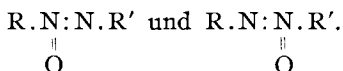


224. Angelo Angeli: Über die Beziehungen zwischen Azoxyverbindungen und Diazohydraten.

(Eingegangen am 10. Mai 1926.)

Vor einigen Jahren habe ich gezeigt, daß jedem asymmetrischen Azoderivat¹⁾ $R.N:N.R'$ zwei verschiedene Azoxy-Verbindungen entsprechen:



Später habe ich hervorgehoben, daß sich wenigstens in einem Fall alle vier Strukturisomeren darstellen ließen (ausgenommen dasjenige, welches von der Diazohydrat-Form abstammt und eventuell Stereoisomere gibt): $R.(N_2O).R'$ entsprechend dem aromatischen Derivat $R.N_2.OH$, in welchem die beiden Stickstoffatome direkt miteinander verknüpft sind. Setzt man $R = p-C_6H_4.Br$ und $R' = p-C_6H_4.NO_2$, so kennt man die vier Ausdrücke²⁾:



Die beiden letzten sind Azoxyverbindungen, und da andererseits $R.N_2.OH$ sowohl das Diazoniumhydroxyd wie die entsprechenden Diazohydrate darstellt, so war vorauszusehen, daß hier eine enge Verwandtschaft zwischen den Hydraten der Diazoverbindungen und den Azoxyverbindungen vorliegen würde.

Vor vielen Jahren erhielt Bamberger³⁾, als er das *p*-Azoxyphenol (Schmp. 156°), für welches ich die Struktur V festgestellt habe, mit Per-



manganat in alkalischer Lösung oxydierte, eine Flüssigkeit, welche die Reaktion der *i*-Diazotate gab. Später habe ich auch das Isomere (Schmp. 118°) der Formel VI dargestellt und gefunden, daß dieses ebenfalls *i*-Diazotate liefert, obwohl es gegen das Oxydationsmittel eine bei weitem größere Beständigkeit zeigt als das Isomere V. Dieses Verhalten habe ich sogar benützt, um die Substanz rein darzustellen⁴⁾, da dies durch fortgesetztes Umkrystallisieren nicht gelingt. Wie leicht ersichtlich, können diese Reaktionen nicht dazu verwertet werden, etwaige Struktur-Beziehungen zu den Diazohydraten festzustellen, da es sich um einen tiefgreifenden Oxydationsprozeß handelt, der sich in einem alkalischen Mittel vollzieht und die Zerstörung großer Teile des Moleküls bewirkt. Aus diesem Grunde habe ich statt der Azoxyphenole, welche zwei aromatische Reste enthalten, das Benzol-azoxycarbonsäure-

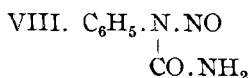
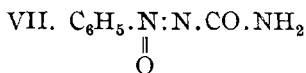
¹⁾ Angeli: Über die Konstitution der Azoxyverbindungen, Stuttgart 1913, Ahrens-Sammlung.

²⁾ I ist von Dimroth, B. 41, 4016 [1908], 50, 1534 [1917], II von Papasogli, R. A. L. 33, II 106 [1924], III und IV von Angeli und Valori, R. A. L. 21, I 158 [1912], dargestellt.

³⁾ B. 33, 1957 [1900].

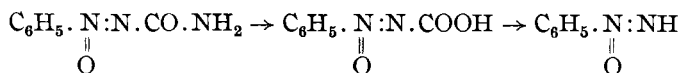
⁴⁾ Angeli, G. 51, I 35 [1921].

amid⁵⁾ der Formel VII untersucht, das ich leicht aus dem Benzol-azocarbon-säure-amid von Oskar Widman⁶⁾ durch Oxydation mit Perhydrol Merck in kalter, essigsaurer Lösung erhielt. Aus kochendem Wasser umkrystallisiert, bildet es lange, hellgelbe, glänzende Prismen, welche unter Zersetzung bei 151° schmelzen. Es ist eine sehr beständige Substanz, während bekanntlich der isomere Phenyl-nitroso-harnstoff⁷⁾ (VIII) sich mit großer Leichtigkeit



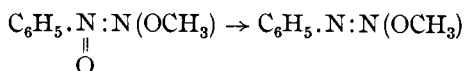
verändert. Ebenso wie das Amid von O. Widman, von dem es abstammt, bildet das Azoxy-amid Salze, von denen das beim Erhitzen mit großer Heftigkeit explodierende Silbersalz charakteristisch ist.

Bei der Einwirkung von Alkalien in der Kälte liefert es eine Flüssigkeit, die stark die Reaktion des normalen Diazotats gibt, und diese Tatsache führt zu der Annahme, daß die Zersetzung folgendermaßen verläuft:

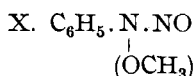
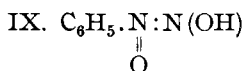


An diese Formel des normalen Hydrats hatten schon Kekulé und später Bamberger gedacht, aber ihren Vermutungen fehlte damals noch die experimentelle Grundlage; ebenso war es mit der analogen, von Walther vorgeschlagenen Formel: $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N} : \text{NH} : \text{O}$, welche z. B. dem Einwirkungsprodukt von Alkalien auf Nitroso-anilide zukommen könnte.

Hantzsch⁸⁾ hat darauf aufmerksam gemacht, daß nach dieser Anschauungsweise die normalen Diazotate als eigenartige Gruppierungen von Iminokörpern (Iminonitro-benzole) anzusehen wären. Aber dieser Einwand hat seine Bedeutung im Hinblick auf die Tatsache verloren, daß diese Gruppierung auch in den Azoxyverbindungen und in dem sog. Nitroso-phenylhydroxylamin von Wohl und Bamberger enthalten ist, das auch ich vor vielen Jahren⁹⁾ dargestellt habe, und zwar durch Einwirkung von Hydroxylamin auf Nitro-benzol. Ich schrieb dem Produkt deshalb die Struktur eines Oxims des Nitro-benzols (IX) zu. Zugunsten dieser Formel spricht auch die Tatsache, daß die Substanz unter allen Bedingungen nur einen Methyläther liefert, welcher bei der Reduktion mit Aluminium-amalgam ein Atom Sauerstoff verliert, um den entsprechenden Diazoäther¹⁰⁾ zu geben:



— ein Übergang, welchen die von den andern Autoren vorgeschlagene Formel X in keiner Weise zu erklären vermag.



⁵⁾ Angeli, R. A. L. **26**, I 207 [1917]; Pieroni, G. **52**, II 32 [1922]; Pieroni, Giannini, G. **54**, I 162 [1924].

⁶⁾ B. **28**, 1926 [1895]. ⁷⁾ J. pr. [2] **59**, 282.

⁸⁾ Die Diazoverbindungen, Berlin 1921, S. 34.

⁹⁾ Angeli, B. **29**, 1884 [1896].

¹⁰⁾ Bamberger, B. **31**, 583 [1898].

Hiernach würden die Formeln der normalen Diazohydrate ein System von Zwillings-Doppelbindungen aufweisen:



analog denen, die in andern Substanzen vorhanden sind, welche sich durch besondere Reaktionsfähigkeit auszeichnen, wie z. B. die Ketene, *i*-Cyanate usw.¹¹⁾ Sie würden die Übergangsform von den Diazoniumhydraten zu den *i*-Diazohydraten darstellen: $\text{C}_6\text{H}_5.\overset{\cdot}{\text{N}}:\text{N}(\text{OH})$, und die Salze dieser letzteren würden dann den alkalischen Nitriten¹²⁾ entsprechen.

Das von Dimroth erhaltene Zwischenprodukt, auf welches ich zuvor hingewiesen habe: $\text{Br}.\text{C}_6\text{H}_4.\overset{\cdot}{\text{N}}:\text{N}.\text{O}.\text{C}_6\text{H}_4.\text{NO}_2$, macht es tatsächlich sehr wahrscheinlich, daß dem Prozeß der Kuppelung zwischen Diazohydrat und Phenolen eine Addition des Phenols an das Diazohydrat vorangegangen sei. In anderem Sinne sind ohne Zweifel die interessanten Kupplungsreaktionen zwischen Diazoverbindungen und den Äthern einiger Phenole aufzufassen, welche in den letzten Jahren Kurt Meyer beschrieben hat¹³⁾, wie andere schon hervorgehoben haben¹⁴⁾.

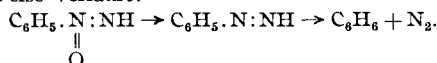
Ich beabsichtige nicht, durch diese Ausführungen die Existenz von stereoisomeren Diazoverbindungen im allgemeinen in Zweifel zu ziehen; denn einige, wie die Diazocyanide und die Diazosulfonate, sind von Hantzsch im Laufe seiner schönen und ausführlichen Untersuchungen erhalten, und ich selbst habe auf die Möglichkeit einer solchen Isomerie gleichzeitig mit Hantzsch hingewiesen¹⁵⁾. Ich wollte nur hervorheben, daß auf Grund der Resultate meiner experimentellen Untersuchungen im besonderen Fall der Diazohydrate die Verschiedenheiten im Verhalten sich in befriedigender Weise erklären lassen würden, wenn man annimmt, daß die *n*- und die *i*-Diazotate struktur- und nicht konfigurationsverschieden sind.

Bei dieser Gelegenheit möchte ich noch darauf aufmerksam machen, daß die *n*- und *i*-Diazotate hinsichtlich ihrer Konfiguration:



¹¹⁾ H. Staudinger, Die Ketene, Stuttgart 1912, S. 121.

¹²⁾ Auch das durchaus verschiedene Verhalten der *n*- und *i*-Diazotate in Bezug auf die Einwirkung von Reduktionsmitteln würde in guter Übereinstimmung mit dieser Formel stehen. In der Tat reduziert eine alkalische Zinnchlorür-Lösung (Friedländer, B. 22, 587 [1889]), wie Hantzsch und Vock, B. 36, 2065 [1903], bestätigt haben, sofort die *n*-Verbindungen unter Entwicklung von Stickstoff und Bildung von Kohlenwasserstoff, während die *i*-Diazotate unverändert bleiben. Man kann annehmen, daß die Reaktion in folgender Weise verläuft:



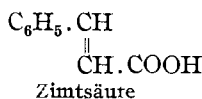
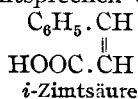
Tatsächlich zersetzen sich sowohl das Benzol-azocarbonsäure-amid von O. Widman, als auch das Benzolsulfon-phenylhydrazin von E. Fischer bei der Einwirkung von Alkalien in analoger Weise. Ohne Zweifel bildet sich in erster Phase das Phenyl-diimid, denn ich erhielt, wenn ich die Spaltung in Gegenwart von Benzaldehyd vor sich gehen ließ (Angeli, R. A. L. 18, I 322 [1909], 24, I 1093 [1915], 26, I 95 [1917]) Benzoyl-phenylhydrazin: $\text{C}_6\text{H}_5.\overset{\cdot}{\text{N}}:\text{NH} + \text{C}_6\text{H}_5.\text{COH} = \text{C}_6\text{H}_5.\text{NH}.\text{NH}.\text{CO}.\text{C}_6\text{H}_5$.

¹³⁾ A. 398, 74ff. [1913].

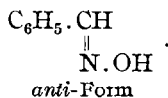
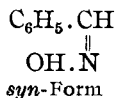
¹⁴⁾ Auwers, Michaelis, B. 47, 1275 [1914]; Karrer, B. 48, 1398 [1915].

¹⁵⁾ Angeli, G. 24, II 369 [1894].

den Zimtsäuren entsprechen dürften:

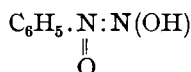
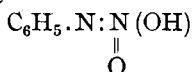


und (immer nach Hantzsch) den beiden Formen des Benzaldoxims:



Während nun aber die *i*-Zimtsäure infolge der größeren Nähe des Phenyls zum Carboxyl stärker ist als die Zimtsäure, und analog, infolge der größeren Nachbarschaft des Phenyls zum Hydroxyl, die *syn*-Form des Benzaldoxims, eine so schwache Säure sie auch darstellt, doch stärker erscheint als die *anti*-Form, zeigt sich im Fall der beiden Diazo-Hydrate das Gegenteil, wie Hantzsch selbst hervorgehoben hat¹⁶⁾ „man kann sicher schließen, daß *syn*-Diazotate schwächere Säuren sind als *anti*-Diazotate“.

Zum Schluß weise ich noch auf den Befund von Bamberger hin, daß sowohl die Salze der Diazobenzolsäure, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH} \cdot \text{NO}_2$, wie die des Nitroso-phenylhydroxylamins:



bei der Reduktion mit Na-Amalgam *i*-Diazotate $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N} : \text{N} (\text{OH})$ liefern¹⁷⁾, und das entspricht vollkommen dem, was ich im Fall der beiden isomeren Azoxy-Derivate beobachtet habe¹⁸⁾.

Florenz, Mai 1926.

216. Alexander Schönberg und Helgo Krüll: Über die Einwirkung von Triäthylphosphin und Triäthylphosphin-peroxyd auf Thio-ketone. (4. Mitteilung über organische Schwefelverbindungen.)

[Aus d. Organ. Laborat. d. Techn. Hochschule Charlottenburg.]

(Eingegangen am 28. April 1926.)

Bekanntlich werden Thio-benzophenon (I)¹⁾ und Xanthion (II)²⁾, sowie eine Anzahl ihrer Derivate durch Einwirkung von Kupfer im Sinne des Schemas: $2 \begin{array}{c} \text{Ar} \\ \diagup \\ \text{C} : \text{S} \\ \diagdown \\ \text{Ar} \end{array} \xrightarrow{\text{Cu}} \begin{array}{c} \text{Ar} \\ \diagup \\ \text{C} : \text{C} \\ \diagdown \\ \text{Ar} \end{array}$ entschwefelt. Wir haben uns die Frage vorgelegt, ob man durch Einwirkung geeigneter Schwefel-Acceptoren

¹⁶⁾ Hantzsch, l. c., S. 44.

¹⁷⁾ B. 27, 1181 [1894], 30, 1249 [1897], 31, 582 [1898].

¹⁸⁾ Gelegentlich dieser Darlegungen über die Oxydation von Oximen, Diazo-Verbindungen und Azoderivaten möchte ich noch darauf aufmerksam machen, daß die Analogie in der Bildung der Diazobenzolsäure und des Nitroso-phenylhydroxylamins aus den Diazotaten, sowie die Bildung des Phenyl-nitro-methans und der Benzhydroxamsäure (B. 33, 1782 [1900]) aus dem Benzaldoxim zum erstenmal 1905 von mir hervorgehoben worden ist (Angeli, R. A. L. 14, II 658 [1905]; Angeli, Sammlung Ahrens 13, 17 [1908]; ibid. 19, 21 [1913]) und nicht von Bamberger 1909, wie Hantzsch behauptet (l. c., S. 59).

¹⁾ L. Gattermann, B. 29, 2944 [1896].