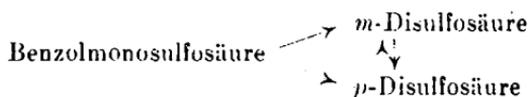


ung und Umwandlung der Benzoldisulfosäuren aus Monosulfosäure, welche Vorgänge er durch das Schema



am besten erklären konnte.

2. Auch hier findet man die Tatsache wieder, ganz wie bei Polaks Untersuchung, daß sich das Gleichgewicht zwischen den beiden in einander umwandelbaren Säuren sehr schwierig einstellt. Die Umwandlung geht bei 75° sogar noch äußerst langsam, aber auch bei 100° erreicht man nur bei einem großen Überschuß an Säure (Versuche 37 und 41) nahezu dasselbe Verhältnis $o:p$, wenn von den zwei Säuren ausgegangen wird.

3. Aus dem Vergleich der Versuche 34—37 und 39—41 mit den Versuchen 17—22 ergibt sich, daß bei der Sulfonierung von Toluol das Verhältnis $o:p$ anders ist als bei den Umlagerungsversuchen. Dies ist namentlich der Fall bei den Versuchen 22, 37 und 41. Ich muß hier jedoch erwähnen, daß Hr. Caland bei einem Versuch bei 100°, als er 1 Teil Toluol mit 20 Gewichtsteilen Schwefelsäure von 96% sulfonierte, 66.9% p -Säure erhielt, also näher liegend beim Gleichgewichtsverhältnis. Jedoch haben wir dies nicht aufs neue erhalten können. Welche Umstände hier obwalten, wird durch ein erneutes Studium erforscht werden müssen.

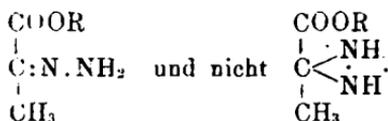
Wyk aan Zee, Juli 1911.

324. Johannes Thiele: Über die Konstitution der aliphatischen Diazoverbindungen und der Stickstoffwasserstoffsäure.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Straßburg.]

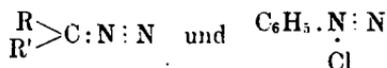
(Eingegangen am 1. August 1911.)

Im hiesigen Chemischen Institut sind seit einiger Zeit Untersuchungen über die Konstitution der in der Überschrift genannten Verbindungen im Gange, deren experimentelle Ergebnisse später an anderer Stelle mitgeteilt werden sollen. Sie gingen davon aus, daß die Formulierung gewisser Einwirkungsprodukte von Hydrazin auf Ketone als Hydrazoverbindungen mit den sonstigen Erfahrungen nicht recht vereinbar sei, daß vielmehr richtige Hydrazone vorliegen dürften. Also z. B.:

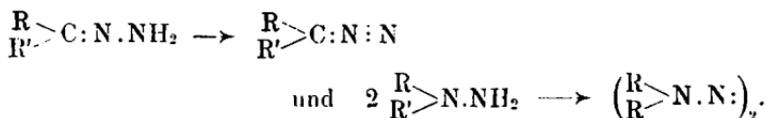


Da Staudinger und Kupfer¹⁾ im letzten Hefte der Berichte zu dem gleichen Schlusse gekommen sind, so bin ich genötigt, die Folgerungen schon jetzt zu veröffentlichen.

Da die fraglichen Hydrazone bei der Oxydation glatt in Diazoverbindungen übergehen, so können diese keinen Dreiring enthalten, es ist in ihnen vielmehr ein fünfwertiges Stickstoffatom anzunehmen, genau wie in den aromatischen Diazoverbindungen:

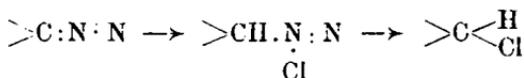


Die Oxydation der fraglichen Hydrazone verliefte dann zunächst genau wie die der *as.-sek.*-Hydrazine, nur daß im letzteren Falle das Oxydationsprodukt sich zu einem Tetrazon polymerisiert²⁾:



Die Beständigkeit der nicht polymerisierten Form (Diazoverbindung) dürfte wohl durch die Doppelbindung C:N bedingt sein. Ganz analog existiert das zweiwertige Kohlenstoffatom auch nur, wenn es doppelt gebunden ist, z. B. im Kohlenoxyd und in den Isonitrilen, während überall, wo es an zwei einwertige Radikale gebunden ist, es durch Polymerisierung oder Addition verschwindet.

Mit dieser Formel stehen die bekannten Reaktionen der aliphatischen Diazoverbindungen gut in Einklang; die Einwirkung von Säuren z. B. wäre auf intermediäre Bildung eines Diazoniumsalzes zurückzuführen:



usw. Die Additionsfähigkeit des Komplexes $> \text{C} : \text{N} : \text{N}$ muß ähnlich groß sein, wie die der Ketene.

Gegen die Ringformel der Diazoverbindungen wäre anzuführen:

1. Die Bildung aus und der Übergang zu Hydrazone der Formel $> \text{C} : \text{N} \cdot \text{NH}_2$,

2. $\begin{array}{c} \text{H} \\ > \text{C} < \begin{array}{l} \text{N} \\ \text{N} \end{array} \end{array}$ müßte sich sehr leicht in die Hydrazoform umlagern,

d. h. in $> \text{C} \begin{array}{l} \text{NH} \\ < \text{N} \end{array}$. Diese Umlagerung sollte besonders leicht bei dem

¹⁾ B. 44, 2197 [1911].

²⁾ Ich gedenke zu untersuchen, ob nicht auch die einfachen Dialkyldiazoniumverbindungen $\begin{array}{c} \text{R} \\ \text{R} \end{array} > \text{N} : \text{N}$ existenzfähig sind.

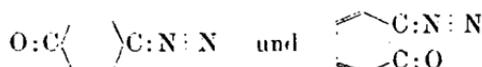
Diazoessigester stattfinden, weil dadurch die Doppelbindungen in konjugierte Stellung kämen:



Diese Umlagerung glaubten Hantzsch und Lehmann¹⁾ beobachtet zu haben, sie findet aber bekanntlich nicht statt²⁾.

3. Bei der großen Reaktionsfähigkeit der Azo-Bindung N:N sollten chemische Reaktionen dort angreifen. Das ist aber niemals der Fall (vergl. Bildung von Fünfringen aus Diazoessigester). Als die einzige Reaktion dieser Art wurde bisher die Reduktion angesehen, die aber, wie eben Staudinger zeigte, anders verläuft.

Schließlich sei noch erwähnt, daß die Chinondiazoide analog zu formulieren wären als:



und daß vielleicht auch für das Stickoxydul die Diazoniumformel O:N:N in Betracht zu ziehen wäre. Mit der Bildung aus Nitramid bzw. Ammoniumnitrat oder aus *sek.-as.*-Hydrazinen mit salpetriger Säure wäre sie durchaus verträglich.

Die Stickstoffwasserstoffsäure und die Azide sind offenbare Analoga der aliphatischen Diazoverbindungen; ihre Konstitution ist HN:N:N resp. R.N:N:N .

Die Reduktion der Stickstoffwasserstoffsäure sollte Triimid liefern, wenn sie einen Ring enthält. Statt dessen entstehen Ammoniak und Stickstoff, was mit der neuen Formel selbstverständlich ist:



da Körper mit der Atomgruppierung HN:N . erfahrungsgemäß immer Stickstoff abspalten.

Für die Ringformel scheint nur die Bildung der Azide aus den Nitroso-hydrazinen zu sprechen:

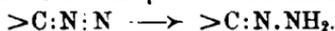


Dazu ist aber zu sagen, daß die Nitrosohydrazine und zwar zum Teil sehr glatt auch in Amiu und Stickoxydul zerfallen⁴⁾. Diese

¹⁾ B. 34, 2513 [1901].

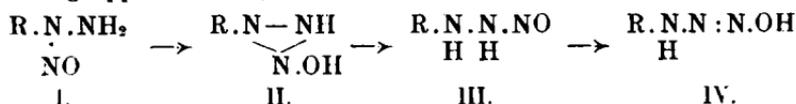
²⁾ Curtius, Darapski und Müller, B. 41, 3140 [1908].

³⁾ Dieser Reduktionsverlauf entspricht vollkommen der Reaktion:

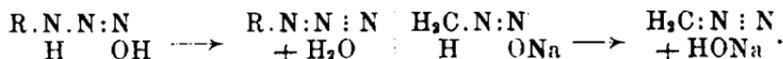


⁴⁾ J. Thiele, B. 41, 2806 [1908]; A. 376, 239.

Reaktion ist nur zu erklären, wenn intermediär eine Wanderung der Nitrosogruppe eintritt¹⁾, etwa nach:

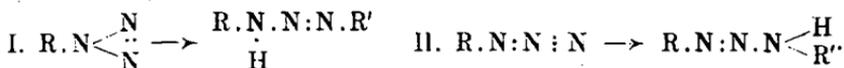


Aus der Verbindung III könnte dann Amin und Stickoxydul entstehen, aus IV aber Azid, genau wie Diazomethan aus Isodiazomethanalkali²⁾:



Tatsächlich gehen die Bildungen von Azid einerseits, von Amin und Stickoxydul andererseits neben einander her, wenn man Nitrosohydrazine mit Essigsäure behandelt³⁾.

Die Einwirkung von Grignards Reagens auf Azide führt zu Diazoamidverbindungen⁴⁾. Mit der Ringformel müßte man die sehr unwahrscheinliche Annahme machen (I), daß bei der Anlagerung die Doppelbindung intakt bleibt, während die einfache gesprengt wird. Die neue Formulierung läßt die Entstehung der Diazoamidverbindungen leicht voraussehen (II):



Auch bei der Bildung von Triazolen aus Aziden kommt man mit der Ringformel dazu, daß nicht die doppelte, sondern die einfache Stickstoffbindung gesprengt wird, während die Diazoniumformel die Bildung unsymmetrischer Triazole ohne weiteres verständlich macht.

Gegen die oben gegebenen Formeln könnte eingewendet werden, daß sie ein fünfwertiges Stickstoffatom enthalten, das nicht mit einem Ion verbunden ist. Aber derartige Stickstoffatome werden in den Nitroverbindungen ja ganz allgemein angenommen, ohne daß man darin eine Schwierigkeit findet.

Die vorgeschlagenen Formeln weichen von den bisherigen Ringformeln übrigens, wie ich glaube, nicht allzusehr ab, sie verhalten sich zu diesen wie die Diazoniumformel zu der Kekulé'schen Diazoformel.

¹⁾ A. 376, 243.

²⁾ l. c. 253.

³⁾ Unveröffentlichte Versuche von Hrn. Sieglitz.

⁴⁾ Dimroth, B. 38, 670 [1905]; 39, 3905 [1906].