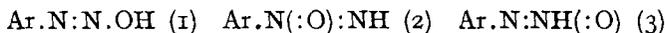


### 322. L. Cambi und L. Szegő: Absorptionsspektren und Konstitution der Diazotate.

[Aus d. Istituto di Chimica R. Università di Milano.]

(Eingegangen am 9. Juli 1928.)

Die Konstitution der Diazoverbindungen ist bereits der Gegenstand zahlreicher Veröffentlichungen von namhaften Forschern gewesen. Es würde hier zu weit führen, die gesamte Literatur auf diesem Gebiete zu erwähnen, sowie die wohlbekannten Arbeiten von Hantzsch, Bamberger und Mitarbeitern und die daraus entsprungene Diskussionen zu wiederholen. Auch vor nicht langer Zeit fand noch eine Polemik zwischen Hantzsch und Angeli statt, welche ebenfalls die Konstitution der Diazohydrate betraf<sup>1)</sup>. Bekanntlich sind nach Angeli die *n*- und *i*-Diazohydrate strukturisomere Verbindungen und nicht Stereoisomere, wie dies Hantzsch behauptet, und zwar besitzen die *i*-Diazotate Azostruktur (1) während die *n*-Diazotate in einer der beiden Formeln (2) und (3) ihren Ausdruck finden.



Gegen diese Ansichten wandte Hantzsch insbesondere ein, daß für die Alkalisalze der *n*-Diazotate eine Imin-Struktur, wie dies aus den Formeln von Angeli hervorgeht, ausgeschlossen erscheine.

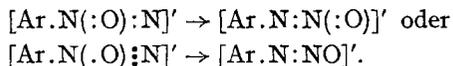
Der eine von uns<sup>2)</sup> hat nun gezeigt, daß die beiden Formeln (1) und (3) den tautomeren Formen der salpetrigen Säure entsprechen, und daß für die echten Alkalisalze, wie diese offenbar in den Diazotaten vorliegen, nur das komplexe Ion  $[\text{Ar.N:N.O}]'$  in Betracht zu ziehen ist, für dessen innere Struktur man aber keinerlei Anhaltspunkt besitzt<sup>3)</sup>, und er schloß, daß beide obenerwähnten Formeln den *i*-Diazotaten zukommen.

Für die *n*-Diazohydrate wurden dagegen die beiden tautomeren Formen



berücksichtigt. Hierbei wurde angenommen, daß die *n*-Diazotate Nitro-Derivate seien — im wahren Sinne des Wortes —, und zwar, daß das zentrale Stickstoffatom mit einem, dem Wasserstoff gegenüber, insgesamt sechswertigen Komplex von Atomen und Radikalen verbunden sei, unter Bildung eines einwertigen Anions. Analog wie dies bei anderen Nitro-Derivaten der Fall ist. Eine derartige Struktur ist auch im Einklang mit der besonderen Empfindlichkeit der *n*-Diazotate gegenüber verschiedenen Reduktionsmitteln<sup>4)</sup>.

Auf Grund dieser Annahme läßt sich demnach die Umwandlung der *n*-Diazohydrate in die *i*-Diazohydrate durch folgendes Schema ausdrücken:



<sup>1)</sup> B. 59, 1400 [1926], 60, 667 [1927].

<sup>2)</sup> L. Cambi, Rend. Accad. Linc. [6] 6, I 837.

<sup>3)</sup> Wir erinnern hier an das Verhalten des *p*-Nitro-diazobenzol-natriums, das mit Jodmethyl *p*-Nitro-methyl-nitrosanilin bildet, während das Silbersalz unter Bildung von *i*-Diazobenzol-methylester reagiert.

<sup>4)</sup> Friedländer, B. 22, 586 [1889]; Hantzsch und Vock, B. 36, 2065 [1903]; Angeli, loc. cit.

Unsere Auffassung über die Struktur des *n*-Diazohydrates nähert sich hiermit einer von E. Bamberger öfters benutzten Formel, in welcher dieser Autor dem Hydrat des Diazoniums einen amphoteren Charakter zuschreibt. Bekanntlich hat Hantzsch<sup>5)</sup> gegen diese Ansichten geltend gemacht, daß die amphoteren Metallhydrate nie derart starke Unterschiede zwischen Basizität und Acidität zeigen, wie dies zwischen Diazoniumhydrat und Diazotat beobachtet worden ist. Offenbar hat aber dieser Fall nichts mit den Metallhydraten gemein. Die Diazoniumbase enthält das zentrale Stickstoffatom in Ammoniumform, während es in den normalen Diazotaten als Nitro-Stickstoff vorliegt, d. h. beim Übergang der Diazoniumverbindung in das Diazohydrat findet unter der Einwirkung von Alkali ein Austausch der Polarität zwischen den beiden Stickstoffatomen statt, ein Vorgang der in Einklang steht mit den bekannten gegenseitigen Oxydations- und Reduktions-Erscheinungen zwischen Stickstoffatomen, wie sie z. B. bei der Spaltung des Nitro-hydroxylamins beobachtet worden sind.

Um unsere Ansichten experimentell zu prüfen, hielten wir es für aussichtsreich, das optische Verhalten einiger *n*- und *i*-Diazotate, sowie der entsprechenden Aryl-nitroso-hydroxylamine und Aryl-nitramine (Diazobenzolate) zu untersuchen, um ihre Gruppierungen vergleichen zu können:

- |                   |                   |
|-------------------|-------------------|
| 1. [Ar.N(.O):N]'  | 2. [Ar.N:NO]'     |
| 3. [Ar.N:(O):NO]' | 4. [Ar.N:N(O).O]' |

Die ultravioletten Absorptionsspektren der isomeren Diazohydrate sind zum Teil bereits von Dobbie und Tinkler<sup>6)</sup>, Cain<sup>7)</sup>, sowie Hantzsch und Lifschitz<sup>8)</sup> untersucht worden. Letztere beschränkten sich hierbei auf die Diazotate der Sulfanilsäure, bei welchen sie eine bedeutende Verschiedenheit feststellten, und zwar fanden sie für das normale Natriumsalz eine kontinuierliche Absorption, während die Isoverbindung ein charakteristisches Band im ultravioletten Teil des Spektrums aufwies. Dieses Verhalten bedeutet nach Hantzsch und Lifschitz aber nicht, daß den *n*-Diazotaten keine Azostruktur zukomme — der die genannten Autoren das ultraviolette Absorptionsband allein zuschreiben, das in fast allen Verbindungen mit Azobindung erscheint —, denn auch den Salzen der Azodicarbonsäure, z. B. KOOC.N:N.COOK, und dem Kaliumhyponitrit fehlt das Band im Ultraviolett. Unserer Meinung nach ist nun diese Erklärung ganz unzulässig, denn es ist nicht statthaft, das optische Verhalten von Phenyl-Derivaten mit dem einer Verbindung wie Azodicarbonsäure oder gar unersalpetrige Säure zu vergleichen. Wie dies übrigens auch Hantzsch und Lifschitz — unter Bezugnahme auf die von Cain angestellten Vergleiche zwischen Phenyl- und Naphthalin-Derivaten — feststellen.

Für unsere Untersuchungen war es zunächst von Interesse, zu prüfen, ob das für die Diazotate der Sulfanilsäure gefundene optische Verhalten auch für andere analoge Fälle Geltung hätte. Tatsächlich konnten wir für die folgenden, von uns untersuchten Diazohydrate:

<sup>5)</sup> Hantzsch und Reddelien, Die Diazoverbindungen [1921], S. 31.

<sup>6)</sup> Dobbie und Tinkler, Journ. chem. Soc. London **89**, 982 [1906].

<sup>7)</sup> Cain, B. **46**, 101 [1913].

<sup>8)</sup> Hantzsch und Lifschitz, B. **45**, 3011 [1912].

- |  |   |
|--|---|
| 1. $[\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N}(\text{:O})\text{:N}]\text{K}$                 | $[\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N}:\text{N}:\text{O}]\text{K}$                 |
| 2. $[\text{Cl} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}(\text{:O})\text{:N}]\text{K}$ | $[\text{Cl} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}:\text{N}:\text{O}]\text{K}$ |
| 3. $[\text{Br} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}(\text{:O})\text{:N}]\text{K}$ | $[\text{Br} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}:\text{NO}]\text{K}$         |

das Fehlen des ultravioletten Absorptionsbandes bei allen normalen Salzen feststellen, und auch das normale Diazotat der Sulfanilsäure bestätigte dieses Verhalten, in Einklang mit den von Hantzsch und Lifschitz mitgeteilten Absorptionskurven, während sämtliche Isoverbindungen ein deutliches Band aufwiesen (s. Fig 1, 2 und 3). Aus diesen Resultaten ergibt sich ohne weiteres, daß die *n*- und *i*-Diazotate unmöglich Stereoisomere sein können. In keinem der Fälle von Stereoisomerie, die bisher optisch untersucht worden sind<sup>9)</sup>, konnten derart starke Unterschiede festgestellt werden. Die Untersuchungen von Hantzsch selbst über die Diazocyanide und Sulfonate bestätigen dies<sup>10)</sup>.

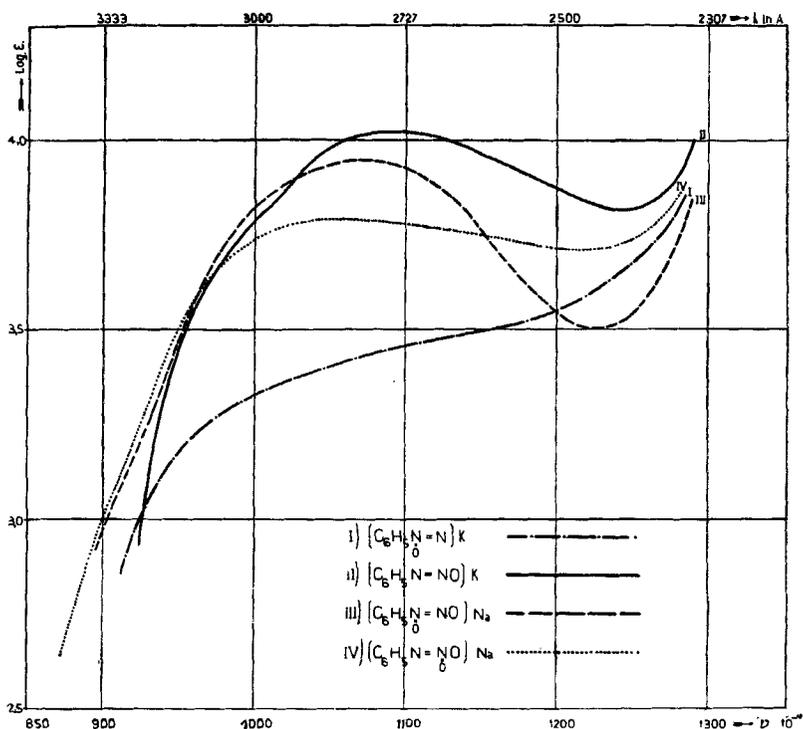


Fig. 1.

<sup>9)</sup> Magini, Rend. Accad. Linc. [5] **12**, II 300; Bielecki und Henri, B. **46**, 2596 [1913]; Hartley und Dobbie, Journ. chem. Soc. London **77**, 501 [1900].

<sup>10)</sup> Hantzsch und Lifschitz, loc. cit.; siehe auch Nernst, Theoret. Chemie, 15. Aufl., S. 398.

Wir haben außerdem folgende Verbindungen untersucht:

- |  |   |
|--|---|
| 1. $[\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N}(\text{:O})\text{:NO}]\text{Na}$                 | $[\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N}:\text{N}(\text{:O}) \cdot \text{O}]\text{Na}$                 |
| 2. $[\text{Cl} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}(\text{:O})\text{:NO}]\text{Na}$ | $[\text{Cl} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}:\text{N}(\text{:O}) \cdot \text{O}]\text{Na}$ |
| 3. $[\text{Br} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}(\text{:O})\text{:NO}]\text{Na}$ | $[\text{Br} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}:\text{N}(\text{:O}) \cdot \text{O}]\text{Na}$ |

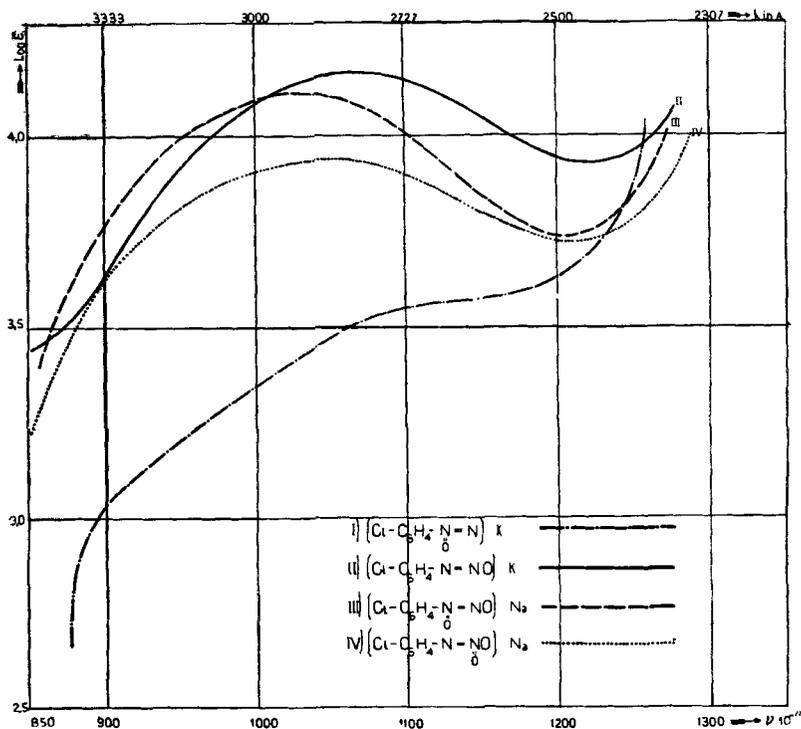


Fig. 2.

Aus den in Tafel 1, 2 und 3 wiedergegebenen Absorptionskurven der Nitroso-arylhydroxylamine und Nitramine kann man ersehen, daß beide ein Absorptionsmaximum im Gebiete des ultravioletten Spektrums zwischen 2900 und 2800 Å besitzen. Die Nitramine haben aber etwas schwächere Extinktionskoeffizienten als die entsprechenden Nitrosohydroxylamine. Diese beiden Verbindungen weichen in ihrem optischen Verhalten deutlich von dem der *n*-Diazohydrate ab. Auf Grund der rein formalen Analogien konnte man schon eine gewisse optische Ähnlichkeit zwischen Isodiazotaten und Nitraminen erwarten, was sich auch bestätigte, sowie einen entsprechenden Verlauf der Absorptionskurven für die *n*-Diazotate und Nitrosohydroxylamine voraussehen. Letzteres ist nun aber nicht der Fall. Doch ist dieses Ergebnis vollkommen begründet, da auf Grund der von uns angegebenen Struktur das Anion der *n*-Diazotate nichts mit den Nitroso-arylhydroxylaminen gemein hat. Die *i*-Diazohydrate, Nitroso-arylhydroxylamine und Nitramine besitzen sämtlich die Kette  $-\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}:\text{N} \cdot \text{O}-$ ,

die in diesen Fällen als der Träger des Absorptionsbandes angesehen werden kann. Dagegen ist der Bau der *n*-Diazohydrate —  $C_6H_4.N(:N).O$  — oder —  $C_6H_4.N(:O):N$  —, in denen das zentrale Stickstoffatom Nitro-Charakter hat, ein gänzlich verschiedener. Das optische Verhalten der *n*-Diazohydrate unterscheidet sich auch stark von dem der Diazoniumverbindungen, die alle ein charakteristisches Band im Ultraviolett aufweisen, wie Hantzsch und Lifschitz festgestellt haben und wir bestätigen konnten. Diese Verschiedenheit beruht unserer Ansicht nach auf der Tat-

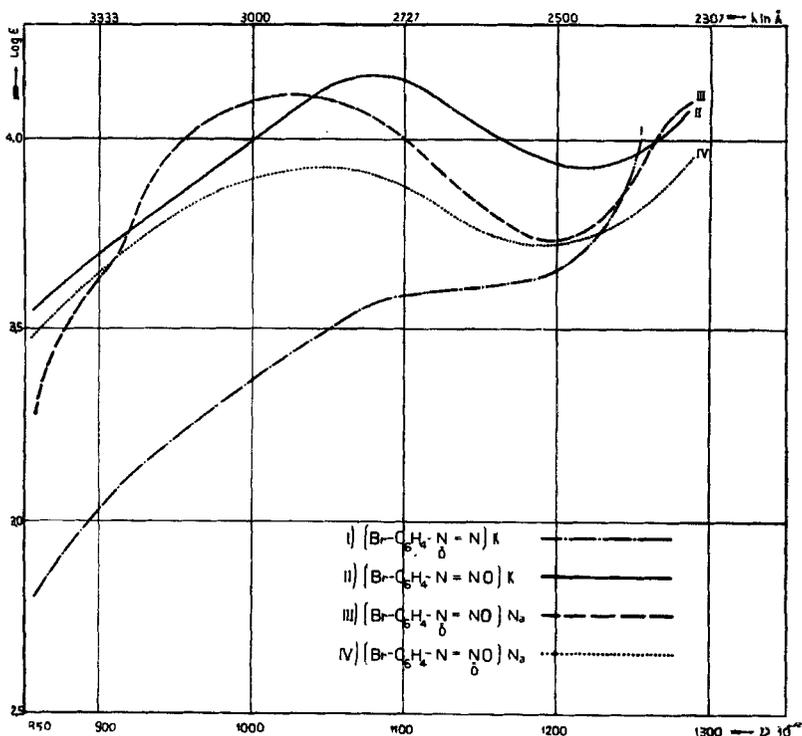


Fig. 3.

sache, daß einmal in den Diazoniumverbindungen das zentrale Stickstoffatom Ammonium-Charakter hat, während es — wie wir wiederholen — in den *n*-Diazotaten als Nitro-Stickstoff vorliegt. Keine andere Hypothese als die von uns dargelegte vermag augenblicklich, die durch den Verlauf der Absorptionskurven geschaffenen Verhältnisse besser zu erklären, die erkennen lassen, daß den *n*-Diazotaten die Bindung —  $C_6H_4.N:N.O$  — fehlt, und daß sie demnach keine Stereoisomere der Isoverbindungen sein können.

### Beschreibung der Versuche.

Die untersuchten Diazotate waren Kaliumsalze und wurden nach Angaben von Bamberger<sup>11)</sup>, Hantzsch<sup>12)</sup>, sowie Schraube und Schmidt<sup>13)</sup>

<sup>11)</sup> B. **28**, 830 [1895], **29**, 461 [1896], **30**, 216 [1897].

<sup>12)</sup> B. **28**, 2004 [1895], **30**, 341 [1897]; siehe auch E. Fischer, A. **190**, 76.

<sup>13)</sup> B. **27**, 514 [1894].

dargestellt. Die Salze wurden meist durch Lösen in absol. Alkohol und Wiederausfällen durch absol. Äther gereinigt. Die Präparate wurden auf ihre Reinheit geprüft durch Kuppeln mit  $\beta$ -Naphthol und Wägen des erhaltenen Farbstoffes. Zur Spektrographie wurden sie in konz. Kalilauge gelöst verwendet.

Für die Herstellung des Nitroso-phenyl-hydroxylamins benutzten wir die Methode von Angeli (Umsetzung zwischen Nitroderivat und Hydroxylamin in Gegenwart von Natriumäthylat<sup>14)</sup>), die reinere Produkte liefert als sie nach Angaben von Bamberger<sup>15)</sup> durch Einwirkung von Phenylhydroxylamin auf Nitrit erhalten werden. Eine Probe von besonders reinem Na-Salz wurde uns von Hrn. Prof. Bigiavi, dem wir auch an dieser Stelle dafür danken, freundlichst überlassen. Außerdem verwandten wir noch käufliches Cupferron (Nitroso-phenyl-hydroxylamin-ammonium), das wir zur Reinigung mehrmals aus Alkohol umkrystallisierten. Die erhaltenen Absorptionskurven der verschiedenen Präparate waren im untersuchten Gebiete identisch. Zur Herstellung der *p*-Halogen-Derivate wandten wir ebenfalls die Angeli'sche Methode an, die aber in diesem Falle geringere Ausbeuten lieferte.

Das Phenyl-nitramin (Diazobenzolsäure) wurde nach Angeli<sup>16)</sup> durch Einwirkung von Anilin auf Äthylnitrat in absolut-ätherischer Lösung in Anwesenheit von Natriummetall (in Fäden) hergestellt und über das gut krystallisierende Bariumsalz gereinigt. Wir danken auch an dieser Stelle Hrn. Prof. Angeli für eine Probe dieses Produktes, die er uns freundlichst überlassen hat. Zur Herstellung der beiden *p*-Halogen-Derivate haben wir die Modifikation der Methode durch Bamberger<sup>17)</sup>, die verhältnismäßig gute Ausbeuten liefert, benützt. Sämtliche Produkte wurden über das Bariumsalz gereinigt und dann durch Umsetzung mit Natriumsulfat in die entsprechende Natriumverbindung umgewandelt.

Meßmethode: Zu sämtlichen Messungen wurde ein Quarz-Spektrograph mit konstanter Ablenkung der Fa. A. Hilger, London, benützt. Die Länge des Spektrums von 4000–2200 Å betrug 14 cm. Als Lichtquelle wurde ein Eisenbogen verwendet, dessen Schwankungen durch eine Anordnung von Quarz-Kondensoren mit stark verschiedener Brennweite gedämpft wurden. Zur Messung des Extinktionskoeffizienten diente ein Sektor-Photometer der Fa. Hilger mit zwei rotierenden Sektoren. Die ganze Apparatur wurde durch Messung des Absorptionsspektrums von reinstem Azobenzol geprüft. Die Übereinstimmung der Werte mit den von Halban und Siedentopf<sup>18)</sup> nach der licht-elektrischen Methode erhaltenen war ausgezeichnet. Überdies haben wir bei allen Versuchen die Lage der Maxima auf eigener Platte unter Benützung einer kontinuierlichen Lichtquelle (Unterwasserfunken zwischen Aluminium-Kupfer-Elektroden) und Ausmessung mit Hilfe eines Mikrophotometers der Fa. Kipp, Zonen, festgestellt. Die

Extinktionskoeffizienten wurden nach der Formel  $\varepsilon = \frac{1}{cd} \lg \frac{I_0}{I}$  berechnet.

Milano (Mailand), Juli 1928.

<sup>14)</sup> B. **29**, 1884 [1896].

<sup>15)</sup> B. **29**, 864 [1896], **31**, 587 [1898].

<sup>16)</sup> Rend. Accad. Linc. [5] **14**, II 127.

<sup>17)</sup> B. **53**, 2321 [1920].

<sup>18)</sup> Ztschr. physikal. Chem. **100**, 208 [1922].