

Min.	k. 10 ⁴	
	Glycyl-glycin	Alanyl-glycin
90	19.5	9.3
180	14.0	6.7

Einfluß von Glykokoll und α -Alanin.

Es war wahrscheinlich, daß die Spaltprodukte die Spaltung von Alanyl-glycin hemmen würden; die Versuche bestätigten diese Annahme.

Min.	k. 10 ⁴		
	Ohne Zusatz	Mit 0.01-n. Glykokoll	Mit 0.01-n. α -Alanin
90	9.3	8.3	7.9
180	6.7	5.4	4.9

229. Hans Lindemann und Hans Thiele: Die Konstitution der Stickstoffwasserstoffsäure und ihrer Ester.

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

(Eingegangen am 9. Juni 1928.)

In den letzten Jahren haben Lindemann und seine Mitarbeiter wiederholt das chemische Verhalten von Aziden studiert¹⁾. Die Eigenschaften dieser Stoffe gaben Veranlassung, uns mit der Frage nach der Struktur der Stickstoffwasserstoffsäure und ihrer Ester zu befassen. Denn das Konstitutionsproblem dieser Verbindungen erscheint noch keineswegs geklärt. Die ursprünglich von Curtius²⁾ angenommene Formel mit einem Stickstoffdreiring (I) hat Thiele³⁾ abgelehnt und sie durch die Formel II mit offener Stickstoffkette ersetzt.

Für diese Formel sprechen nach Thiele vor allem die Anlagerungsreaktionen der Azide, insbesondere die Bildung von Diazoaminokörpern bei der Einwirkung magnesium-organischer Verbindungen⁴⁾ und die Entstehung von Osotriazolen bei der Behandlung mit Acetylen-Derivaten⁵⁾. Denn „mit der Ringformel müßte man die sehr unwahrscheinliche Annahme machen, daß bei der Anlagerung die Doppelbindung intakt bleibt, während die einfache gesprengt wird“⁶⁾. Für den cyclischen Bau der Stickstoffwasserstoffsäure andererseits spricht hauptsächlich die Entstehung der Azide aus den Nitroso-hydrazinen durch Wasser-Abspaltung⁷⁾:



Diesem Umstande mißt jedoch Thiele deswegen keine Beweiskraft bei, weil der Zerfall mancher Nitroso-hydrazine mit einer Wanderung der

¹⁾ vergl. z. B. Lindemann und Mühlhaus, Oxy-benzalazide und Indoxazene, A. **446**, 1 [1925]; Lindemann und Schultheis, A. **451**, 241 [1927], A. **464** (im Druck) [1928]. ²⁾ B. **23**, 3023 [1890]. ³⁾ B. **44**, 2524 [1911].

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

⁵⁾ Dimroth und Fester, B. **43**, 2219 [1910].

⁶⁾ Thiele, a. a. O., S. 2525.

⁷⁾ Curtius, B. **33**, 2562 [1900].

Nitrosogruppe im Molekül verbunden zu sein scheine⁸⁾. Die Bedenken Thieles gegen die cyclische Formel haben die offene in den Vordergrund gerückt; in den meisten Lehrbüchern wird sie in erster Linie erwähnt und auf die Dreiring-Formel als die früher gebräuchliche hingewiesen⁹⁾.

Wir haben den Versuch gemacht, zwischen den beiden Formeln zu entscheiden, und haben dazu den von S. Sugden¹⁰⁾ in die Chemie eingeführten Begriff des Parachors herangezogen — eine Größe, deren Bestimmung dem genannten Forscher bei der Aufklärung von Konstitutionsfragen ausgezeichnete Dienste geleistet hat¹¹⁾.

Sugden hat durch eine einfache Umformung der von Macleod¹²⁾ aufgefundenen Beziehung zwischen Oberflächenspannung (γ) und Dichte einer Flüssigkeit (D) bzw. ihres Dampfes (d)

$$\gamma = C \cdot (D - d)^4$$

den Ausdruck

$$P = \frac{M}{D - d} \cdot \gamma^{1/4}$$

abgeleitet¹⁰⁾. In ihm ist M das Molekulargewicht der Verbindung; P — der Parachor — ist eine von der Temperatur unabhängige, für jede Verbindung charakteristische Konstante. Ihren additiven Charakter hat Sugden an einem ausgedehnten Untersuchungsmaterial erwiesen und die P -Werte von Einzelatomen und Bindungen festgestellt¹³⁾.

Für unsere Untersuchung brauchten wir Azide, die in flüssigem (bzw. geschmolzenem) Zustand so beständig sind, daß ihre Oberflächenspannung und Dichte bestimmt werden konnten. Als geeignet zogen wir den Azidoessigsäure-methylester¹⁴⁾, das Azido-aceton¹⁵⁾, das Phenylazid¹⁶⁾, sowie den *o*-¹⁷⁾ und *p*-Toluylester¹⁸⁾ der Stickstoffwasserstoffsäure heran. Die Dichten wurden wie üblich im Pyknometer ermittelt. Die Dampfdrichten (d) konnten vernachlässigt werden, da wir bei Zimmer-Temperatur arbeiteten. Zur Messung der Oberflächenspannung wurde ein im Physikalisch-chemischen Institut der Technischen Hochschule Berlin von Hrn. Priv.-Doz. Dr. Cassel konstruierter Apparat benutzt, den uns die Firma Ströhlein & Co. in Braunschweig in entgegenkommender Weise zur Verfügung stellte. Die gefundenen Werte sind in der nachstehenden Tabelle 1 zusammengestellt. Die letzte Spalte enthält die aus Oberflächenspannung, Dichte und Molekulargewicht hervorgehenden Parachor-Werte:

⁸⁾ A. **376**, 239 [1910]; B. **44**, 2525 [1911].

⁹⁾ vergl. z. B. Gattermann-Wieland, Die Praxis des Organischen Chemikers, Berlin u. Leipzig 1925, S. 257; Oppenheimer, Lehrbuch der Chemie, Leipzig 1923, S. 92; K. A. Hofmann, Lehrbuch der anorganischen Chemie, Braunschweig 1924, S. 140; Schwarz, Anorganische Chemie, Dresden u. Leipzig 1927, S. 44.

¹⁰⁾ Journ. chem. Soc. London **125**, 1177 [1924].

¹¹⁾ vergl. z. B. Journ. chem. Soc. London **127**, 1525 ff. [1925], **1927**, 2877, **1928**, 130, 263, 410, 989. ¹²⁾ Trans. Faraday Soc. **19**, 38 [1923].

¹³⁾ Eine Zusammenstellung der wichtigsten Atom- und Bindungs-Parachore befindet sich Journ. chem. Soc. London **125**, 1180 [1924].

¹⁴⁾ Journ. chem. Soc. London **93**, 79 [1908]; B. **41**, 346 [1908].

¹⁵⁾ Journ. chem. Soc. London **93**, 81 [1908].

¹⁶⁾ A. **137**, 68 [1866].

¹⁷⁾ A. **424**, 253, 292 [1922].

¹⁸⁾ Journ. prakt. Chem. [2] **76**, 455 [1907]; B. **43**, 2760 [1910].

Tabelle 1.

	t ⁰	d _t ⁴	γ	P (gef.)
Azido-essigester	19.0	1.1263	34.11	277.0
Azido-aceton	18.5	1.1228	39.33	220.9
Phenylazid	21.5	1.0959	36.66	267.3
o-Toluylazid	22.2	1.0709	35.73	303.8
p-Toluylazid	22.5	1.0527	34.78	307.0

Mit welcher der Formeln I und II stehen nun diese gefundenen Werte in Einklang? Die Atom-Parachore von C, H, O und N sind durch Sugden bestimmt worden¹⁸⁾, ebenso die P-Werte für den Sechsring¹⁸⁾ und die drei nicht-polaren Doppelbindungen im Phenyl- bzw. Toluylrest¹⁸⁾. Aus diesen Daten ergeben sich — zunächst ohne Berücksichtigung der Bindungsart der drei Stickstoffatome untereinander — die folgenden errechneten P-Werte:

für		für	
Azido-essigester	236.4	Phenylazid	227.5
Azido-aceton	180.6	die Toluylazide (o- u. p-)	266.5

Zu diesen Zahlen kommen nun:

für Formel I die P-Werte für eine N:N-Doppelbindung und den Stickstoff-Dreiring, für Formel II die P-Werte für eine N:N-Doppelbindung und eine N \ddot{N} -dreifache Bindung.

Der Parachor einer Doppelbindung ist nach Sugden 23.2, einerlei, ob es sich um C:C-, C:O-, C:S- oder N:O-Lückenbindungen handelt¹⁹⁾. Der P-Wert ist also — ebenso wie bei der einfachen Bindung oder semipolaren Doppelbindung²⁰⁾ — unabhängig von der Art der verbundenen Atome. Deshalb darf man wohl annehmen, daß er auch für die N:N-Doppelbindung den gleichen Wert haben wird. Ebenso dürfte der Parachor der N:N-dreifachen Bindung mit dem der Acetylen-Lücke oder der 3-fachen C:N-Bindung (46.6)²¹⁾ übereinstimmen. Der P-Wert für das Stickstoffdreiring-System wird praktisch gleich demjenigen des Cyclopropans²²⁾ sein, da auch in anderen Ringsystemen CH₂-Gruppen durch NH ersetzt werden können, ohne daß eine Änderung der Parachor-Ringkonstanten erforderlich wird²¹⁾. Setzt man diese Werte für die verschiedenen Bindungsarten der N-Atome ein, so erhält man für die Formeln I und II die folgenden berechneten Werte:

Tabelle 2.

	P		P gefunden
	berechn. II	für Formel I	
Azido-essigester	306.2	276.3	277.0
Azido-aceton	250.4	220.5	220.9
Phenylazid	297.3	267.4	267.3
o-Toluylazid	336.3	306.4	303.8 ²³⁾
p-Toluylazid	336.3	306.4	307.0

¹⁸⁾ Journ. chem. Soc. London **127**, 1525 [1925].

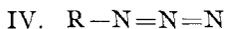
²⁰⁾ ebenda S. 1528.

²¹⁾ Journ. chem. Soc. London **125**, 1177 ff. [1924].

²²⁾ Journ. chem. Soc. London **1927**, 139.

Beim Vergleich der berechneten mit den gefundenen (letzte Spalte) Parachor-Werten ergibt sich alsbald, daß die Thielesche Formel (II) ausscheiden muß. Für eine derartige Struktur müßte der Parachor viel höher liegen, als er gefunden wurde.

Dieser Befund steht in bestem Einklang mit den Voraussagen der Oktett-Theorie von Lewis und Langmuir; denn vom Standpunkt dieser Anschauungen aus ist die Formel II unmöglich, da ein Stickstoffatom nicht mehr als 4 Kovalenzen betätigen kann. Die genannte Theorie läßt aber für die Stickstoffwasserstoffsäure und ihre Ester außer der Dreiring-Formel I noch zwei offene Formeln (III und IV) als möglich erscheinen. Beide Formelbilder bringen die Auffassung der Oktett-Theorie zum Ausdruck, daß das mittlere Stickstoffatom eines seiner Valenz-Elektronen an ein Nachbaratom abgeben und in elektrostatischen Gegensatz zu ihm treten kann. Damit würden die beiden N-Atome entweder durch eine semipolare²³⁾ Doppelbindung²⁴⁾ (III) oder eine drittelpolare 3-fache Bindung²⁵⁾ (IV) miteinander verknüpft sein:



Es bleibt also die Frage zu prüfen, ob die gefundenen P-Werte mit einer dieser Formeln ebensogut oder besser vereinbar sind als mit Formel I. Der Parachor der semipolaren Doppelbindung und damit auch der der Elektrovalenz ist von Sugden zu -1.6 bestimmt²⁰⁾; der der drittelpolaren Dreifachbindung dürfte sich auf $23.2 - 1.6 = 21.6$ belaufen, da sie sich aus nicht-polarer Doppelbindung und einer Elektrovalenz zusammensetzt. Somit ergeben sich für die Formeln III und IV die folgenden errechneten Parachor-Werte:

Tabelle 3.

	P			P (gef.)
	berechn. für Formel			
	IV	III	I	
Azido-essigester	281.2	281.4	276.3	277.0
Azido-aceton	225.4	225.6	220.5	220.9
Phenylazid	272.3	272.5	267.4	267.3
<i>o</i> -Toluylazid	311.3	311.5	306.4	303.8
<i>p</i> -Toluylazid	311.3	311.5	306.4	307.0

²³⁾ Der von Sugden (Journ. chem. Soc. London **127**, 1528 [1925]) vorgeschlagene Ausdruck „semipolar“ scheint uns besser als die von Lowry (Trans. Faraday Soc. **18**, 285 [1923]) gebrauchte Bezeichnung „gemischte“ oder „ionisierte“ Doppelbindung das Wesen dieser Bindungsart zum Ausdruck zu bringen.

²⁴⁾ Die Existenz der von der Oktett-Theorie geforderten semipolaren Doppelbindung ist für die S:O-, P:O- und N:O-Doppelbindung auf verschiedenen Wegen erwiesen: durch die von Philipps und seiner Schule durchgeführte Trennung der Toluol-sulfinsäure-ester (Journ. chem. Soc. London **127**, 2552 [1925]) und der Sulfoxyde (Journ. chem. Soc. London **1926**, 2079) in ihre optischen Antipoden, durch die von Bell und Bennett (Journ. chem. Soc. London **1927**, 1798) bewerkstelligte Zerlegung gewisser Disulfoxyde in *cis-trans*-Isomere und schließlich durch die von Sugden (Journ. chem. Soc. London **127**, 1525 [1925]) ausgeführten Parachor-Bestimmungen.

²⁵⁾ Eine drittelpolare Dreifachbindung ist bisher nicht nachgewiesen worden. Ihre Existenz erscheint vom Standpunkt der Oktett-Theorie aus durchaus möglich.

Die berechneten Werte für die Formeln III und IV einerseits und I andererseits (Tabelle 3) liegen nicht sehr weit auseinander. Die Differenz in den Zahlenwerten beträgt nur rund 5 Einheiten. Die gefundenen P-Werte sprechen aber so eindeutig für die Formel I, daß wir kein Bedenken tragen, uns für diese zu entscheiden. Die Ester der Stickstoffwasserstoffsäure besitzen also ringförmige Struktur (I). Man darf wohl annehmen, daß das Gleiche auch für die Stickstoffwasserstoffsäure selbst gilt. Bei den bekannten unangenehmen Eigenschaften der konzentrierten Säure haben wir davon abgesehen, auch für sie Oberflächenspannung und Dichte zu bestimmen.

Das zur Messung der Oberflächenspannung benutzte „Capillarmeter“ nach Cassel²⁶⁾ arbeitet nach dem Verfahren des maximalen Bläschen-Druckes. Der Apparat ist in erster Linie für Aufgaben der Technik konstruiert; deshalb vernachlässigt die ihm beigegebene Handhabungs-Vorschrift die spezif. Gewichte der zu untersuchenden Flüssigkeiten. Die dadurch bedingten Fehler fallen wohl für die meisten technischen Zwecke nicht ins Gewicht, müssen aber für wissenschaftliche Messungen ausgeschaltet werden. Das kann dadurch geschehen, daß man die Apparatur mit 2 Flüssigkeiten bekannter Oberflächenspannung und Dichte (z. B. Wasser und Benzol) eicht.

Setzt man den Querschnitt der Capillaröffnung = f , die Höhe der Flüssigkeitssäule über der Capillaröffnung²⁷⁾ = h , so setzt sich die von der Blase zu überwindende Kraft zusammen aus $f \cdot h \cdot D + f \cdot \gamma$, wobei D das spez. Gewicht, γ die Oberflächenspannung der zu untersuchenden Flüssigkeit bedeutet. Erfolgt kein Blasendurchgang mehr, so muß das Gewicht der Wassersäule im Manometerrohr gleich der Summe $f \cdot h \cdot D + f \cdot \gamma$ sein. Jenes Gewicht aber ist proportional der abgelesenen Niveaudifferenz a ²⁸⁾; also

$$k \cdot a = f \cdot h \cdot D + f \cdot \gamma$$

$$\text{oder } a = \frac{f}{k} (h \cdot D + \gamma) = f_1 (h \cdot D + \gamma)$$

Tabelle 4: Messungs-Ergebnisse.

	M	Sdp.	t ⁰	d ₄ ^t	a ³⁰⁾	γ	P gef.	P ber.
Azido-essigester ..	115.06	74 ₁₈	19.0	1.1263	7.4	34.11	277.0	276.3
Azido-aceton	99.06	71 ₁₈	18.5	1.1228	8.45	39.33	220.9	220.5
Phenylazid	119.06	80 ₃₀	21.5	1.0959	7.9	36.66	267.3	267.4
o-Toluylazid ²⁹⁾	133.08	88 ₂₃	22.2	1.0709	7.7	35.73	303.8	306.4
p-Toluylazid	133.08	85 ₂₂	22.5	1.0527	7.5	34.78	307.0	306.4

²⁶⁾ Ztschr. angew. Chem. 1927, 1489.

²⁷⁾ Damit h konstant ist, empfiehlt es sich, bei allen Messungen die Füllung des Capillargefäßes ohne Rücksicht auf die eingetragte Niveaumarkierung mit ein und derselben Pipette von 3 ccm Inhalt vorzunehmen.

²⁸⁾ Die durch kleine Temperatur-Differenzen bedingten Gewichtsschwankungen der Wassersäule können vernachlässigt werden, wenn man das Manometer-Gefäß bei Zimmer-Temperatur hält.

²⁹⁾ Das o-Toluylazid ist erheblich zersetzlicher als die p-Verbindung. Trotzdem frisch destilliertes Material verwandt wurde, trat schon während der zu den Messungen gebrauchten Zeit merkliche Dunkelfärbung auf. Die für diese Verbindung gefundenen Werte dürften deshalb etwas weniger zuverlässig sein als die übrigen.

³⁰⁾ Die in dieser Spalte gegebenen Zahlen sind die Mittelwerte aus etwa je 10 Messungen. Die Schwankungen nach beiden Seiten betrugen höchstens 0.05 Einheiten; meistens stimmten die Ablesungen untereinander völlig überein.

Bestimmt man die Niveaudifferenz a einmal für Wasser, dann für Benzol und setzt für D und γ die bekannten Werte für Dichte und Oberflächenspannung beider Flüssigkeiten ein, so erhält man zwei Gleichungen mit zwei Unbekannten, aus denen f_1 und h berechnet werden können. Für den von uns benutzten Apparat bestimmten wir f_1 zu 0.2015, h zu 2.3173. Die Oberflächenspannung unbekannter Flüssigkeiten ergibt sich danach zu $\gamma = 4.9625a - 2.3173D$.

Bei Berücksichtigung dieser Ausführungen liefert das Capillarimeter zuverlässige Werte für die Oberflächenspannung. Die Messungen beanspruchen viel weniger Zeit als das bei den Stalagmometern verschiedener Konstruktion der Fall ist; die Ablesungen zeigen untereinander vorzügliche Übereinstimmung.

230. L. Zechmeister und L. v. Cholnoky: Beitrag zum Konstitutions-Problem des Carotins.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Pécs in Ungarn.]

(Eingegangen am 7. Juni 1928.)

Zur Aufklärung der Carotin-Struktur, die längere Zeit hindurch rätselhaft blieb, versuchten wir vor kurzem, mit der Angabe beizutragen, daß sich der Kohlenwasserstoff in glatter Weise katalytisch hydrieren läßt. Bei Anwesenheit von Platin nahm Carotin in Cyclohexan 11 Mol. Wasserstoff auf und verwandelte sich in einen farblosen Körper $C_{40}H_{78}$, dessen Eigenschaften lebhaft an die höheren Glieder der Paraffin-Reihe erinnern¹⁾.

Nachdem so gezeigt war, daß dem Farbstoff eine im wesentlichen aliphatische Struktur zukommt, drängte sich die Frage auf, inwieweit die Farbe bei einer partiellen katalytischen Hydrierung verschwindet und ob eine gewisse Gruppe von Doppelbindungen besonders an der Farbbildung beteiligt ist oder nicht. Die diesbezüglichen, bereits angekündigten Versuche führten zu folgenden Ergebnissen: Wird die Hydrierung in einer zweckmäßig eingerichteten Schüttelbirne durchgeführt, welche das Abheben von Proben des Reaktionsgemisches während der Umsetzung zuläßt, so kann, parallel mit den Ablesungen am Gasbehälter, ohne Unterbrechung des Versuches, eine colorimetrische Messungsreihe ausgeführt werden. Bei der graphischen Darstellung entspricht dann jedem Betrage des Wasserstoff-Verbrauches eine ganz bestimmte Farbstärke, die wir durch Vergleich mit der ursprünglichen Carotin-Lösung ermittelt und in Prozenten von deren Farbintensität ausgedrückt haben (Fig. 1).

Aus dem Verlaufe der Kurve ist zunächst ersichtlich, daß sich die Doppelbindungen des Carotins in zwei Gruppen scheiden lassen. Mindestens zwei, höchstens drei unter ihnen sind dadurch gekennzeichnet, daß sie an sich keine Farbe hervorrufen, und daß ihre Absättigung erst spät einsetzt, nämlich dann, wenn die Doppelbindungen anderer Art fast gänzlich verschwunden sind. Ferner liegt eine Reihe von Lückenbindungen vor, die für die intensive Farbe des Carotins verantwortlich sind, und die den jeweils in die Lösung tretenden Wasserstoff mit großer Geschwindigkeit abfangen.

¹⁾ B. 61, 566 [1928].