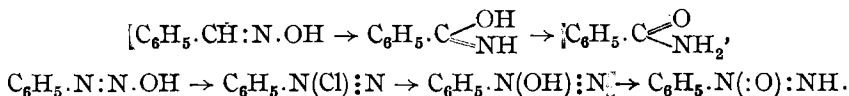


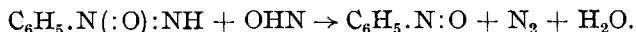
335. Dino Bigiavi: Über Reaktionen der Diazohydrate.

[Aus d. Laborat. di Chimica Organica d. R. Università in Florenz.]
(Eingegangen am 24. Juni 1929.)

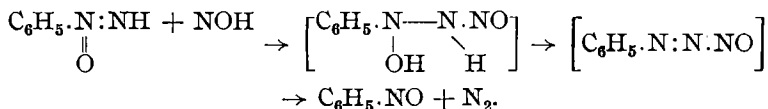
Die neuerdings geführte Polemik über die Strukturformeln der Diazohydrate ruft mir eine theoretische Betrachtung, den Übergang der Iso-diazohydrate in normale Diazohydrate betreffend, ins Gedächtnis zurück. Unter Annahme der Formeln von Angeli-Cambi läßt sich der Verlauf dieser Umwandlung gut erklären, die, wie mir scheint, viel Ähnlichkeit mit der Beckmannschen Umlagerung hat, weil sie in einer ähnlichen Wanderung des Sauerstoff-Atoms von einem Stickstoff-Atom zum anderen besteht, wie sie beim Übergang von den Oximen in Anilide vom Stickstoff- zum Kohlenstoff-Atom stattfindet. Wie bei der letzteren Reaktion sich wahrscheinlich chlorierte Zwischenprodukte bilden, so vollzieht sich die Isomerisation des Iso-diazohydrats zum normalen über das Diazoniumchlorid:



Eine merkliche Verschiedenheit im Verhalten des normalen und des Iso-diazohydrats (in alkalischer Lösung) besteht bei der Reaktion mit dem Na-Salz des Nitro-hydroxylamins. Wie ich in Gemeinschaft mit Dr. Jolles durch Versuche festgestellt habe, reagiert, während das Iso-diazotat unverändert bleibt, das normale Diazotat sofort unter Auftreten einer vorübergehenden veilchenblauen Färbung, starker Gas-Entwicklung, Verharzung und Bildung von Nitroso-benzol. Diese Reaktion wird wahrscheinlich durch die Einwirkung des bei der Spaltung des Salzes $\text{Na}_2\text{N}_2\text{O}_3$ ($\text{NaNO} + \text{NaNO}_2$)¹⁾ frei werdenden Nitroxyls bewirkt. Die Bildung des Nitroso-benzols kann mit Hilfe eines ähnlichen Reaktions-Mechanismus interpretiert werden, wie die Bildung der Tetrazone aus sekundären Aminen und Nitroxyl²⁾. Das normale Diazohydrat reagiert vielleicht in seiner Eigenschaft als [Imino-nitro]-benzol in folgender Weise:



Weniger einleuchtend erscheint die Interpretation als Addition des Nitroxyls an das Diazohydrat:

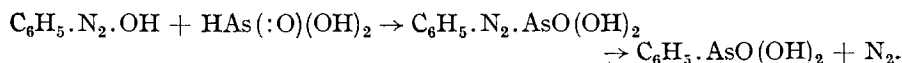


Es wäre dies ein Reaktionsverlauf, der an die Reaktion der normalen Diazohydrate mit Arsenit erinnert: in diesem Falle beobachtet man eine

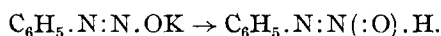
¹⁾ In stark alkalischer Lösung, in der es sehr wenig gespalten ist, reagiert das Salz $\text{Na}_2\text{N}_2\text{O}_3$ nicht mit den normalen Diazohydraten; es genügt aber, zu verdünnen, damit die Gasentwicklung beginnt.

²⁾ Angeli, Gazz. chim. Ital. **35**, I 155 [1905].

vorübergehende rote Färbung, Entwicklung von Stickstoff und Bildung von Phenyl-arsinsäure³⁾:



Übrigens reagiert bekanntlich das Arsenit⁴⁾, ebenso wie das Na-Salz des Nitro-hydroxylamins, nicht mit den Iso-diazotaten (in alkalischer Lösung); Bart⁵⁾ zeigte indessen, daß unter bestimmten Bedingungen auch die Iso-diazohydrate wie die normalen mit Arseniten reagieren, wenn man Kohlensäure einleitet oder Na-Bicarbonat zur Lösung des Na-Iso-diazohydrats hinzufügt. Ganz analog kuppelt nach meinen Versuchen auch β -Naphthol erst dann mit dem Iso-diazohydrat, wenn man Bicarbonat oder Kohlensäure oder auch Borsäure zu der Lösung seines Na-Salzes fügt. Dieser Unterschied im Verhalten der Verbindung in freiem Zustande und als Salz spricht für die kürzlich von Cambi⁶⁾ vorgeschlagene Iso-diazohydrat-Formel mit Zwillings-Doppelbindungen, welche die Reaktionsfähigkeit dieser Verbindungen rechtfertigt:



Von vielen ähnlichen Analogie-Fällen möchte ich besonders an folgende erinnern: a) salpetrige Säure und Na-Nitrit: die Säure reagiert mit Phenolen etc., während das Nitrit nicht darauf einwirkt⁷⁾; b) Benzaloxim und sein Na-Salz. Nach Passerini⁸⁾ gibt ersteres mit Cyankalium Benzonitril, während das Na-Salz nicht reagiert.

336. A. Kirpal und H. Kunze: Über die Chloride der Tetrachlor-phthalsäure.

(Eingegangen am 4. Juli 1929.)

Das Chlorid der Tetrachlor-phthalsäure ist zum erstenmal von Graebe¹⁾ durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Phthalsäureanhydrid, im Druckrohr, dargestellt worden; Schmp. 118°. Spätere Versuche von Kaufmann und Voß²⁾, bei welchen Tetrachlor-phthalsäure mit einem Gemisch von PCl_5 und POCl_3 im offenen Gefäß umgesetzt wurde, führten zum gleichen Ergebnis. Wir haben Tetrachlor-phthalsäure-chlorid nach beiden Methoden dargestellt und kamen stets zu einem einheitlichen Produkt vom Schmp. 137°; selbst durch sorgfältigste fraktionierte Krystallisation konnte eine Verbindung vom Schmp. 118° nicht isoliert werden. Unser Präparat krystallisiert aus Petroläther in seidenglänzenden Nadeln, aus Benzol in farblosen Tafeln, die an der Luft rasch verwittern. Bei Gegenwart von Krystall-Benzol ist der Schmp. unscharf und abhängig von der Art des Erhitzens, er liegt bei 118—120°. Offenbar ist das von Graebe dargestellte Chlorid identisch mit unserem Präparat und stellt nicht, wie

³⁾ H. Schmidt, A. **421**, 163 [1920].

⁴⁾ Gutmann, B. **45**, 824 [1912]; H. Schmidt, A. **421**, 167 [1920].

⁵⁾ A. **429**, 106 [1922].

⁶⁾ Rend. Accad. Lincei **5**, I 837 [1927].

⁷⁾ Angeli, B. **59**, 1402 [1926].

⁸⁾ Gazz. chim. Ital. **56**, 123 [1926].

¹⁾ B. **16**, 860 [1883]; A. **238**, 318 [1887].

²⁾ B. **56**, 2508 [1923].