

üben die beiden ersten keinen merklichen Einfluß aus, und der dritte drückt sogar das Brechungsvermögen etwas herab⁴⁾. Auch durch die in allen untersuchten Diazoverbindungen vorkommende Konjugation zwischen dem angenommenen Dreiring und einer Doppelbindung kann der starke optische Effekt nicht hervorgerufen werden, denn die gleiche Kombination macht sich bei den Trimethylen-Derivaten, wofern überhaupt, nur in ganz bescheidenem Maße bemerkbar, und auch bei anderen ringförmig gebauten Substanzen ist nie dergleichen beobachtet worden.

Es kommt hinzu, daß Doppelbindungen in einem Ring regelmäßig schwächer exaltierend wirken als in einer offenen Kette.

So bliebe also nur die von Lindemann geäußerte Vermutung übrig, daß eine im Ring der Diazokörper herrschende starke Spannung die hohen Exaltationen verursache. An sich könnte dieser Gedanke bestechen, aber die Tatsachen lassen einen Zusammenhang zwischen Spannung und spektrochemischem Verhalten bisher nicht erkennen. Denn obwohl beispielsweise der Ring des Äthylenoxyds äußerst leicht gesprengt wird, hat sich die Verbindung doch wider Erwarten als optisch normal erwiesen. Zudem ist es fraglich, ob in den Molekülen der verschiedenen Arten von Abkömmlingen der Stickstoffwasserstoffsäure wirklich besonders hohe Spannungen herrschen, da viele dieser Verbindungen unter gewöhnlichem oder vermindertem Druck unzersetzt destillieren. Alle spektrochemischen Erfahrungen sprechen somit gegen die Ringformeln.

Theoretische Werte von M_α und $M_\beta - M_\alpha$ für die offenen Formeln lassen sich nicht mit völliger Sicherheit berechnen, da die Refraktionsäquivalente für Stickstoff in so eigenartiger Bindung nicht bekannt sind. Für das mittelständige Stickstoffatom liegt es am nächsten, die Werte für:

$$N-N=C \quad r_\alpha = 3.40 \text{ und } r_\beta - r_\alpha = 0.19^5)$$

zu benutzen. Sie sind möglicherweise im vorliegenden Fall etwas zu hoch, da das fragliche Stickstoffatom in den Diazoverbindungen eine andere Valenz besitzt⁶⁾. Für das endständige Stickstoffatom wird man ohne Gefahr eines größeren Fehlers die Werte:

$$N \text{ } ^\circ \quad r_\alpha = 2.974 \text{ und } r_\beta - r_\alpha = 0.058^7)$$

annehmen dürfen.

Rechnet man mit diesen Äquivalenten, so ergeben sich für die offenen Formeln gleichfalls hohe Exaltationen, aber sie sind in diesem Fall berechtigt. Schon die Konjugation der beiden Doppelbindungen im Schema II würde Überschüsse im Brechungs- und Zerstreuungsvermögen bedingen; allerdings wesentlich geringere, denn man hat beispielsweise bei den Benzyliden-alkylaminen mit dem System $C=C-C=N$ im Mittel

R

$E\Sigma_\alpha = +0.89$ und $E(\Sigma_\beta - \Sigma_\alpha) = +39\%$ gefunden⁸⁾. Entscheidend ist, daß an der Konjugation in den Diazokörpern endständig noch ein Stickstoffatom haftet. Bekanntlich erhöht ein endständiges Hydroxyl oder Alkoxy die exaltierende Wirkung eines konjugierten Systems beträchtlich⁹⁾. Noch stärker ist der

⁴⁾ A. 487, 65 ff. [1924]. ⁵⁾ A. 487, 42 [1924]. ⁶⁾ vergl. dazu B. 61, 1042 ff. [1928].

⁷⁾ B. 60, 2126 [1927]. ⁸⁾ B. 57, 446 [1924]. ⁹⁾ B. 44, 2315 [1911].

Einfluß der Gruppen NH_2 , NHR und NRR' in gleicher Stellung¹⁰). Die Wirkung beruht in allen Fällen darauf, daß die Restvalenzen des Sauerstoffs oder Stickstoffs mit der vorhandenen Konjugation eine Art gehäufte Konjugation bilden, die in ihrem optischen Effekt einer echten fortlaufenden Konjugation mehr oder weniger nahe kommen kann. Von diesem Standpunkt aus darf man die — offen gebauten — aliphatischen Diazokörper (V) etwa mit den Benzal-anilinen¹¹) (III) und Verbindungen vom Typus des β -Amino-crotonsäure-esters oder des β -Amino-äthyliden-acetons²) (IV) vergleichen. Die spektrochemische Wirkung der optisch verwandten Systeme dieser 3 Körpergruppen geht aus der folgenden Zusammenstellung hervor.

	$E\Sigma_\alpha$	$E(\Sigma\beta - \Sigma_\alpha)$
III. $\text{C} = \text{C} - \text{C} = \text{N} - \text{C} = \text{C} \dots\dots$	+2.0	+107 %
IV. $\text{O} = \text{C} - \text{C} = \text{C} - \text{N} :: \dots\dots\dots$	+1.65 bis +3.0	+105 % bis +185 %
V. $\text{O} = \text{C} - \text{C} = \text{N} = \text{N} :: \dots\dots\dots$	+0.9 „ +2.65	+45 % „ +94 %

Die absolute Richtigkeit der dritten Zahlenreihe ist, wie gesagt, fraglich; sicher aber ist, daß Körper mit dem System V, entsprechend ihrem stark ungesättigten Charakter, ein kräftig gesteigertes Brechungs- und Zerstreuungsvermögen besitzen werden.

Auch das Verhältnis der $E\Sigma$ -Werte der einzelnen Diazoverbindungen zueinander paßt gut zu den offenen Formeln und steht im Einklang mit sonstigen Erfahrungen, worauf bereits Lindemann kurz hingewiesen hat. Wird im Diazo-aceton (Nr. 1) das Methyl durch die stärker störenden Oxalkyle der Diazo-essigester (Nr. 2—4) ersetzt, so sinken nach bekannten Mustern die Exaltationen. Im Diazo-acetyl-aceton (Nr. 5) ist die Konjugation doppelt gestört, aber da der zweite Substituent, das Acetyl, gleichzeitig eine neue Konjugation schafft, bleiben die Exaltationen der Substanz nur wenig hinter denen des Diazo-acetons zurück. Der einmalige und dann zweimalige Ersatz der Methyle durch Oxyalkyle in den Diazo-acetessigestern (Nr. 6 und 7) und den Diazo-malonestern (Nr. 8—9) wirkt dann wieder in der eben erwähnten Weise. Im Diazo-bernsteinsäure-ester (Nr. 10) endlich liegen zwei Einflüsse im Widerstreit miteinander, doch braucht dies hier nicht auseinandergesetzt zu werden. Beiläufig sei noch bemerkt, daß das Zahlenverhältnis der einzelnen Beobachtungen ein gutes Zeugnis für die Reinheit der Präparate und die Sorgfalt der Bestimmungen abgibt.

Soweit der Spektrochemie in der vorliegenden Frage ein Urteil zusteht, fällt es nach allem Gesagten unbedingt zugunsten der offenen Formeln aus. Selbstverständlich schließt dies nicht aus, daß den offenen Molekülen in kleinem Betrage auch ringförmige beigemischt sein könnten, denn darüber kann bei der Unsicherheit der rechnerischen Grundlage die Spektrochemie nichts aussagen.

Wenn im Widerspruch zu dieser Anschauung Lindemann auf Grund der Parachor-Bestimmungen zu dem entgegengesetzten Ergebnis kommt, so seien dazu folgende Bemerkungen gestattet: Die Grundlage für Lindemanns Schluß bilden 3 Annahmen¹²): der P-Wert der Stickstoff-Doppelbindung in den cyclischen Formeln soll mit dem Normalwert sonstiger Doppel-

¹⁰) vergl. die Mitteilung über Ketimid-Enamin-Tautomerie in diesem Heft.

¹¹) B. 57, 447 [1924].

¹²) B. 61, 1531 [1928].

bindungen (23.2) übereinstimmen; der P-Wert der dreifachen Stickstoff-Bindung in den offenen Formeln soll dem der Acetylen- oder Nitril-Bindung entsprechen; der P-Wert des Dreirings soll dem des Trimethylenrings gleich sein. Wieweit diese Voraussetzungen zutreffen, bleibt eine offene Frage. Allerdings ist der Parachor gegen Struktur-Einflüsse im allgemeinen weniger empfindlich als die Molekular-Refraktion und -Dispersion, und Lindemann¹³⁾ selber hat festgestellt, daß der P-Wert von N:N in einer offenen Kette tatsächlich ebenso groß ist wie der einer Äthylen-Bindung.

Aber andererseits fehlt es doch keineswegs an konstitutionellen Einflüssen auf den Parachor, die durch Art und Stellung von Substituenten, gem-Gruppen, geometrische Isomerie usw. hervorgerufen werden können¹⁴⁾. Erwähnt sei nur, daß bei Ketonen der Ringschluß bestimmte, von der Gliederzahl des Ringes abhängige Änderungen des Parachors bewirkt. Ob die Gleichsetzungen Lindemanns zu Recht bestehen, ist daher sehr zweifelhaft. Zwar haben verschiedenartige Ringkörper hinsichtlich ihres Parachors oft die gleiche „Ring-Konstante“, aber es handelt sich dann stets um Verbindungen von ungefähr gleicher Beständigkeit. Ob die Ring-Konstante unverändert bleibt, wenn man von Trimethylen-Derivaten zu Körpern übergeht, in deren Ring nach Lindemann stärkere Spannungen anzunehmen wären, ist eine Frage, die man nicht ohne weiteres mit ja beantworten wird.

Meist ist nach den bisherigen Beobachtungen die Auswirkung struktureller Einflüsse auf den Parachor verhältnismäßig geringfügig, jedoch liegen auch die P-Werte, die sich für die verschiedenen Formeln der Diazokörper berechnen, z. T. nahe beieinander. Nimmt man hinzu, daß unter Umständen auch ganz abnorme Werte des Parachors gefunden worden sind, wie beispielsweise von Freiman und Sugden¹⁵⁾ beim Sulfonal und Trional, so sieht man, wie unsicher zurzeit noch der Boden für Strukturbestimmungen mit Hilfe des Parachors ist.

Daß auch die Spektrochemie über die Struktur analogie-loser Körper keine unbedingt sicheren Aussagen machen kann, ist von mir oft genug betont worden¹⁶⁾. Immerhin ist sie im vorliegenden Fall in der Lage, einen Beweis von großer Wahrscheinlichkeit führen zu können. Die hohen Exaltationen, die ein Zeichen starken Ungesättigtseins sind, stimmen ausgezeichnet zu den offenen Formeln, würden dagegen eine einzig dastehende Anomalie bedeuten, wenn man den Verbindungen ringförmige Struktur zuschreiben wollte. Das Tatsachenmaterial, über das die Spektrochemie verfügt, ist zu groß, als daß man ohne zwingende Gründe an eine derartige Anomalie glauben könnte. Diese fehlen aber vorläufig, denn die Möglichkeit, daß in so eigenartigen Gebilden, wie es die aliphatischen Diazoverbindungen sind, die einzelnen Bestandteile der Moleküle nicht sämtlich ihre normalen Parachor-Äquivalente besitzen, liegt so nahe, daß man erstlich mit ihr rechnen muß. Damit verlieren aber bis auf weiteres die aus den Parachor-Bestimmungen gezogenen Schlüsse ihre beweisende Kraft gegenüber den sicherer begründeten Folgerungen aus dem spektrochemischen Verhalten dieser Körper.

¹³⁾ Mit Groge1, B. 63, 715 [1930].

¹⁴⁾ vergl. besonders Mumford u. Phillips, Journ. chem. Soc. London 1929, 2112.

¹⁵⁾ Journ. chem. Soc. London 1928, 263.

¹⁶⁾ vergl. z. B. Journ. prakt. Chem. [2] 84, 121 [1911]; B. 44, 3542 [1911]; Rec Trav. chim. Pays-Bas 45, 313 [1926].

Zum Schluß sei nochmals auf einen oft betonten Punkt hingewiesen! Chemische und physikalisch-chemische Forschung sollen stets Hand in Hand gehen und ihre Ergebnisse gegenseitig gebührend berücksichtigen. Unter diesem Gesichtspunkt ist die Tatsache wichtig, daß aus aktiven Aminoestern aktive Diazoverbindungen gewonnen wurden, denn sie beweist unzweideutig, daß diese Substanzen eine acyclische Struktur besitzen. Mit dem Ergebnis der spektrochemischen Untersuchung steht dies ohne weiteres im Einklang, während Lindemann zu der — an sich zwar zulässigen, aber unsicheren — Annahme eines Gleichgewichts der offenen und geschlossenen Form greifen muß.

Nicht weniger beweisend für die Angeli-Thielesche Formulierung erscheint die Tatsache, daß die weitgehende chemische Analogie zwischen aliphatischen Diazoverbindungen und Ketenen, die von Staudinger¹⁷⁾ überzeugend nachgewiesen worden ist, ihre Bestätigung findet in der großen Ähnlichkeit ihrer Absorptionsspektren, die je eine starke Bande im Ultraviolett und eine schwächere an der Grenze des sichtbaren Spektrums besitzen. Wie Lardy¹⁸⁾ an Hand der Henrichsen Regeln darlegt, folgt daraus, daß die Moleküle der Diazokörper und der Ketene je zwei Chromophore in entsprechender Lage enthalten. Die Deutung, die in früherer Zeit Lifschitz¹⁹⁾ gewissen spektroskopischen Beobachtungen gegeben hat, läßt sich dagegen nicht mehr aufrecht erhalten.

Marburg, Chemisches Institut.

188. Hans Lindemann: Zur Konstitution aliphatischer Diazoverbindungen.

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

(Eingegangen am 3. April 1930.)

Hr. Geheimrat v. Auwers hatte die große Freundlichkeit, mir das Manuskript seiner voranstehenden Mitteilung vor dem Druck zur Stellungnahme zuzusenden.

Während ich für das Ringsystem $N = N$ Exaltationen des Brechungs-



und Zerstreungs-Vermögens für wahrscheinlich halte, nimmt v. Auwers an, daß es erhebliche Exaltationen nicht hervorzurufen vermag — selbst dann nicht, wenn es an einer Konjugation beteiligt ist. Auf dieser Ansicht fußend, schließt v. Auwers dann aus den von meinen Mitarbeitern und mir beobachteten beträchtlichen Exaltationen, daß den aliphatischen Diazoverbindungen eine offene Formel zukommt.

Ich habe gegen diesen Schluß Bedenken, weil er auf einer unsicheren Voraussetzung beruht. Solange die Annahme, daß das obige System keine Exaltationen hervorruft, nicht bewiesen ist, kann meines Erachtens das spektrochemische Material als zuverlässige Grundlage für eine Kon-

¹⁷⁾ Helv. chim. Acta 5, 87 [1922].

¹⁸⁾ Dissertat., Zürich 1923; vergl. auch C 1025, I 819. — Für freundliche Zusendung dieser Dissertation danke ich Hrn. V. Henri verbindlichst.

¹⁹⁾ Dissertat., Leipzig 1911; vergl. auch Hantzsch u. Lifschitz, B. 45, 3022 [1911].