

Fig. 9. Diazo-acetylaceton
in Alkohol.

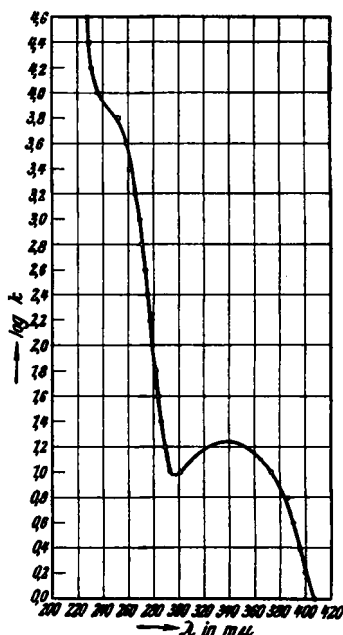


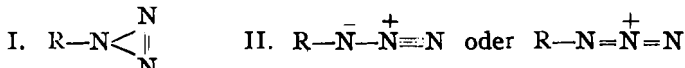
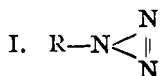
Fig. 10. Diazo-malonsäure-dimethylester
in Alkohol.

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 Stickstoffwasserstoffsäure 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

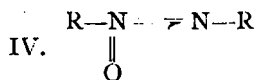
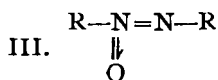
¹⁾ B. 61, 1529 [1928].

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

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

durfte deshalb nur dann gefällt werden, wenn die an einer Reihe von Aziden gemachten Beobachtungen übereinstimmend zum gleichen Resultat führten. Das ist unseres Erachtens der Fall. Zieht man, wie es Sidgwick tut, von den gefundenen P-Werten die Parachore aller beteiligten Atome und Bindungen — mit Ausnahme der Bindungs-Parachore des Stickstoffs — ab, so erhält man aus den Resultaten von Lindemann und Thiele für die Verknüpfung der Stickstoffatome untereinander und mit dem Kohlenstoff als Mittel aus 5 Bestimmungen einen P-Wert von 39.7 Einheiten (höchster beobachteter Wert 40.6); läßt man mit Sidgwick die Messung am zersetzlichen *o*-Tolylazid unberücksichtigt, so beträgt der gefundene Mittelwert 40.3. Demgegenüber ist die berechnete Zahl für den Dreiring 39.9⁴⁾, für die offene Formel 44.8. Bei dieser Sachlage scheint uns die Entscheidung für Formel I berechtigt zu sein. Daß Hr. Sidgwick auf Grund einer Untersuchung über die Siedepunktslage der Azide zu dem gleichen Ergebnis gelangt, begrüßen wir als eine willkommene Bestätigung und Ergänzung jenes Resultats.

Von den HHrn. Mumford und Phillips wird der Einwand erhoben, daß die von Lindemann und Thiele gefundenen niedrigen P-Werte, aus denen auf die Dreiring-Struktur der Azide geschlossen wurde, dadurch verursacht sein könnten, daß „the double bond between the two nitrogen atoms has a lower parachor value than the corresponding carbon-carbon linkage“⁵⁾. Die Grundlage der Untersuchung von Lindemann und Thiele bildete die Feststellung S. Sugdens⁶⁾, daß die Parachor-Werte nicht-polarer Doppelbindungen weitgehend unabhängig sind von der Natur der miteinander verknüpften Atome. So fand der genaunte englische Autor sowohl für die C:C- als auch für die C:O- und die N:O-Doppelbindung einen P-Wert von 23.2 Einheiten. Von Stoffen, die eine N:N-Doppelbindung enthalten, sind unseres Wissens hinsichtlich ihrer Oberflächenspannung erst zwei untersucht worden: das Azoxybenzol und das Azoxytoluol. Die von Sugden, Reed und Wilkins⁷⁾ für diese Substanzen gefundenen Werte weisen darauf hin, daß auch die N:N-Doppelbindung keinen geringeren P-Wert besitzt als die übrigen. Die Vermutung von Mumford und Phillips ist also von vornherein wenig wahrscheinlich. Nun wäre aber immerhin die Möglichkeit vorhanden, daß die Azoxyverbindungen nicht nach III, sondern nach IV gebaut sind, so daß mit ihrer Parachor-Bestimmung nicht eine covalente N:N-, sondern eine ebensolche N:O-Doppelbindung gemessen würde.



Aus diesem Grunde haben wir es für erforderlich gehalten, den P-Wert der zweifachen Stickstoff-Stickstoff-Verknüpfung an einem Material zu bestimmen, für das der nicht-polare Charakter dieser Bindung feststeht. Das ist bei den Azoverbindungen der Fall. Wir haben deshalb das Azobenzol, sein *o*- und *m*-Methyl-Derivat, das *o*- und das *m*-Azotoluol, den Benzol-azo-ameisensäure-äthylester und den Azo-ameisen-

⁴⁾ Nicht, wie Sidgwick irrtümlich angibt, 38.6.

⁵⁾ Mumford u. Phillips, a. a. O. S. 2116.

⁶⁾ Journ. chem. Soc. London **125**, 1178 [1924].

⁷⁾ Journ. chem. Soc. London **127**, 1532 [1925].

säure-diäthylester hinsichtlich ihrer Oberflächenspannung und Dichte untersucht. Die für den Parachor gefundenen Zahlen ergeben sich aus der nachstehenden Tabelle:

	t^0	d_4^t	γ dyn/cm	P		Δp
				gef.	ber.	
Azobenzol ⁸⁾	76.9	1.035	35.5	429.5	428.2	+1.3
o-Methyl-azobenzol ⁹⁾	25.5	1.067	40.5	463.8	467.2	-3.4
m-Methyl-azobenzol ¹⁰⁾	21.7	1.061	40.7	467.3	467.2	+0.1
o,o'-Dimethyl-azobenzol ¹¹⁾	63.8	1.021	35.2	501.3	506.2	-4.9
m,m'-Dimethyl-azobenzol ¹²⁾	63.9	1.014	35.2	504.6	506.2	-1.6
Benzol-azo-ameisensäure-äthylester ¹³⁾	21.6	1.106	38.9	402.1	398.1	+4.0
Azo-ameisensäure-diäthylester ¹³⁾	19.2	1.110	33.4	377.1	368.0	+9.1

Sämtliche Oberflächenspannungen sind mit dem exakt arbeitenden Casselschen Capillarimeter, die Dichten wie üblich im Pyknometer bestimmt. Bei der Berechnung der P-Werte ($P_{h,v}$) sind die Atom- und Bindungs-Parachore Sugdens eingesetzt, für die N:N-Doppelbindung 23.2 Einheiten; die Spalte Δp gibt den Unterschied zwischen den so berechneten und den gefundenen Zahlen an. Sie läßt erkennen, daß die von Sugden für eine Anzahl covalenter Doppelbindungen bestimmte P-Zahl von 23.2 auch für die zweifache Verknüpfung der Stickstoffatome eingesetzt werden kann. Die Vermutung von Mumford und Phillips, daß dieser Doppelbindung ein erheblich geringerer Parachor zukomme als den übrigen, trifft also nicht zu; der von uns gefundene Durchschnittswert liegt sogar etwas über dem Sugdenschen.

101. H. Staudinger und A. A. Ashdown¹⁾: Über hochpolymere Verbindungen. 35. Mitteil.²⁾: Über Poly- α -phenyl-butadien.

[Aus d. Chemischen Institut d. Techn. Hochschule Zürich.]

(Eingegangen am 1. Februar 1930.)

Cyclopentadien geht beim Stehen in Di-cyclopentadien über und beim Erwärmen in ein Gemisch von Tri-, Tetra- und Penta-cyclopentadien, ferner in das unlösliche Poly-cyclopentadien³⁾, das ungefähr 6-fach molekular ist. Durch Polymerisation mit Zinntetrachlorid entsteht ein kolloid-lösliches.

⁸⁾ Präparat „reinst“ der Fa. Merck, nochmals umgelöst; Schmp. 68.4° (unkorr.)

⁹⁾ Jacobson, B. 28, 2544 [1895]; Sdp.₁₁ unseres Präparats 161°.

¹⁰⁾ Jacobson, ebda. S. 2548; Sdp.₁₁ 165°.

¹¹⁾ Aus der Hydrazoverbindung durch Oxydation mit der berechneten Menge Brom in ätherischer Lösung; Schmp. der Sbst. 54° (unkorr.).

¹²⁾ Goldschmidt, B. 11, 1625 [1878]; Schmp. unseres Präparats 51° (unkorr.).

¹³⁾ Aus der Hydrazoverbindung durch Oxydation mit N₂O₅ hergestellt; Sdp.₁₁ des analysen-reinen Materials 131° für den Benzol-azo-ameisensäure-ester, Sdp.₁₁ 104.5° für den Dicarbonsäure-ester.

¹⁾ Die Untersuchungen nachstehender Arbeit wurden im Jahre 1924 vorgenommen.

²⁾ 34. Mitteil. von R. Signer erscheint gleichzeitig in Liebigs Annalen. 33. Mitteil. B. 63, 222 [1930]. ³⁾ H. Staudinger u. H. A. Bruson, A. 447, 97 [1926].