

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].

stitutions-Bestimmung nicht angesehen werden. Aus diesem Grunde habe ich es denn auch in der von v. Auwers angezogenen Arbeit¹⁾ nur als Beweismaterial zweiter Ordnung gewertet.

Abgesehen von dieser Unsicherheit seiner Grundlage sprechen gegen den von v. Auwers aus den spektrochemischen Daten gezogenen Schluß meines Erachtens folgende Tatsachen:

1. Die von Wolter, Groger und mir gefundenen Parachor-Werte weisen auf die Dreiring-Formel für die Diazoverbindungen hin. Allerdings bezweifelt v. Auwers die Brauchbarkeit des Parachors für den vorliegenden Fall, da „in so eigenartigen Gebilden, wie es die aliphatischen Diazoverbindungen sind“, die Größe der konstitutiven Einflüsse unkontrollierbar sei. Aber wenn man aus diesem Grunde schon die Parachor-Werte nicht als Grundlage für eine Konstitutions-Bestimmung gelten lassen will, wieviel weniger kann man dann auf die spektrochemischen Daten bauen! Denn darin besteht ja, wie auch v. Auwers anerkennt, gerade der Vorzug des Parachors, daß er „gegen Molekular-Einflüsse im allgemeinen weniger empfindlich ist, als die Molekular-Refraktion und -Dispersion“.

In der Tat scheint denn auch die besondere Struktur der Diazoverbindungen keine anomalen Parachor-Werte zu bedingen. Das geht mit großer Wahrscheinlichkeit aus der guten Übereinstimmung zwischen gefundenen und berechneten P-Zahlen hervor. Bei einer einzelnen Bestimmung könnte sie auf einem Zufall beruhen. Wenn aber bei 10 verschiedenen Diazoverbindungen mit wechselnden Substituenten und ebenso bei 5 Aziden²⁾ — für die ja ganz analoge Konstitutionsmöglichkeiten vorliegen — zwischen theoretischem und experimentellem Wert gute, teilweise ausgezeichnete Übereinstimmung besteht, so spricht dieser Umstand eindringlich für die Richtigkeit der rechnerischen Grundlagen.

2. Die Siedepunktslage der Diazoverbindungen ist nach Sidgwick³⁾ mit einer offenen Formel nicht vereinbar.

3. Der geringe Betrag des Drehungsvermögens aller bisher bekannten optisch aktiven Diazoverbindungen (höchster beobachteter Wert $[\alpha]_D = +1.89^\circ$ ⁴⁾) ist kaum verständlich, wenn sie in offener Form vorliegen würden. Er ist aber ohne weiteres erklärt, wenn die Diazoverbindungen, wie ich angenommen habe⁵⁾, eine Mischung von viel Dreiring- und wenig offener Form vorstellen; denn nur auf die Beimengung der letzten Art ist das Drehungsvermögen zurückzuführen, während die Ringform stets inaktiv sein muß, weil ihr das Asymmetrie-Zentrum fehlt.

¹⁾ Lindemann, Wolter u. Groger, B. **63**, 702 [1930].

²⁾ Lindemann u. Thiele, B. **61**, 1531 [1928].

³⁾ Journ. chem. Soc. London **1929**, 1108.

⁴⁾ W. A. Noyes, Journ. Amer. chem. Soc. **44**, 1798 [1922], fand für den α -Diazon-capronsäure-äthylester $[\alpha]_D = -1.89^\circ$ (Temperatur nicht angegeben); Lindemann, Groger u. Wolter beobachteten loc. cit. für den Diazo-bernsteinsäure-ester $[\alpha]_D^{18.5} = +1.89^\circ$.

⁵⁾ Anmerk. bei der Korrektur: Gelegentlich einer Untersuchung über Azidoderivate der Glucose weist A. Bertho (B. **63**, 839 [1930]) darauf hin, daß er bereits vor Erscheinen meiner Experimental-Untersuchung die Möglichkeit eines Desmotropen-Gleichgewichts bei den Diazoverbindungen erörtert habe (Journ. prakt. Chem. [2] **120**, 115 [1929]). Da mir diese Tatsache leider entgangen war, möchte ich sie hier nachträglich registrieren.

Die Berechtigung oder Nichtberechtigung meiner Annahme dürfte übrigens der experimentellen Prüfung auf rein chemischer Grundlage zugänglich sein, und ich habe den HHrn. N. V. Sidgwick (Oxford) und S. Sugden (London) meinen Dank dafür abzustatten, daß sie mich brieflich — fast gleichzeitig — auf diese Möglichkeit hinwiesen. Wenn die beiden Formen der Diazoverbindungen sehr leicht ineinander übergehen, so müssen optisch aktive Diazo-ester sich schnell racemisieren, da die Umwandlung eines offenen in ein ringförmiges Molekül stets mit Verlust des Asymmetrie-Zentrums verbunden ist. Lagert sich aber die eine Form nicht sehr rasch in die andere um — und der Diazo-bernsteinsäure-ester z. B. racemisiert sich nicht in wenigen Stunden —, so müßte man erwarten, in geeigneten Fällen beide Formen isolieren zu können. Vorversuche in dieser Richtung habe ich schon vor einiger Zeit⁶⁾ gemeinsam mit Hrn. Dipl.-Ing. Groger aufgenommen; ich hoffe, später über sie berichten zu können.

189. Ulrich Hofmann und Alfred Frenzel: Quellung von Graphit und die Bildung von Graphitsäure.

[Aus d. Anorgan.-chem. Laborat. d. Techn. Hochschule Berlin.]

(Eingegangen am 12. April 1930.)

Graphitsäure zeigt, wie seinerzeit berichtet werden konnte¹⁾, bei Untersuchung mit Röntgen-Strahlen nach dem Debye-Scherrer-Verfahren ein charakteristisches Röntgen-Bild. Diesem bei verschiedenen Präparaten stets wieder erhaltenen Röntgen-Bild muß eine bestimmte einheitliche Struktur der Graphitsäure zugrunde liegen, so wenig es auch bisher gelungen war, eine bestimmte stöchiometrische Zusammensetzung zu ermitteln.

Es gelang nun in den hier beschriebenen Untersuchungen unter Berücksichtigung der wertvollen Ergebnisse früherer Forscher²⁾ durch Verfolgung der Entwicklung und Änderung des Röntgen-Bildes der Graphitsäure bei ihrer Bildung ihre Kristallstruktur im wesentlichen aufzuklären.

Zur Darstellung der Graphitsäure schlämmt man nach V. Kohlschütter den fein gemahlten Graphit am besten in einem Gemisch von konz. Schwefelsäure und Salpetersäure auf und oxydiert ihn dann durch Eintragen von Kaliumchlorat. Es ergab sich nun, daß der Graphit in dem Säure-Gemisch und auch in wasser-freier Salpetersäure allein eine regelrechte Quellung erleidet.

Die Kristallstruktur des Graphits ist in den letzten Jahren von O. Hasel und H. Mark³⁾, sowie von H. Ott⁴⁾ vollständig aufgeklärt worden. Die Kohlenstoffatome sind als Eckpunkte von aneinandergrenzenden regelmäßigen Sechsecken in vollkommen flachen Ebenen angeordnet. In diesen Ebenen ist jedes Kohlenstoffatom mit seinen drei nächsten Nachbarn durch echte unpolare Valenz-Bindung fest verbunden. Nach oben und unten sind die Sechseck-Ebenen durch metallische Bindung zum Kristall zusammen-

¹⁾ R. Groger, Diplomarbeit, Braunschweig 1929. ²⁾ B. **61**, 435 [1928].

³⁾ s. vor allem V. Kohlschütter u. P. Haenni, Ztschr. anorgan. Chem. **105**, 121 [1918]. ⁴⁾ Ztschr. Physik **25**, 317 [1924]. ⁵⁾ Ann. Physik [4] **85**, 81 [1928].