

beträchtlich flüchtig sein sollte. Unser Befund entspricht den Angaben von R. Anschütz und K. Riepenkröger<sup>8)</sup>, deren Untersuchung die sehr verbreitete Meinung von der Flüchtigkeit der Orthoborsäure widerlegt hat.

Es ist also nicht möglich gewesen, Verflüchtigung von Monokieselsäure mit Wasserdampf bei niedriger Temperatur festzustellen. Die Frage eröffnet sich, ob nicht einer wasser-ärmeren Kieselsäure, deren Bildung von gewissen Aciditätsverhältnissen abhängt, die Flüchtigkeit zuzuschreiben ist, die wir beobachtet, aber nicht genügend reproduzierbar gemacht haben. Ist ebenso wie bei Borsäure eine niedere Stufe der Hydratation das Entscheidende, dann mußten unsere letzten Verbesserungen an den Kieselsäure-Lösungen uns von der gesuchten Erscheinung immer weiter entfernen.

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft danken wir für die Förderung unserer Arbeit.

### 321. W. Swietoslawski:

#### Zur Aufklärung der Stereoisomerie der Diazoverbindungen.

(Eine Erwiderung an Hrn. A. Hantzsch.)

(Eingegangen am 18. Juni 1929.)

Vor einiger Zeit hat Hr. A. Hantzsch einige kritische Bemerkungen veröffentlicht<sup>1)</sup>, die meine in den Jahren 1908—1917 ausgeführten thermochemischen Messungen berühren. Auf diese Bemerkungen muß ich vor allem aus dem Grunde eingehen, weil Hr. A. Hantzsch, wie auch andere Verfasser, die meine Untersuchungen über die Thermochemie der Diazoverbindungen zitieren, meine 1917 in russischer Sprache erschienene Monographie<sup>2)</sup> weder kennen, noch zitieren, obgleich dieselbe die einzige Publikation ist, welche das gesamte, von mir gesammelte Versuchsmaterial über die Chemie und Thermochemie der Diazoverbindungen und Oxime, sowie die sich daraus ergebenden theoretischen Schlüsse enthält. Dieses Versuchsmaterial umfaßt die Ergebnisse von 640 Messungen, von denen ich über 500 persönlich ausgeführt habe.

Die Kriegszeit und die von mir später auf anderen Gebieten der physikalischen Chemie vorgenommenen Untersuchungen haben mich verhindert, die erwähnten thermochemischen Forschungen in einer weiteren Kreisen leichter zugänglichen Sprache zu veröffentlichen. Um jedoch den Fachgenossen einen, wenn auch nur teilweisen, Einblick in das Versuchsmaterial und die allgemeinen Ergebnisse zu ermöglichen, habe ich im Jahre 1924 eine Abhandlung<sup>3)</sup> im Bull. intern. de l'Academie polonaise erscheinen lassen. Diese wird auch in der betreffenden Literatur zitiert. Manches aus dieser Abhandlung wurde auch in die Monographie: „Thermochemie — Arbeitsmethoden und Analyse der thermochemischen Daten, insbesondere auf dem Gebiete der organischen Verbindungen“ aufgenommen<sup>4)</sup>, die als

<sup>8)</sup> B. 58, 1734 [1925].

<sup>1)</sup> A. Hantzsch, B. 62, 1235—1241 [1929].

<sup>2)</sup> W. Swietoslawski, „Diazoverbindungen“, „Annalen der Ledentzow-Gesellschaft für Entwicklung des Experimentalunterrichts und seiner techn. Anwendung“, Suppl. VII, 1—320 [1917].

<sup>3)</sup> W. Swietoslawski, Bull. Acad. Polon. (A), 1924, 369—388.

<sup>4)</sup> §§ 51, 52, 119—126.

VII. Band des „Handbuches der allgemeinen Chemie“ erschien. Sowohl in der zitierten Abhandlung, als auch in der letztgenannten Monographie fehlen jedoch mehrere während der Untersuchungen gemachte Beobachtungen und Schlüsse, welche mich zur Annahme einer tiefgreifenden Analogie zwischen den *syn*-Aldoximen und den *anti*-Diazoverbindungen, sowie zwischen den *anti*-Aldoximen und den *syn*-Diazoverbindungen bewogen. Dieser Analogie gemäß sollte man laut der Hantzsch-Wernerschen Theorie die *anti*-Diazoverbindungen *syn*-Verbindungen und umgekehrt nennen. Weitere Erwägungen führten mich jedoch zu der Schlußfolgerung, daß man nach einiger Modifizierung der Hantzsch-Wernerschen Theorie die Stereoisomerie der Stickstoffverbindungen durch die Annahme erklären kann, die *anti*-Aldoxime und die sog. *normalen* Diazoverbindungen enthalten ein nicht deformiertes Stickstoffatom, welches eine Symmetrie-Ebene mehr besitzt als das deformierte, in den *syn*-Aldoximen und *iso*-Diazoverbindungen auftretende Stickstoffatom.

Meiner Ansicht nach muß jeder, welcher eine kritische Stellung zu meinen Messungen und angeführten Verallgemeinerungen oder zu meiner Hypothese über die Stereoisomerie des Stickstoffes einnehmen will, sich vor allem mit dem Gesamtbild meiner Untersuchungen vertraut machen, obgleich dieselben russisch und in einer wenig bekannten Zeitschrift veröffentlicht wurden.

#### Die Stereoisomerisationswärme und die Stabilität der Diazoverbindungen.

Im Laufe seiner Polemik mit A. Angeli nimmt Hr. Hantzsch auch auf meine thermochemischen Messungen Bezug und auf den aus denselben folgenden Schluß, daß der Stereoisomerisationsprozeß des *normalen* (*syn*-) Diazohydrates in die entsprechende *iso*-(*anti*-)Verbindung unter Wärmeaufnahme vor sich geht. Dabei bemerkt Hr. Hantzsch: „Dennoch kann die Isomerisation in wäßrigen Lösungen endotherm sein, ohne mit den bisher angenommenen *syn*- und *anti*-Formeln im Widerspruch zu stehen. Denn die normalen Diazohydrate sind in wäßriger Lösung sicher stärker hydratisiert, als die *iso*-Diazohydrate, da alle *normalen* Diazoverbindungen leichter löslich sind, als die *iso*-Diazoverbindungen; wie denn auch die meisten *normalen* Diazotate im festen Zustand — und deshalb wohl auch in Lösung — im Unterschied zu den wasser-freien *anti*-Salzen Krystallwasser enthalten. So können die stärker hydratisierten *syn*-Diazoverbindungen bei ihrer Umwandlung in die *anti*-Formen in wäßriger Lösung infolge ihrer Dehydratation einen endothermen Effekt erzeugen.“

Eine derartige Erklärung scheint mir wahrscheinlich zu sein, jedoch läßt dieselbe zwei andere Tatsachen unberücksichtigt, die meiner Meinung nach von grundlegender Bedeutung sind. Erstens ist, wie sich aus meinen Untersuchungen ergibt, die Isomerisation der *normalen* Diazosalze in die *iso*-Formen mit positiven Wärmeeffekten verbunden<sup>5)</sup>, zweitens kann die Stabilität der wäßrigen Lösungen der Diazosalze nicht für die Stabilität der freien Hydrate  $R.N_2.OH$  als solchen maßgebend sein. Wenn also die normalen Diazosalze weniger stabil sind, so ist dies im hohen Maße durch den

<sup>5)</sup> Ausgenommen die Derivate der Amino-säuren, welche jedoch eingehender ergänzender Untersuchungen benötigen.

starken hydrolytischen Zerfall dieser Salze bedingt. Um sich ein Urteil über die Stabilität der freien Diazohydrate bilden zu können, sollte man eher die Stabilität der wäßrigen Lösungen der beiden Stereoisomeren  $R.N_2.OH$  miteinander vergleichen. Auf Grund meiner Messungen kam ich zur Überzeugung, daß die Stabilität derartiger Lösungen, sowohl der *iso*- als auch der *normalen* Diazoverbindungen im allgemeinen nicht definiert werden kann und in erster Reihe von der Natur des Radikals  $R$  und von den Atomen bzw. von den Atomgruppen, welche in demselben auftreten, abhängig ist. So z. B. überzeugte ich mich beim Vergleich der wäßrigen Lösungen der beiden stereoisomeren Hydrate  $NaO_2S.C_6H_4.N_2.OH$ , die sich von der Sulfanilsäure ableiten, daß die *iso*-Diazoverbindung die weniger stabile ist. Versuche, im Calorimeter eine Lösung des *iso*-Diazohydrates  $C_6H_5.N_2.OH$  zu erhalten, führten zu keinem positiven Ergebnis. Löst man das *iso*-Diazohydrat  $p-NO_2.C_6H_4.N_2.OH$  in Benzol, so erhält man, wie ich nachgewiesen habe<sup>6)</sup>, nicht das Nitrosamin, sondern es findet eine tiefgreifende Umwandlung, unter Entwicklung von über 38.9 kcal, statt. Die Untersuchungen Ortons über das analoge Derivat des Tribrom-anilins bestätigen diesen Standpunkt, da das betreffende *iso*-Diazohydrat leicht in Chinon-diazid übergeht.

Die *iso*-Diazoverbindungen und die primären Nitrosamine.

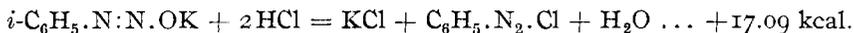
Bei der weiteren Besprechung meiner Untersuchungen schreibt Hr. Hantzsch: „Es ist aber vor allem von Swietoslawski nicht berücksichtigt worden, daß die *anti*-Diazohydrate,  $Ar.N:N.OH$  in wäßriger Lösung mehr oder minder vollständig in primäre Nitrosamine übergehen, so daß also die Wärme-Absorption auch durch die Isomerisation hervorgerufen sein kann.“

Die in der obigen Bemerkung vom Hrn. Hantzsch berührte Frage stellte eines der Hauptprobleme meiner Untersuchungen dar, da sie sich auf die Isomerisationswärme der Komplexe  $R.N_2.OH$  bei deren Umwandlung in  $R.NH.NO$  bezieht. Nun kam ich auf Grund meiner Untersuchungen über die Diazotierungs- und die Nitrosierungswärme (der sekundären Amine) zum Schluß, daß die Tautomerisationswärme einer Diazoniumbase zu einem Nitrosamin am wahrscheinlichsten  $-2.5$  kcal beträgt<sup>7)</sup>, und daß die Umwandlungswärme eines *iso*-Diazohydrates in ein Nitrosamin gleich Null ist, mit dem Vorbehalt jedoch, daß die einzelnen Radikale  $R$  auf den Wärmeeffekt dieser intramolekularen Umlagerung einen entscheidenden Einfluß ausüben können. Als Objekte dieser Untersuchungen benutzte ich mehrere Verbindungen, und zwar  $i-C_6H_5.N_2.OK$ ,  $i-p-Br.C_6H_4.N_2.OK$ ,  $i-p-NO_2.C_6H_4.N_2.ONa$ ,  $i-p-NO_2S.C_6H_4.N_2.ONa$ . In allen Fällen bemühte ich mich, die Wärmeeffekte bei Einwirkung eines Mols, eines halben Mols und eines kleineren oder größeren Überschusses von Salzsäure zu messen. Manchmal benutzte ich auch anstatt  $HCl$  die schwache Essigsäure. Die Ergebnisse dieser Messungen fielen — je nach der Natur der im Radikal  $R$  auftretenden Atome bzw. Atomgruppen — verschieden aus. Es stellte sich heraus, daß man bei Einwirkung von 1 Mol  $HCl$  auf  $i-p-Br.C_6H_4.N_2.OK$  in wäßriger Lösung das freie *iso*-Diazohydrat erhält; im Falle von  $i-p-NO_2.C_6H_4.N_2.ONa$

6) W. Swietoslawski, „Diazoverbindungen“, Tabellen 113 u. 114, S. 172.

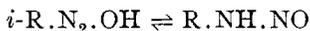
7) W. Swietoslawski, „Diazoverbindungen“, 171, 172.

bildet sich ein Niederschlag, der höchst wahrscheinlich ebenfalls aus dem *iso*-Diazohydrat besteht. Die Einwirkung eines selbst beträchtlichen Überschusses an Salzsäure auf das Salz  $C_6H_5.N_2.OK$  ergibt hingegen das Diazoniumsalz nach der Gleichung:



Ein ähnliches Ergebnis erhielt ich auch bei Einwirkung einer unzureichenden Menge Salzsäure auf das gleiche Diazosalz. Der — diesmal in bezug auf die Menge der Salzsäure berechnete — Wärmeeffekt (17.23 kcal) differierte verhältnismäßig wenig von demjenigen, der sich bei Einwirkung von überschüssiger Salzsäure und bei Berechnung in bezug auf die verwendete Diazosalz-Menge ergab. Durch Einwirkung einer äquivalenten oder unzureichenden Menge Salzsäure auf *i-p*- $NaSO_3.C_6H_4.N_2$

ONa schied ich schließlich das freie *iso*-Diazohydrat aus, das erst nach einigen Minuten, d. h. nach vollendeter Messung des ersten Wärmeeffektes, einer weiteren Umwandlung unterlag. Vielfach ließ ich auf das in der Lösung ausgeschiedene oder ausgefällte *iso*-Diazohydrat wechselnde Mengen NaOH einwirken und erhielt, wenige Fälle ausgenommen, wiederum *iso*-Diazosalze, wobei ich die gleichen Wärmeeffekte bei der Bildung der Salze feststellte, wie bei der Zersetzung derselben. Der Wärmeeffekt der etwaigen tautomeren Umwandlung:



war somit der Messung unzugänglich: entweder war er gleich null bzw. verschwindend klein, oder das tautomere Gleichgewicht der beiden Formen trat überhaupt nicht auf.

Anders gestalteten sich die Verhältnisse in dem Falle, in welchem nach Hantzsch und Engler die tautomere Umwandlung von *i-p*- $NO_2.C_6H_4.N_2.OH$  in das betreffende Nitrosamin stattfinden sollte. Hier konnte ich feststellen, daß die genannte Substanz beim Auflösen in Benzol nicht in die Nitrosamin-Form übergeht, sondern einer tiefgreifenden, mit einer sehr beträchtlichen Wärmeentwicklung verbundenen Umwandlung unterliegt.

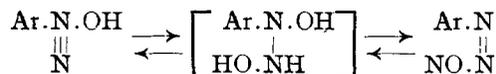
Aus den angeführten Tatsachen geht hervor, daß ich die Möglichkeit einer Bildung der primären Nitrosamine nicht nur nicht unberücksichtigt ließ, sondern sogar sorgfältig nach einer Methode zum Nachweise des Gleichgewichtes zwischen den beiden tautomeren Formen suchte. Der geringe Wärmeeffekt der Tautomerisation oder das Nicht-auftreten einer der Formen *i-R.N:N.OH* bzw. *R.NH.NO* in freiem Zustande machte mir die thermochemische Erforschung derjenigen Modifikation unmöglich, welche sicher als primäres Nitrosamin anerkannt werden könnte.

Ich muß daher behaupten, daß der von Hantzsch und Engler beschriebene Fall des Auftretens von *p*- $NO_2.C_6H_4.NH.NO$  in meinen Untersuchungen keine Bestätigung fand.

#### Die Diazoniumbasen und die normalen Diazohydrate.

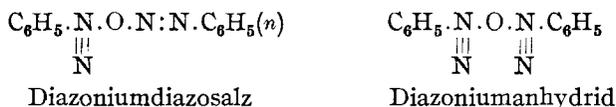
Bei Behandlung der Isomerisation von Diazoniumbasen zu normalen Diazosalzen behauptet Hr. Hantzsch über meine Untersuchungen: „Außerdem können aber auch die Bestimmungen der Isomerisationswärme bei normalen Diazohydraten von Swietoslawski deshalb nicht richtig sein,

weil beim Hinzufügen einer äquivalenten Menge Natronlauge zu einer Diazoniumsalz-Lösung nicht nur Diazoniumhydrat entsteht, sondern sich durch dessen partielle Isomerisation zu normalem Diazohydrat sofort folgendes Gleichgewicht einstellt, wie A. Engler und ich nachgewiesen haben:



So sind z. B. in den von Swietoslawski gemessenen Lösungen von *p*-Br . C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>.N<sub>2</sub>.OH nur ca. 15% Diazoniumbase, also 85% als *syn*-Hydrat, vorhanden. Und die für diese Isomerisation gefundenen kleinen Werte von  $0.5 \pm 1$  Cal. liegen wohl innerhalb der Fehlergrenzen, da verschiedene, von ihm nur für die *p*-Br-Verbindung angegebene Werte bis über 1 Cal. schwanken, wohl weil die Zersetzbarkeit der Verbindungen in den angewandten Konzentrationen schon erheblich ist.“

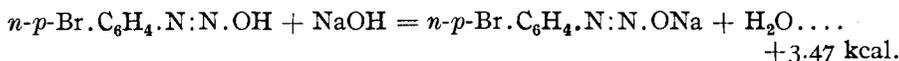
Ich kann nur mit dem letzten Satz des angeführten Zitates einverstanden sein: der durchschnittliche Fehler bei Bestimmung der Stereoisomerisationswärme ist tatsächlich nicht kleiner, als  $\pm 1$  kcal, da genaue Messungen in diesem Gebiete mit beträchtlichen Schwierigkeiten verbunden sind. Unrichtig ist jedoch die Meinung Hrn. Hantzsch', daß ich die Komplikationen nicht berücksichtigte, welche bei der Ausscheidung der Diazoniumbase durch Einwirkung der äquivalenten Menge NaOH auf R.N<sub>2</sub>.Cl auftreten. Gerade der Untersuchung dieser Reaktion widmete ich die größte Sorgfalt und kam dabei zum Schluß, daß die Base *p*-Br.C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>.N<sub>2</sub>.OH von den vielen, von mir untersuchten Diazoverbindungen die einzige ist, bei welcher diese Komplikationen nicht auftreten. Gleichzeitig konnte ich beweisen, daß bei dieser Reaktion nicht nur die von Hrn. Hantzsch erwähnte Isomerisation stattfindet, sondern daß sich auch noch das mit dem Diazoniumanhydrid isomere Diazoniumdiazosalz bildet:



Meine Untersuchungen über einige Diazoderivate zeigten ferner, daß der Wärmeeffekt der bei Einwirkung einer äquivalenten Menge NaOH auf das Diazoniumsalz R.N<sub>2</sub>.Cl stattfindenden Reaktion abnorm hoch ist, und daß bei der umgekehrten Reaktion — Einwirkung von Salzsäure auf die gebildete gemischte Lösung von Diazoniumbase, normalem Diazohydrat und dem betreffenden Diazoniumdiazosalz — der Wärmeeffekt von der verwendeten Säure-Menge abhängig ist. Je weniger Salzsäure verwendet wird und je mehr Substanz die erwähnte Lösung enthält, desto höher ist die gemessene Neutralisationswärme der Diazoniumbase. Auf diesem Wege einerseits, auf Grund der Untersuchungen über die Hydrolyse<sup>8)</sup> der *n*-Diazosalze andererseits konnte ich zur Bestimmung der Isomerisationswärme des Phenyl- und des *p*-Tolyldiazoniums zu normalen Diazohydraten gelangen. Abweichend verhielt sich wiederum die Base *p*-Br.C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>.N<sub>2</sub>.OH, für welche die Neutralisationswärme durch Salzsäure, +10.40 kcal, gesondert bestimmt werden

<sup>8)</sup> l. c., S. 233—236.

konnte; bei Einwirkung einer äquivalenten Menge NaOH auf das gebildete Diazoniumsalz  $p\text{-Br.C}_6\text{H}_4\text{.N}_2\text{.Cl}$  erhielt ich +3.30 kcal als Wärmeeffekt der stattfindenden Umwandlung. Durch Addition der beiden Werte erhält man die aus theoretischen Gründen zu erwartende Zahl 13.70 kcal, welche der Neutralisationswärme von HCl durch NaOH entspricht. Dies weist darauf hin, daß die Diazoniumbase  $p\text{-Br.C}_6\text{H}_4\text{.N}_2\text{.OH}$  — im Unterschied zu den anderen Basen — keiner sofortigen Isomerisation unterliegt und kein Diazoniumdiazosalz ( $n$ ) $p\text{-Br.C}_6\text{H}_4\text{.N:N.O.N}_2\text{.C}_6\text{H}_4\text{.Br}$  bildet, wie dies bei den anderen Diazoverbindungen der Fall war. Um dieses Ergebnis zu prüfen, ließ ich auf das bereits gebildete Salz  $p\text{-Br.C}_6\text{H}_4\text{.N:N.ONa}$  eine entsprechende Menge Salzsäure einwirken, um das freie normale Diazohydrat auszuschcheiden. In diesem Falle erhielt ich den Wärmeeffekt +10.23 kcal, aus welchem sich die Bildungswärme des normalen Diazosalzes berechnen ließ:



Die gleiche Zahl erhielt ich auch, wenn ich die schwache Essigsäure anstatt Salzsäure einwirken ließ, um die Isomerisation des normalen Diazohydrates zur Diazoniumbase möglichst zu vermeiden<sup>9)</sup>. Diese doppelte Prüfung bestätigte meine Ansicht, daß die Reaktion zwischen NaOH und  $p\text{-Br.C}_6\text{H}_4\text{.N}_2\text{.Cl}$  unter den Bedingungen der thermochemischen Untersuchung zur praktisch quantitativen Ausscheidung der freien Diazoniumbase führt.

Aus den angeführten Daten geht hervor, daß ich mich nicht auf die Untersuchung der Isomerisationswärme einer einzigen Diazoniumbase beschränkte, sondern daß sich aus den 17 von mir untersuchten Aminen das  $p\text{-Br-}$ Derivat als das einzige ergab, bei welchem die erwähnten Komplikationen nicht auftraten. In den meisten Fällen hingegen führt — wie meine Untersuchungen erwiesen — die Einwirkung einer äquivalenten Menge Natronlauge nicht nur teilweise zur Isomerisation der Diazoniumbase zum normalen Diazohydrat, sondern zur Bildung des entsprechenden Diazoniumdiazosalzes, dessen Anwesenheit leicht durch Messung sowohl der Neutralisationswärme, als auch der Wärmeeffekte bei der Einwirkung der Lauge auf die Diazoniumsalze oder einer unzureichenden Menge Säure auf normale Diazosalze festgestellt werden kann.

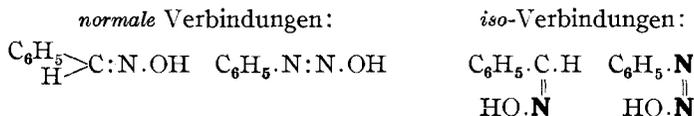
Zum Schluß möchte ich die von mir 1917 über die Stereoisomerie der Diazoverbindungen aufgestellte Hypothese kurz besprechen. In meiner Monographie bemühte ich mich zu beweisen, daß die Stereoisomerie der Diazoverbindungen nicht getrennt von der Stereoisomerie der Oxime behandelt werden kann, da die Analogie zwischen den beiden Erscheinungen zu weitgehend und zu direkt<sup>10)</sup> ist. Ich glaubte aber, daß diese Erscheinungen leichter und ungezwungener durch die folgende Hypothese erklärt werden können: In den Verbindungen des dreiwertigen Stickstoffes kann dieses Element in zwei Modifikationen auftreten. In der einen befinden sich der Atomkern und die drei Valenzen in einer Ebene, die eine Symmetrie-Ebene ist, in der anderen hingegen liegen die Valenzen nicht in einer Ebene. Für das „deformierte“ Stickstoffatom sind die vergrößerte Acidität

<sup>9)</sup> I. c., S. 139—142, Tabellen 65, 66, 67, 68.

<sup>10)</sup> I. c., S. 272—280.

und die verminderte Basizität charakteristisch, welche ein derartiges Atom enthaltende Verbindungen aufweisen.

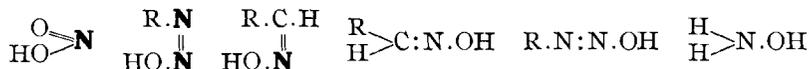
Dieser Hypothese nach sollte man zweierlei Stereoisomere unterscheiden, und zwar die *normalen* und die *iso*-Verbindungen:



In der vorliegenden Abhandlung muß ich die Prämissen, welche die Annahme der obigen Hypothese und der angegebenen Strukturformeln begründen, beiseitelassen und den Leser auf die Arbeit verweisen, in welcher dieselben angeführt sind. Nur will ich bemerken, daß die *normalen* Verbindungen eine schwächere Acidität der Hydroxylgruppe aufweisen. Dieselben bilden stark hydrolysierte Salze, die Oxime unterliegen der Beckmannschen Umlagerung, wobei sie eine Mischung der Produkte dieser Umwandlung liefern. Die *iso*-Verbindungen hingegen bilden meistens wenig hydrolysierte Salze und kuppeln — infolge „sterischer Hinderungen“ — gar nicht oder nur schwer mit Phenolen und tertiären Aminen; die Oxime bilden — wenn sie der Beckmannschen Umlagerung unterliegen — ausschließlich oder fast ausschließlich diejenigen Umlagerungsprodukte, deren Entstehung sich aus der den betreffenden Substraten zugeschriebenen Struktur voraussehen läßt.

Ich unterließ bisher die Veröffentlichung dieser 1917 aufgestellten Theorie der Stereoisomerie des dreiwertigen Stickstoffes in einer für die wissenschaftlichen Publikationen üblichen Sprache, da ich hoffte, daß die weiteren theoretischen Fortschritte auf dem Gebiete der Elektronen-Struktur der Atome und Moleküle ein tieferes Eindringen in das Wesen der bestehenden Hypothesen über die Struktur des Stickstoffatoms ermöglichen würden. Vor allem handelte es sich um die Möglichkeit einer Erklärung, aus welchen Gründen die Verbindungen mit einem deformierten Stickstoffatom eine stärkere Acidität aufweisen als diejenigen mit dem normalen. Leider sind die Strukturtheorien der Atome, insbesondere des Stickstoffatoms, bisher noch nicht im Stande, diese Frage zu beantworten.

Schließlich will ich noch darauf hinweisen, daß die Diazoverbindungen und die Aldoxime samt der salpetrigen Säure und dem Hydroxylamin eine gemeinsame Reihe von Verbindungen bilden, welche die Gruppe N.OH von immer schwächer ausgeprägter Acidität enthalten:



Am Anfang dieser Reihe steht die salpetrige Säure mit einem „deformierten“ Stickstoffatom, dann folgen Stereoisomere mit deformiertem Stickstoffatom, hiernach solche mit nicht deformiertem Stickstoffatom, und am Ende der Reihe steht das Hydroxylamin.

Warschau, Polytechnikum, Institut für physikal. Chemie.