würde.

Schließlich könnte als Ursache des Rotationsvermögens noch die Anwesenheit eines aktiven 4-Piperidon-2,3,6-tricarbonsäure-esters in Frage kommen, — eines Stoffes, der drei asymmetrische Kohlenstoffatome besitzen würde, und dessen Bildung durch Kondensation von Asparaginsäure-ester mit Äpfelsäure-ester verständlich wäre. Aber auch diese Möglichkeit muß ausscheiden, da die γ -Pyridone starke Basen sind, jenes Produkt also bei der Extraktion der ätherischen Lösung des Diazo-esters mit verd. Salzsäure — wie der Amino-ester — sicherlich entfernt worden wäre. Wir kommen demnach — in Übereinstimmung mit der von Levene und Mikeska vertretenen Ansicht — zu dem Ergebnis, daß die beobachtete Rotation dem Diazo-bernsteinsäure-ester eigentümlich ist.

Es stehen sich also zwei Tatsachen anscheinend unversöhnlich gegenüber: die Parachor-Bestimmung weist auf die Dreiring-Struktur der Diazoverbindungen hin; das Rotationsvermögen gewisser Vertreter dagegen ist nur bei Annahme der offenen Formel III verständlich. Dieser Widerspruch findet eine einfache Lösung, wenn man der Annahme folgt, daß in den Diazokörpern Gemische zwischen viel ringförmiger und wenig offener Verbindung vorliegen. Die Gegenwart kleinerer Mengen der Kettenformen würde — bei der geringen Differenz zwischen den P-Werten für die Formeln I sowie III u. IV (vergl. Tabelle 2) — im Parachor naturgemäß kaum zum Ausdruck kommen können; andererseits findet auch der niedrige Betrag des Drehungsvermögens aller aktiven Diazokörper damit seine Erklärung. Und schließlich ist auch das chemische Verhalten der Diazoverbindungen mit einer solchen Vorstellung durchaus vereinbar — besonders dann, wenn man annimmt, daß *cyclo-* und *strepto*-Form miteinander im Gleichgewicht stehen; denn diese Stoffe reagieren bei manchen Umsetzungen so, als ob sie ringförmigen Bau besäßen, bei anderen wieder wie Verbindungen mit einer offenen Kette²⁵⁾. Wir kommen also zu dem Ergebnis, daß die aliphatischen Diazoverbindungen den Dreiring gemäß Formel I enthalten, daß daneben aber die Anwesenheit auch der offenen Formen anzunehmen ist.

Für ihre Gegenwart scheint uns auch das Refraktionsvermögen der Diazoverbindungen zu sprechen. Die mit der „Neukonstruktion“ des Pulfrichschen Refraktometers vorgenommenen Messungen konnten nur für die α - und β -, nicht aber für die γ -Linie des Wasserstoff-Spektrums durchgeführt werden, da alle untersuchten Diazoverbindungen starke Absorption

²⁴⁾ vergl. das Verhalten der entsprechenden Säure und ihres Amids nach Walden, B. 28, 2772 [1895].

²⁵⁾ vergl. z. B. H. Staudinger, B. 49, 1889ff. [1916]; Helv. chim. Acta 5, 87 [1922]; H. Staudinger und G. Lüscher, Helv. chim. Acta 5, 75 [1922].

im Violett aufweisen. Wir fanden folgende Werte für das Brechungsvermögen und die spezifischen Exaltationen:

Tabelle 3.

| | M_α | | M_β | | $E\Sigma_a$ | $E\Sigma_b$ |
|---|------------|-------|-----------|-------|-------------|-------------|
| | Ber. | Gef. | Ber. | Gef. | | |
| 1. Diazo-aceton | 20.09 | 22.47 | 20.50 | 23.38 | 2.82 | 3.43 |
| 2. Diazo-essigsäure-methylester | 21.73 | 23.21 | 22.15 | 23.92 | 1.48 | 1.77 |
| 3. Diazo-essigsäure-äthylester | 26.33 | 28.23 | 26.82 | 29.10 | 1.67 | 2.00 |
| 4. Diazo-essigsäure- <i>n</i> -butylester | 35.53 | 37.49 | 36.16 | 38.49 | 1.38 | 1.63 |
| 5. Diazo-bernsteinsäure-diäthylester | 46.37 | 48.31 | 47.16 | 49.65 | 0.97 | 1.24 |
| 6. Diazo-acetessigsäure-methylester | 30.93 | 33.65 | 31.50 | 34.68 | 1.91 | 2.24 |
| 7. Diazo-acetessigsäure-äthylester | 35.53 | 38.08 | 36.17 | 39.21 | 1.63 | 1.95 |
| 8. Diazo-acetylaceton | 29.29 | 32.21 | 29.86 | 33.34 | 2.32 | 2.76 |
| 9. Diazo-malonsäure-dimethylester | 32.57 | 34.53 | 33.15 | 35.52 | 1.24 | 1.50 |
| 10. Diazo-malonsäure-diäthylester | 41.77 | 43.46 | 42.49 | 44.59 | 0.91 | 1.13 |

Aus der Tabelle geht hervor, daß sämtliche Diazoverbindungen erhebliche Exaltationen aufweisen. Bei der Auswertung dieses Resultates ist allerdings zu berücksichtigen, daß wahrscheinlich ein großer Betrag der E-Werte auf Rechnung des $N\text{---}N$ -Ringes gesetzt werden muß; denn die

Anwesenheit von Dreiring-Systemen vermag, wie zuerst Tschugaeff²⁶⁾ an Derivaten des Cyclopropans gezeigt hat, erhebliche Exaltationen zu verursachen. Zwar üben nach Untersuchungen von v. Auwers²⁷⁾ andere cyclische Dreiring-Systeme, darunter auch die Anordnung $\begin{array}{c} <\text{C}\\ \diagdown \\ \text{N} \end{array}$, den

gleichen Einfluß nicht aus. Aber für das System $\begin{array}{c} >\text{C}\\ \diagup \\ \text{N} \end{array}$, dessen starke

Spannung sich in seiner außerordentlichen Reaktionsfähigkeit äußert, dürften beträchtliche optische Exaltationen mit großer Wahrscheinlichkeit zu erwarten sein. Da ferner in allen untersuchten Diazokörpern Doppelbindungen in Konjugations-Stellung zum Dreiring stehen, wird der dem Ringsystem eigentümliche Überschuß des Brechungs- und Zerstreuungsvermögens noch weiterhin erhöht werden²⁸⁾. Immerhin sind die Exaltationswerte einiger Diazoverbindungen (besonders der Substanzen Nr. 1 u. 8) so erheblich, daß sie uns nur bei Anwesenheit offener Formen mit normalen Konjugationen verständlich erscheinen. Der aus dem Drehringsvermögen der Diazoverbindungen gezogene Schluß wird also durch ihr Brechungsvermögen erhärtet.

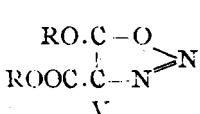
Unter den gefundenen Parachor-Werten (Tabelle 2) liegen diejenigen der beiden Diazo-malonester (Substanzen Nr. 9 u. 10) erheblich niedriger als für die Dreiring-Struktur (I) berechnet. Dieser Befund könnte lediglich dadurch verursacht sein, daß beide Verbindungen Zwillings-Substituenten

²⁶⁾ B. 33, 3122 [1900]; vergl. auch Oestling, Journ. chem. Soc. London 101, 457 [1912].

²⁷⁾ A. 415, 101 [1918], 487, 65 [1924].

²⁸⁾ vergl. dazu Eisenlohr, Spektrochemie organ. Verbindungen, Stuttgart 1912, S. 137.

besitzen, die erfahrungsgemäß eine Erniedrigung des Parachors bedingen²⁹⁾. Im vorliegenden Falle schien uns aber die erwähnte Tatsache deshalb besonders beachtenswert, weil die genannten Stoffe zu denjenigen Diazoverbindungen gehören, denen man wegen ihrer verminderten Reaktionsfähigkeit nach einem Vorschlag L. Wolffs³⁰⁾ eine besondere Struktur zugeschrieben hat. Dieser Autor erklärte sie für Oxidiazole der Formel V und belegte sie mit dem wenig glücklich gewählten Namen „Diamo-anhydride“. Trotz der von verschiedenen Seiten³¹⁾ gegen diese Auffassung erhobenen Bedenken sind die „Diamo-anhydride“ als heterocyclische Fünfringe in die Literatur aufgenommen worden³²⁾. Bei dieser Sachlage schien uns eine Klärung der Frage besonders erwünscht, ob die für die Diamo-malonester gefundenen niedrigen Parachor-Werte als eine Bestätigung der Wolffschen Anschauungen zu bewerten sind oder nicht. Für diesen Zweck konnte der Parachor selbst mit Aussicht auf Erfolg nicht herangezogen werden; denn die für Gebilde der Formel V zu erwartenden P-Werte liegen nur um 5 Einheiten niedriger als die für die Formel I berechneten — d. h. um etwa denselben Betrag, um den erfahrungsgemäß die Anwesenheit geminaler Gruppen den P-Wert von Ringsystemen herabsetzt (3—6 Einheiten)²⁹⁾. Auch aus den Molrefraktionen ergab sich keine klare Entscheidung. Aus diesem Grunde haben wir zu derjenigen Methode gegriffen, die dem Chemiker das bisher empfindlichste Hilfsmittel an die Hand gibt, um festzustellen, ob zwei Stoffe übereinstimmende Konstitution haben oder nicht: zur Absorptions-Spektrographie. Wir haben das Absorptionspektrum aller 10 untersuchten Diazoverbindungen mit dem Quarz-Spektrographen der Firma Zeiß nach der quantitativen Methode von G. Scheibe³³⁾ aufgenommen. Als Lichtquelle wurde der Wolfram-Funken mit seinem linienreichen Ultraviolet verwandt. Von den erhaltenen Absorptionskurven (vergl. im Versuchsteil) interessieren für die zur Erörterung stehende Frage diejenigen des Diamo-malonesters und des Diamo-bernsteinsäure-esters am meisten. Beide Stoffe sind ja Homologe und müssen deshalb bei übereinstimmender Konstitution auch übereinstimmende Absorptionsverhältnisse aufweisen. Das ist, wie ein Vergleich der beiden Kurven auf S. 709 zeigt, in weitgehendem Maße der Fall.



Für die Auffassung Wolffs bleibt also kein Raum. Der Ansicht Schröters, Dimroths und Staudingers, daß die Diazoverbindungen übereinstimmend konstituiert sind, ist beizutreten: die Unterschiede in ihrem Verhalten sind nur gradueller, nicht prinzipieller Natur.

Beschreibung der Versuche.

Das Diamo-aceton wurde nach der Vorschrift von Wolff¹¹⁾ bereitet; den Methyl- und Äthylester der Diamo-essigsäure erhielten wir nach den Angaben von Curtius^{8, 9)}

²⁹⁾ Sugden, Journ. chem. Soc. London **1927**, 139; Vogel, Journ. chem. Soc. London **1928**, 2055; Mumford u. Phillips, Journ. chem. Soc. London **1929**, 2115.

³⁰⁾ A. **312**, 122 [1900], **325**, 129 [1902].

³¹⁾ Schröter, B. **42**, 2348, Ann. I [1909]; Dimroth, A. **373**, 339 [1916]; Staudinger, B. **49**, 1890 [1916].

³²⁾ Meyer-Jacobsen, Lehrbuch d. organ. Chemie, Berlin u. Leipzig 1920, II, 3, S. 623; Richter-Anschütz, Chemie d. Kohlenstoffverbindungen, Bonn 1918, II, S. 826.

³³⁾ B. **57**, 1330 [1924], **58**, 586 [1925], **59**, 1321 [1926].

Den *n*-Butylester hat bereits Skinner¹⁰ aus Amino-acetonitril gewonnen; wir zogen die Herstellung aus Glykokoll vor.

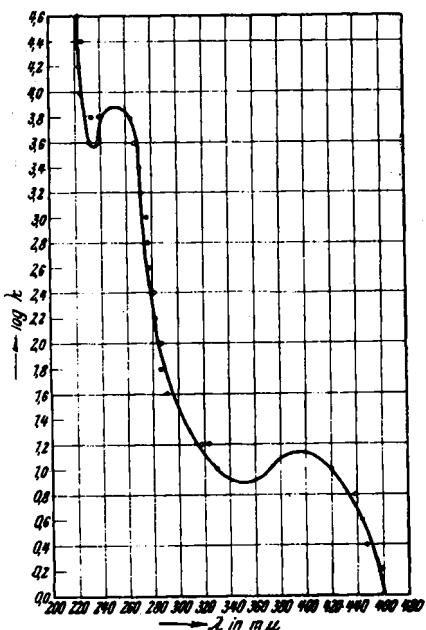


Fig. 1. Diazo-bernsteinsäure-diäthylester
in Alkohol.

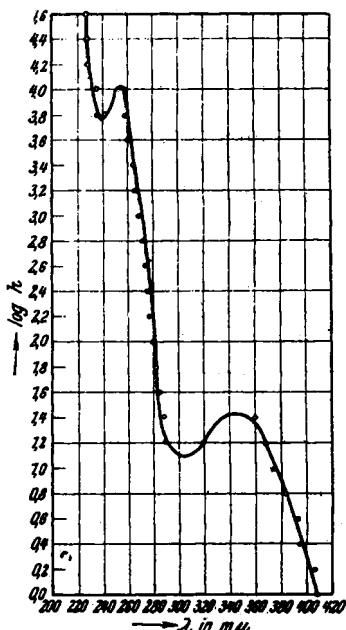


Fig. 2. Diazo-malonsäure-diäthylester
in Alkohol.

Diazo-essigsäure-*n*-butylester.

Die Mischung von 50 g salzaurem Glykokoll und 100 g Butanol-1 sättigt man bei Wasserbad-Temperatur mit Chlorwasserstoff und befreit die Lösung dann im Vakuum vom überschüssigen Alkohol (Wasserbad). Der zurückbleibende braune Sirup enthält das Hydrochlorid des Aminoesters und kann direkt auf die Diazoverbindung verarbeitet werden. Zu dem Zweck wird er in möglichst wenig Wasser aufgenommen. Die eiskühlte Lösung wird mit einer konz. wäßrigen Lösung von Natriumnitrit (30 g) versetzt und dann 1-mal mit etwas Äther ausgeschüttelt. Dieser nimmt die braunen Verunreinigungen fort. Die nunmehr gelb gewordene Lösung wird erneut mit Äther überschichtet und in der von Curtius⁹⁾ angegebenen Weise mit eiskalter verd. Schwefelsäure weiter behandelt. Wesentlich ist das gründliche Waschen der vereinigten Äther-Auszüge mit verd. Sodalösung. Der Diazo-essigsäure-*n*-butylester ist eine goldgelbe Flüssigkeit vom Sdp.₁₄ 73° oder Sdp._{1,5} 54°.

Die N-Bestimmung wurde durch Zersetzung mit verd. Säure nach Curtius ausgeführt.

0.1276 g Sbst.: 21.4 ccm N (19°, 759 mm).

C₆H₁₀O₂N₂. Ber. N 19.72. Gef. N 19.58.

Den Diazo-acetessigsäure-methylester bereiteten wir völlig analog der von Wolff¹⁴⁾ für die Herstellung des Äthylesters gegebenen Vorschrift.

Eine Beschreibung des Verfahrens erübrigts sich deshalb. Blaßgelbe Flüssigkeit vom Sdp._{0,2} 64°.

0.1070 g Sbst.: 18.2 ccm N (20°, 748 mm)³⁴⁾.

C₅H₈O₃N₂. Ber. N 19.72. Gef. N 19.51.

Das Diazo-acetylacetone wird aus dem Acetyl-aceton über Isonitrosoverbindung und Aminoderivat bereitet. Die Nitrosierung nimmt man — in Abänderung der Vorschrift Wolffs¹⁶⁾ — besser unter guter Kühlung (Eis-Kochsalz-Mischung) vor. Unter diesen Umständen scheidet sich die Isonitrosoverbindung während der Reaktion in krystallisiertem Zustande ab. Ausbeute 95% d. Th. Verarbeitung auf die Diazo-verbindung nach Wolff. Das Diazo-acetylacetone explodiert nach dem gleichen Autor³⁵⁾ bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck; auch durch Vakuum-Destillation konnte es von ihm nicht rein erhalten werden, da es unter 13 mm schon bei 90° Zersetzung erlitt. Im Hochvakuum läßt sich der Diazokörper nach unseren Erfahrungen glatt destillieren. Gelbe Flüssigkeit vom Sdp._{0,7} 61°.

3.130, 3.000 mg Sbst.: 0.593, 0.575 ccm N (22°, 761 mm).

C₅H₈O₃N₂. Ber. N 22.23. Gef. N 21.95, 22.21.

Diazo-malonsäure-diäthylester: Die Nitrosierung des Malonesters verläuft nach der Vorschrift von Bouveault und Wall³⁶⁾ glatt. Bei der Reduktion der Nitrosoverbindung nach den Angaben von Piloty und Neresheimer³⁷⁾ dagegen erzielten wir nur sehr mäßige Ausbeuten an Amin. Wir haben deshalb die Vorschrift dieser Autoren wie folgt abgeändert: Zu einer mit Eiswasser gut gekühlten Suspension von 15 g amalgamiertem³⁸⁾ Aluminiumgries³⁹⁾ läßt man unter kräftigem Rühren innerhalb von 3 Stdn. eine Lösung von 50 g Isonitroso-malonester in 50 ccm Äther tropfen. Während dieser Zeit gibt man zu dem Reaktionsgemisch in kleinen Portionen 6.6 g Wasser. Die Temperatur der Mischung darf dabei +10° nicht übersteigen. Nach weiteren 2 Stdn. ist die gelbe Farbe der Isonitrosoverbindung verschwunden. Man filtriert vom ausgeschiedenen Aluminiumoxyd ab, kocht den Rückstand gründlich mit Äther aus und leitet in die vereinigten Filtrate trocknen Chlorwasserstoff ein. Dabei fällt das salzsaure Salz des Amino-malonesters aus. Ausbeute 17 g. Verarbeitung des Hydrochlorids auf den Diazo-ester wie üblich. Dieser läßt sich im Hochvakuum unzersetzt destillieren: Sdp._{0,1} 72°.

0.0568 g Sbst.: 7.4 ccm N (19.0°, 755 mm).

C₇H₁₀O₄N₂. Ber. N 15.05. Gef. N 15.13.

Diazo-malonsäure-dimethylester: Der Nitroso-malonsäure-dimethylester ist bereits von P. Th. Müller⁴⁰⁾ aus dem Isonitroso-cyan-essigsäure-methylester erhalten worden. Wir bereiteten ihn wie die entsprechende Äthylverbindung aus Malonsäure-dimethylester mit Methylnitrit. Als Siedepunkt fanden wir Sdp.₁₈ 171°⁴¹⁾, als Schmp. in

³⁴⁾ N-Bestimmung nach Dumas.

³⁵⁾ A. 394, 38 [1912].

³⁶⁾ Bull. Soc. chim. France [3] 29, 960 [1903].

³⁷⁾ B. 39, 514 [1906].

³⁸⁾ Houben-Weyl, Bd. II, 216 (Leipzig 1922).

³⁹⁾ Bezogen von der Fa. C. A. F. Kahlbaum.

⁴⁰⁾ Anu. Chim. Phys. [7] 1, 535 [1894].

⁴¹⁾ Müller gibt loc. cit. Sdp.₁₆ 168° an.

Übereinstimmung mit Müller 66—67°. Der Stoff löst sich in Äther, Aceton, Alkohol, Chloroform und Wasser leicht; nur von Benzin und Benzol wird er schwerer aufgenommen. Umgelöst wird aus Benzol.

0.0998 g Sbst.: 7.60 ccm N (17.0°, 756 mm).

C6H7O5N. Ber. N 8.70. Gef. N 8.92.

Die Überführung des Nitroso-esters in den Amino-ester geschah wie für die Äthylverbindung beschrieben. Auch die Umwandlung in den Diazo-ester wurde auf analoge Weise vorgenommen. Der Diazo-malonsäure-dimethylester ist blau gelb gefärbt und siedet unter 11 mm Druck bei 98°, unter 1 mm Druck bei 63°.

4.5 mg Sbst.: 0.691 ccm N (20.0°, 767 mm).

C6H6O4N2. Ber. N 17.72. Gef. N 18.05.

Der Diazo-bernsteinsäure-diäthylester wurde aus *l*-Asparaginsäure-ester bereitet, der aus der käuflichen Säure gewonnen war⁴²⁾. Auch das krystallisierte Hydrochlorid des Amino-esters wurde in einem Falle als Ausgangsmaterial benutzt; es führte zu einem Produkt gleichen Drehungsvermögens. 19 g Asparaginsäure-ester werden in 50 ccm verd. Salzsäure gelöst und eiskalt mit einer konz. wäßrigen Lösung von 7 g Natriumnitrit versetzt. Man überschichtet mit etwas Äther, gibt zur Mischung 6 ccm etwa 2-n. Schwefelsäure, nimmt den gebildeten Diazo-ester sofort durch Umschütteln in dem Äther auf, trennt die Schichten und wiederholt den Zusatz von Äther und 6 ccm Schwefelsäure so lange, bis er nicht mehr gelb gefärbt wird. Die vereinigten ätherischen Auszüge werden über einer Sodalösung gesammelt, gründlich mit ihr gewaschen und dann mit Calciumchlorid (unter Zusatz etwas wasser-freien Natriumcarbonats) getrocknet. Der beim Verjagen des Äthers hinterbleibende Diazo-ester wird im Hochvakuum destilliert und der konstant übergehende Teil ebenso rektifiziert. Sdp._{0.2} 82°, Sdp._{0.6} 92°, Sdp._{0.9} 103°. Ausbeute 10—11 g reiner Diazo-ester.

3.840 mg Sbst.: 0.468 ccm N (22.0°, 761 mm).

C8H12O4N2. Ber. N 14.00. Gef. N 14.12.

Bei einem Ansatz wurde die aus 50 g Asparaginsäure bereitete ätherische Lösung des rohen Diazo-esters halbiert. Beide Teile (A und B) wurden wie oben geschildert aufgearbeitet, der eine (B) jedoch zuvor 3-mal mit eiskalter, etwa 2-n. Salzsäure ausgezogen, dann zur Entfernung der Säure wieder einmal mit Sodalösung gewaschen. Der so vorbehandelte Diazo-ester zeigte kein geringeres Drehungsvermögen als der andere Teil:

A) $[\alpha]_D^{20} = +2.01^\circ$: 1.126 = +1.80° (ohne Lösungsmittel).

B) $[\alpha]_D^{18.5} = +2.13^\circ$: 1.127 = +1.89° (ohne Lösungsmittel).

Wenn die Rechtsdrehung des Diazo-bernsteinsäure-esters durch beigemengten *d*-Äpfelsäure-ester verursacht wird, so muß sich dessen Menge dadurch bestimmen lassen, daß man dem Gemisch *l*-Äpfelsäure-ester bis zur Racemisation zusetzt. Die erforderliche Menge *l*-Ester gibt zugleich den Gehalt an *d*-Ester an. Wir lösten also abgemessene Mengen reinen *l*-Äpfel-

⁴²⁾ E. Fischer, B. 34, 453 [1901].

Ta-

| Nr. | Name | Formel | Mol.-Gew. | t° | d_4^t |
|-----|--|---------------------------------|-----------|-------------|---------|
| 1 | Diazo-aceton | $C_3H_4O''(N:N)$ ⁴³⁾ | 84.05 | 21.7 | 1.0601 |
| 2 | Diazo-essigsäure-methylester | $C_3H_4O''O'(N:N)$ | 100.05 | 20.6 | 1.1614 |
| 3 | Diazo-essigsäure-äthylester ⁴⁶⁾ | $C_4H_6O''O'(N:N)$ | 114.06 | 20.5 | 1.0921 |
| 4 | Diazo-essigsäure-n-butylester | $C_6H_{10}O''O'(N:N)$ | 142.10 | 21.0 | 1.0223 |
| 5 | Diazo-bernsteinsäure-diäthylester | $C_8H_{12}O''_2O'_2(N:N)$ | 200.12 | 20.1 | 1.1257 |
| 6 | Diazo-acetessigsäure-methylester | $C_5H_6O''_2O'(N:N)$ | 142.06 | 23.8 | 1.1761 |
| 7 | Diazo-acetessigsäure-äthylester | $C_6H_8O''_2O'(N:N)$ | 156.08 | 22.6 | 1.1333 |
| 8 | Diazo-acetylaceton | $C_5H_6O''_2(N:N)$ | 126.06 | 24.5 | 1.1434 |
| 9 | Diazo-malonsäure-dimethylester | $C_5H_6O''_2O'_2(N:N)$ | 158.06 | 21.4 | 1.2860 |
| 10 | Diazo-malonsäure-diäthylester | $C_8H_{10}O''_2O'_2(N:N)$ | 186.10 | 21.2 | 1.1693 |

säure-esters⁴⁴⁾ in dem aktiven Diazo-bernsteinsäure-ester auf, bis die Drehung 0° erreicht war:

abgelesene Drehung des verwandten Diazo-bernsteinsäure-esters

| | |
|--|---------------------------------|
| (10.0000 g) in 1-cm-Rohr (Na-Licht): | $\alpha_D^{20} = +2.01^{\circ}$ |
| Nach Zugabe von 0.5 ccm l-Äpfelsäure-ester | $+1.21^{\circ}$ |
| " " " 1.0 " | $+0.54^{\circ}$ |
| " " " 1.5 " | -0.27° |

Es waren also rund 1.3 ccm oder 1.47 g⁴⁵⁾ l-Äpfelsäure-ester erforderlich, um die Rechtsdrehung des Diazo-esters zu kompensieren. Dieser müßte also ebenso viel d-Äpfelsäure-ester enthalten, nämlich 1.47 g oder 14.7%. Daß eine Verunreinigung des Diazo-bernsteinsäure-esters mit 14.7% d-Äpfelsäure-ester nach dem analytischen Befund ausgeschlossen ist, wurde bereits hervorgehoben; die Analysen des hier verwandten Esters sind oben angeführt.

Refraktometrisches Beobachtungsmaterial.

Von aliphatischen Diazoverbindungen ist bisher nur der Diazo-essigsäure-äthylester spektrochemisch untersucht worden⁴⁶⁾. Unsere Messungen an 10 Verbindungen sind in der Tabelle 4 (S. 712/3) zusammengestellt.

Aus ihr geht hervor, daß das Diazo-aceton erheblich höhere Exaltationen des Brechungsvermögens aufweist als die verschiedenen Diazo-essigester; dieser Befund steht in Einklang mit der Erfahrung, daß Konjugationen durch Alkyle weniger „gestört“ werden als durch Oxalkyle. Dementsprechend zeigt der Diazo-bernsteinsäure-ester mit seinen zwei störenden Substituenten unter den Verbindungen 1–5 den niedrigsten Wert der spezifischen Exaltation (vergl. Tabelle 3 auf S. 707). Die Substanzen 6 bis 10 enthalten ein doppelt konjugiertes System; unter ihnen besitzt das

⁴³⁾ Für die Azogruppe (N:N) wurden die von v. Auwers u. Heimke (B. 61, 1030 [1928]) erhaltenen Mittelwerte eingesetzt.

⁴⁴⁾ Aus käuflicher l-Äpfelsäure durch Veresterung mit 1-proz. alkohol. Chlorwasserstoff bereitet; $[\alpha]_D^{20}$ unseres Präparats fanden wir in guter Übereinstimmung mit Frankland u. Wharton (Journ. chem. Soc. London 75, 339 [1899]), die -10.44° angeben, zu -10.46° (ohne Lösungsmittel).

⁴⁵⁾ Zur Umrechnung wurde der von Walden (Ztschr. physikal. Chem. 55, 28 [1906]) für die Dichte bestimmte Wert $d_4^{20} = 1.1290$ benutzt.

⁴⁶⁾ Brühl, Ztschr. physikal. Chem. 25, 597 [1898].

Tabelle 4.

| n_{α}^t | n_{β}^t | M_{α} | | M_{β} | | EM_{α} | EM_{β} |
|----------------|---------------|----------------------|-------|----------------------|-------|---------------|--------------|
| | | Ber. ^[43] | Gef. | Ber. ^[43] | Gef. | | |
| I.48184 | I.50499 | 20.09 | 22.47 | 20.50 | 23.38 | 2.38 | 2.88 |
| I.45153 | I.46762 | 21.73 | 23.21 | 22.15 | 23.92 | 1.48 | 1.77 |
| I.45304 | I.46930 | 26.33 | 28.23 | 26.82 | 29.10 | 1.90 | 2.28 |
| I.45183 | I.46583 | 35.53 | 37.49 | 36.16 | 38.49 | 1.96 | 2.33 |
| I.45583 | I.47059 | 46.37 | 48.31 | 47.16 | 49.65 | 1.94 | 2.49 |
| I.46914 | I.48594 | 30.93 | 33.65 | 31.50 | 34.68 | 2.72 | 3.18 |
| I.46510 | I.48125 | 35.53 | 38.08 | 36.17 | 39.21 | 2.55 | 3.04 |
| I.49608 | I.51682 | 29.29 | 32.21 | 29.86 | 33.34 | 2.92 | 3.48 |
| I.47386 | I.48983 | 32.57 | 34.53 | 33.15 | 35.52 | 1.96 | 2.37 |
| I.45863 | I.47248 | 41.77 | 43.46 | 42.49 | 44.59 | 1.69 | 2.10 |

Diketon wieder die höchsten Exaltationen, während die beiden Diazo-malonester mit je zwei Oxalkylen die niedrigsten Werte aufweisen.

Absorptions-Spektrographie.

Die Absorptions-Aufnahmen im Ultravioletten wurden in der Scheibeschen Versuchs-Anordnung^[43] (Hüfner-Rhombus, rotierender Sektor) vorgenommen. Sektor-Öffnung 36°. Lichtquelle: Wolfram-Funken; Klemmungsspannung 10000 Volt, Kondensator 10000 cm¹. Plattenmaterial: Silber-eosin-Perutz (ohne Sensibilisator). Der Extinktionskoeffizient k wurde nach der Formel $k = \frac{I_0}{cd} \cdot \log \frac{I_0}{I}$ berechnet (c = Konzentration in Molen pro Liter, d = Schichtdicke in cm). In den nachstehenden Kurven ist auf der Ordinate $\log k$, auf der Abszisse die Wellenlänge λ in m μ aufgetragen.

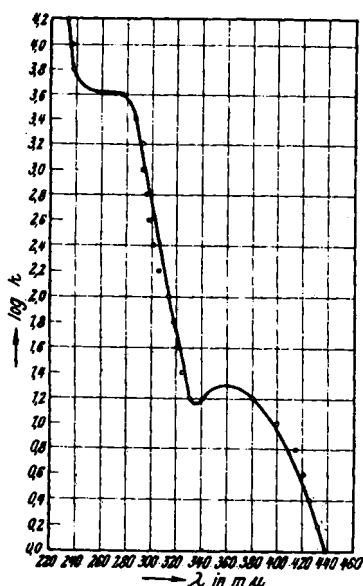


Fig. 3. Diazo-aceton
in Alkohol.

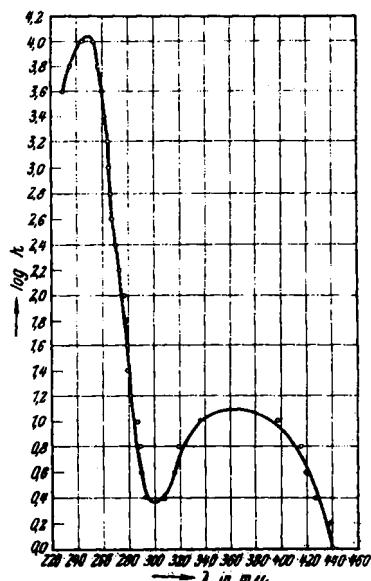


Fig. 4. Diazo-essigsäure-methylester
in Alkohol.

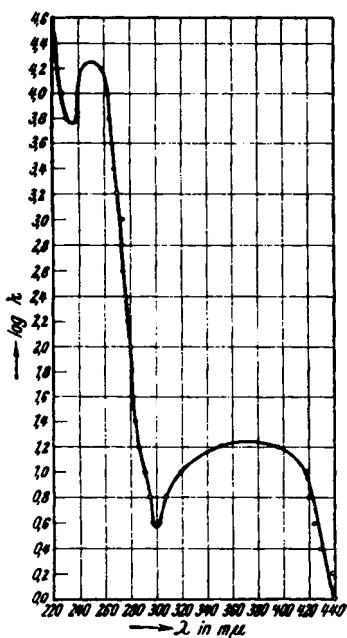


Fig. 5. Diazo-essigsäure-äthylester
in Alkohol.

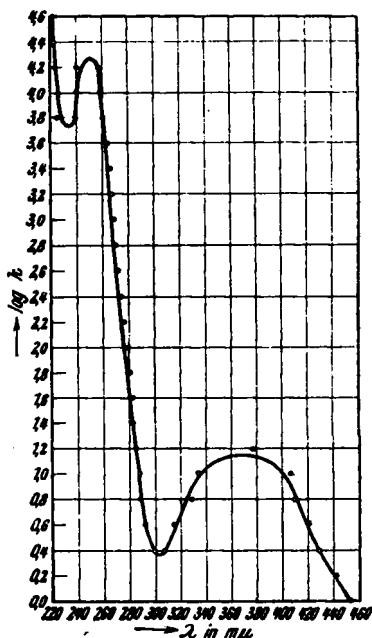


Fig. 6. Diazo-essigsäure-n-butylester
in Alkohol.

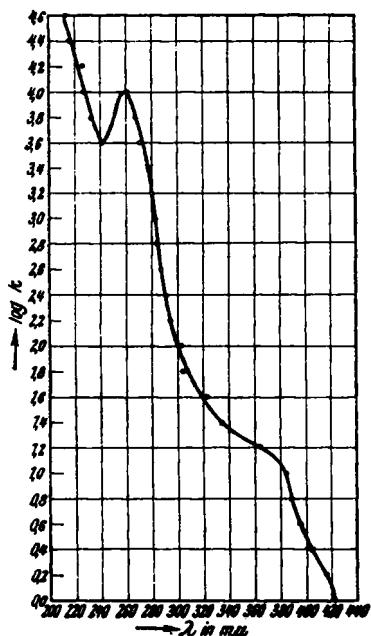


Fig. 7. Diazo-acetessigsäure-methylester
in Alkohol.

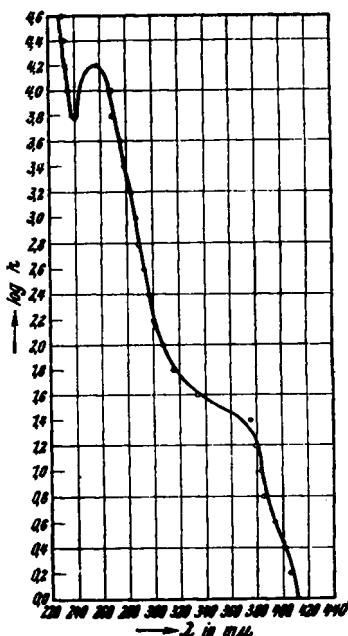


Fig. 8. Diazo-acetessigsäure-äthylester
in Alkohol.

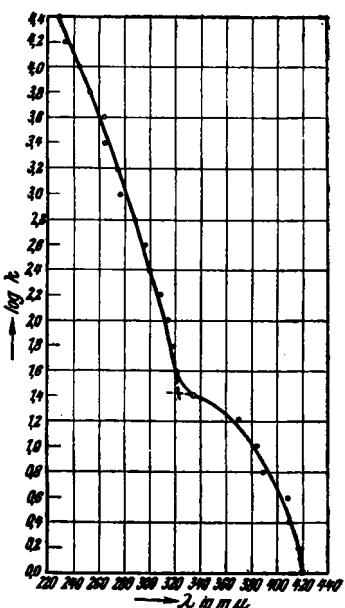


Fig. 9. Diazo-acetylacetone
in Alkohol.

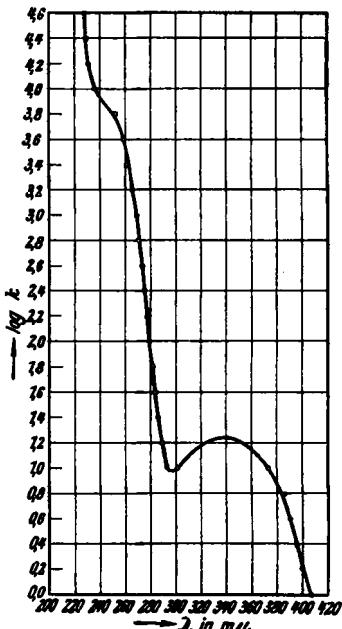
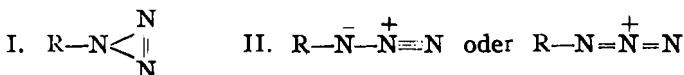


Fig. 10. Diazo-malonsäure-dimethylester
in Alkohol.

100. Hans Lindemann und Rudolf Groger: Der Paracher der Azoverbindungen.

[Aus d. Chem. Institut d. Techn. Hochschule Braunschweig.]
(Eingegangen am 1. Februar 1930.)

Vor einiger Zeit haben Lindemann und Thiele¹⁾ auf Grund von Parachor-Bestimmungen dargetan, daß die Ester der Stickstoffwasserstoffssäure cyclischen Bau gemäß Formel I, nicht aber offene Struktur nach II besitzen. Gegen ihre Beweisführung sind in den letzten Monaten von N. V. Sidgwick²⁾ einerseits und von Mumford und Phillips³⁾ andererseits Bedenken erhoben worden.



Hr. Sidgwick bezweifelt die Brauchbarkeit des Parachors zur Lösung des gekennzeichneten Problems, da die von Lindemann und Thiele gefundenen Daten zwischen die für die Formeln I und II berechneten fallen. Es ist zuzugeben, daß die beiden Struktur-Möglichkeiten recht nahe beieinander liegende P-Werte verlangen. Eine Entscheidung zwischen ihnen

¹⁾ B. 61, 1529 [1928].

²⁾ Journ. chem. Soc. London 1929, 1108.

³⁾ Journ. chem. Soc. London 1929, 2116 und 2129.