

Abspaltung des Eisens: Reduziert man den grünen Ester in alkohol. Lösung bei Zimmer-Temperatur mit Palladium und Wasserstoff oder mit Cystein, so wird das Eisen abgespalten, und es bleibt eine Substanz zurück, die nach der Farbe Beziehungen zu haben scheint zu dem Tetrachlor-mesoporphyrin von Nencki<sup>1)</sup> und von Hans Fischer<sup>2)</sup>. Während aber Tetrachlormesoporphyrin bei der Reduktion mit Jodwasserstoff und Phosphor ein Porphyrin (nämlich Meso-porphyrin) liefert, erhält man unter den gleichen Bedingungen aus dem grünen Ester kein Porphyrin.

### 273. S. A. Mumford und J. W. C. Phillips: Über den Parachor von Azoverbindungen.

(Eingegangen am 26. Mai 1930.)

In einer kürzlich veröffentlichten Arbeit über diesen Gegenstand<sup>1)</sup> kritisieren Lindemann und Groger die von uns ausgesprochene Vermutung<sup>2)</sup>, daß die doppelte Bindung zwischen zwei Stickstoff-Atomen einen niedrigeren Parachor-Wert hat, als die entsprechende Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindung. Sie tun dies aus dem Grunde, weil die experimentell bestimmten Parachor-Werte einer Anzahl von Azoverbindungen sich stark den Werten nähern, die unter Einsetzung von Sugdens Atom- und Struktur-Konstanten<sup>3)</sup> berechnet worden sind, wobei vorausgesetzt wurde, daß die —N:N- und —C:C-Doppelbindungen denselben Parachor-Wert, nämlich 23.2 Einheiten, besitzen.

Da indessen der niedrigere Parachor-Wert der Stickstoff-Stickstoff-Doppelbindung lediglich als Resultat einer gänzlichen Neuberechnung der verschiedenen Atom- und Struktur-Konstanten abgeleitet worden ist, so ist es klar, daß eine solche Verminderung nur dann wahrnehmbar sein wird, wenn die experimentell gefundenen Parachor-Werte mit Werten verglichen werden, die aus solchen Neuberechneten Konstanten ermittelt worden sind.

Nach der Neuberechnung<sup>4)</sup> hat das Stickstoff-Atom einen Parachor-Wert von 17.5, die Stickstoff-Stickstoff-Doppelbindung einen solchen von 12.5 und die Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindung von 19 Einheiten. Die Konstante für die Azogruppe —N:N— ist demnach  $(2 \times 17.5) + 12.5 = 47.5$  Einheiten, welcher Wert auf 54.0 anwachsen würde, wenn die betreffende Doppelbindung denselben Wert wie die Äthylen-Bindung hätte. Nun ist Sugdens Konstante für Stickstoff 12.5 und für eine Doppelbindung 23.2 Einheiten, so daß seine Konstante für die Azogruppe  $(2 \times 12.5) + 23.2 = 48.2$  Einheiten ist, also fast mit dem vorhin erwähnten Neuberechneten Wert zusammenfällt. Somit werden offenbar Parachore aus den Neuberechneten Konstanten, die unter der Annahme ermittelt sind, daß die Stickstoff-Stickstoff-Doppelbindung einen niedrigeren Parachor-Wert hat als die Äthylenbindung, genau so gut mit den experimentell gefundenen übereinstimmen wie die nach den Sugdenschen Konstanten berechneten (s. Tabelle I). Die notwendige Einführung von „Spannungs-Konstanten“ („strain constants“)<sup>5)</sup> führt bei

<sup>1)</sup> M. Nencki u. J. Zaleski, B. 34, 997 [1901].

<sup>2)</sup> H. Fischer u. H. Röse, B. 46, 2460 [1913].

<sup>3)</sup> B. 63, 715 [1930].

<sup>4)</sup> Journ. chem. Soc. London 1929, 2116.

<sup>5)</sup> Journ. chem. Soc. London 125, 1177 [1924].

<sup>4)</sup> l. c. 2113.

<sup>5)</sup> l. c. 2115.

substituierten Azobenzolen sogar zu noch besserer Übereinstimmung. Von den Werten für die „Spannungs-Konstanten“ sind allenfalls die beiden Azoameisensäure-Derivate unsicher, da keine Daten für Verbindungen von analogem Typus zur Verfügung standen. Die unkorrigierten Neuberechneten Werte stimmen jedenfalls nicht schlechter mit den beobachteten überein als die Sugdenschen Werte.

Tabelle I.

Verbindung	Ber. P. (Mumford und Phillips)		Gef. P	Ber. P. (Sugden)
	Σ At. Spannungs- P. Konstante Ber. P.			
Azobenzol .....	427.5	0	427.5	428.2
o-Methyl-azobenzol .....	467.5	-2.5	465.0	467.2
m-Methyl-azobenzol .....	467.5	-1.8	465.7	467.2
o,o'-Dimethyl-azobenzol .....	507.5	-5.0	502.5	501.3
m,m'-Dimethyl-azobenzol .....	507.5	-3.6	503.9	506.2
Benzol-azo-ameisensäure-äthylester .	398.1	?	398.1 (?)	402.1
Azo-ameisensäure-diäthylester .....	368.7	?	368.7 (?)	377.1

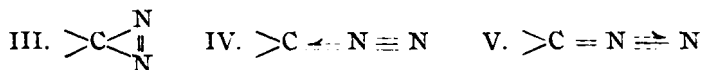
Ähnliche Argumente gelten natürlich auch für die anderen von Lindemann und Groger angeführten Beispiele, nämlich für Azoxybenzol und Azoxytoluol, deren Parachore von Sugden, Reed und Wilkins<sup>6)</sup> mit 444.7 bzw. 528.6 gefunden wurden. Die den Formeln I und II:



entsprechenden Neuberechneten Werte betragen für Azoxybenzol 447.5 und 454.0, für Azoxytoluol 527.5 und 534.0. Aus diesen geht hervor, daß die Verbindungen die Struktur I besitzen, wie auch Sugden, Reed und Wilkins annehmen.

Die Anwendung der Neuberechneten Werte scheint demnach endgültig zu beweisen, daß die Doppelbindung zwischen zwei Stickstoff-Atomen einen niedrigeren Parachor-Wert hat als die entsprechende Bindung zwischen zwei Kohlenstoff-Atomen (s. auch die Übereinstimmung zwischen den berechneten und den beobachteten Parachoren beim elementaren Stickstoff<sup>7)</sup> und Stickoxyd<sup>8)</sup>). Unser ursprünglicher Einwand<sup>9)</sup>, daß die Parachormessungen von Lindemann und Thiele<sup>10)</sup> nicht zwischen den linearen und den cyclischen Formeln der Azide zu entscheiden gestatten, bleibt deshalb aufrecht erhalten.

Einen weiteren in bezug auf die Stickstoff-Bindung interessanten Punkt liefern die Bestimmungen der Parachore verschiedener Diazoketone und Ester durch Lindemann, Wolter und Groger<sup>11)</sup>. Von den drei, für solche Verbindungen möglichen Elektronen-Formeln III, IV und V:



<sup>6)</sup> Journ. chem. Soc. London **127**, 1525 [1925].

<sup>9)</sup> l. c. 2116.

<sup>10)</sup> B. **61**, 1529 [1928].

<sup>7)</sup> l. c. 2129.

<sup>8)</sup> l. c. 2115.

<sup>11)</sup> B. **63**, 702 [1930].

sprechen die Neuberechneten Werte für III oder IV, für welche beiden Gruppen die Konstante 69.2 Einheiten beträgt, während sie für V um 6.5 Einheiten größer ist (s. Tabelle II). Dies stimmt mit den von Lindemann und Groger<sup>12)</sup> nach einer Untersuchung der optischen Eigenschaften der fraglichen Verbindungen gezogenen Schlüssen überein.

Bei der Berechnung dieser Werte ist keine „Spannungs-Konstante“ eingeführt worden, bei den Verbindungen 9 und 10 jedoch, die nach unserem Klassifizierungs-Schema<sup>13)</sup> zur Gruppe 2 gehören, ist die Verwendung einer „Spannungs-Konstante“ von  $-6.0$  Einheiten angezeigt. Diese würde die berechneten Werte auf 304.4 bzw. 384.4 reduzieren und auf diese Weise die Annahme einer Diazoanhydrid-Bildung unnötig machen.

Tabelle 2.

Verbindung	Ber. P. (Mumford und Phillips)		Beobachteter Parachor.
	III oder IV	V	
1. Diazo-aceton .....	188.2	194.7	191.9
2. Diazo-essigsäure-methylester .....	205.2	211.7	207.2
3. Diazo-essigsäure-äthylester .....	245.2	251.7	248.3
4. Diazo-essigsäure- <i>n</i> -butylester .....	325.2	331.7	326.0
5. Diazo-bernsteinsäure-diäthylester .....	430.4	436.9	428.4
6. Diazo-acetessigsäure-methylester .....	293.4	299.9	295.0
7. Diazo-acetessigsäure-äthylester .....	333.4	339.9	330.3
8. Diazo-acetylaceton .....	276.4	282.9	274.9
9. Diazo-malonsäure-dimethylester .....	310.4	316.9	305.4
10. Diazo-malonsäure-diäthylester .....	300.4	306.9	311.0

#### 274. Géza Zemplén: Einwirkung von Quecksilbersalzen auf Aceto-halogenzucker, III. Mitteil.: Synthese der achtfach methylierten Cellobiose<sup>1)</sup>.

[Aus d. Organ.-chem. Institut der Techn. Hochschule Budapest.]  
(Eingegangen am 16. Juni 1930.)

Schon vor 4–5 Jahren versuchte ich wiederholt 2.3.6-Trimethylmethylglykosid mit Aceto-bromglykose in Gegenwart von Silberoxyd oder Silbercarbonat zu einem Cellobiose-Derivat zu vereinigen, jedoch blieben damals sämtliche Bestrebungen in dieser Richtung erfolglos. In Besitz der neuen Methode, Synthesen mit Quecksilberacetat ausführen zu können, versuchte ich wieder die obengenannte Darstellung eines Cellobiose-Derivats. Diesmal konnte ich ohne Schwierigkeiten mein Ziel erreichen.

Das nötige Ausgangsmaterial wurde aus  $\beta$ -Methyl-heptamethyl-cellobiosid gewonnen durch Hydrolyse mit Salzsäure, Trennung der gebildeten methylierten Glykosen, Isolierung der 2.3.6-Trimethyl-glykose und Umwandlung der letzteren in ein Gemisch von  $\alpha$ - und  $\beta$ -2.3.6-Trimethyl-

<sup>12)</sup> l. c.<sup>13)</sup> l. c. 2123.

<sup>1)</sup> I. Mitteil.: Géza Zemplén, B. 62, 990 [1929]; II. Mitteil.: Géza Zemplén u. Zoltán Szomolyai Nagy, B. 63, 368 [1930].