

### 302. Angelo Angeli: Über die Konstitution und die Reaktionen der isomeren Diazohydrate.

[Aus d. Laborat. di Chimica Organica d. Universität Florenz.]

(Eingegangen am 7. Juni 1930.)

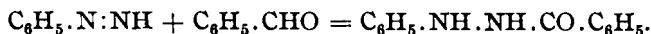
In einer kürzlich unter demselben Titel erschienenen Arbeit<sup>1)</sup> erhebt Hantzsch unter Berufung auf die Resultate meiner experimentellen Untersuchungen Einwände gegen die Schlüsse, zu denen ich gelangt bin. Nach einer Reihe von vergleichenden Betrachtungen über seine bisherigen Untersuchungen hält er aufs neue seine Behauptung aufrecht, daß nur die Stereochemie imstande sei, die Unterschiede im Verhalten der normalen Diazohydrate und ihrer Isomeren zu erklären. Obwohl ich kürzlich<sup>2)</sup> eine Arbeit veröffentlicht habe, in welcher implicite auch die Antwort auf einige der von dem genannten Autor erhobenen Einwände enthalten ist, halte ich es doch der größeren Klarheit wegen für angebracht, an dieser Stelle kurz einige beweisende Daten zur Vervollständigung meiner Erwiderungen zu geben.

Ich muß hervorheben, daß die Fähigkeit, normale Diazotate unter Kohlenwasserstoff-Bildung zu zersetzen, keine charakteristische Eigenschaft der alkalischen Stannolösungen ist.

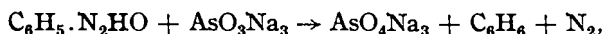
In den zahlreichen bis jetzt untersuchten Fällen nimmt die Reaktion einen Verlauf, den man sich auf einfachere Art folgendermaßen vorstellen kann:



und dem zufolge die normalen Diazohydrate oxydierende Eigenschaften besitzen. Wie ich schon gezeigt habe, kann sich das sehr unbeständige Zwischenprodukt an Benzaldehyd anlagern<sup>3)</sup>:



Natürlich kann man die Reaktion auch als wechselseitigen Oxydations- und Reduktionsprozess auffassen; aber es ist klar, daß der Unterschied auch dann in gleicher Weise besteht. Derselbe Prozeß findet auch statt, wenn Arsenite durch normales Diazotat in Arseniate übergeführt werden. Gutmann<sup>4)</sup> zeigte, daß folgende Reaktion quantitativ verläuft:



während auch in diesem Falle die Reaktion mit dem Isodiazotat nicht stattfindet.

Dasselbe erfolgt nicht nur mit normalen Diazotaten und Ferrosalzen, sondern auch in Gegenwart von Essigsäure, also auch in saurem Medium und nicht nur in alkalischem, wie Hantzsch behauptet, ohne die Versuche nachgeprüft zu haben<sup>5)</sup>. Die Isodiazotate bleiben auch in Gegenwart von Ferrosalzen unverändert. Auch bei diesen Reaktionen findet lebhaftere Stickstoff-Entwicklung statt, und gleichzeitig bilden sich neben dem Kohlenwasserstoff andere Substanzen, die noch nicht alle identifiziert worden sind, und unter denen sich Anilin, Azobenzol, Phenylazid und Diphenyl finden. Ihre Menge schwankt je nach den Arbeitsbedingungen.

<sup>1)</sup> B. 63, 1270 [1930].

<sup>2)</sup> Gazz. chim. Ital. 60, 352 [1930].

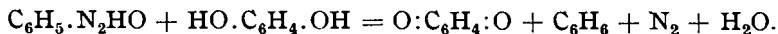
<sup>3)</sup> B. 62, 2099 [1929].

<sup>4)</sup> B. 45, 822 [1912].

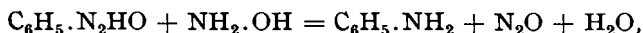
<sup>5)</sup> Atti R. Accad. Lincei [6] 10, II 321 [1929].

Zur weiteren Bestätigung meiner Behauptung will ich noch einige andere Beispiele anführen.

Normale Diazotate oder Diazoniumsalze und Natriumacetat oxydieren Hydrochinon zu Chinon<sup>6)</sup>:

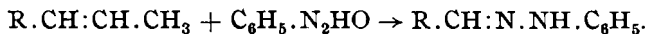


Die Diazotate reagieren mit Hydroxylamin unter Entwicklung von Stickoxydul<sup>7)</sup>:

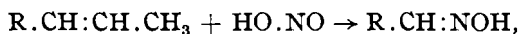


wodurch bewiesen ist, daß das Hydroxylamin einen Oxydationsprozeß durchgemacht hat.

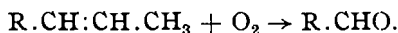
Kürzlich haben Quilico und Freri<sup>8)</sup> die interessante Beobachtung gemacht, daß Diazohydrate leicht mit aromatischen Propenylverbindungen reagieren und dabei Phenyl-hydrazone liefern:



Diese Reaktion ist analog der Reaktion mit salpetriger Säure, die zu Oximen führt<sup>9)</sup>:



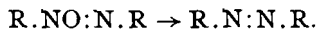
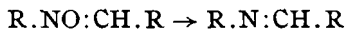
und die ihrerseits der Bildung von Aldehyden entspricht:



Quilico und Freri beobachteten ebenfalls, daß die Diazohydrate Pyrrol oxydieren können unter Bildung von Produkten, die große Ähnlichkeit mit den aus Pyrrol durch die gewöhnlichen Oxydationsmittel entstandenen Pyrrolschwarz-Verbindungen<sup>10)</sup> aufweisen. Auch in diesem Fall ist die Reaktion von Stickstoff-Entwicklung begleitet.

Seit langem ist bekannt, daß auch Alkohole zu Aldehyden oxydiert werden.

Jolles und Krugliakoff<sup>11)</sup> zeigten, daß normale Diazoderivate imstande sind, Phenol-phthalin zu Phenol-phthalein zu oxydieren und Jodstärkepapier zu färben. Dieselben Autoren fanden, daß auch Nitrone und Azoxyverbindungen sich analog gegen dieselben Reduktionsmittel verhalten:



Ferner habe ich beobachtet, daß normale Diazohydrate aus sehr verd. Schwefelammonium-Lösungen Schwefel in Freiheit setzen.

Alle diese Beispiele, bei denen keine Stannosalze an der Reaktion beteiligt sind, beweisen den oxydierenden Charakter der normalen Derivate und sprechen für die von mir angenommene Formel, in der das Sauerstoffatom mit doppelter Bindung an den Stickstoff geknüpft ist.

Die Isodiazotate dagegen weisen im Vergleich mit den Oximen keine oxydierenden Fähigkeiten auf, nur das Hydroxylamin kann oxydierend

<sup>6)</sup> Orton u. Everatt, Journ. chem. Soc. London **93**, 1010 [1908].

<sup>7)</sup> J. Mai, B. **25**, 372 [1892].

<sup>8)</sup> Gazz. chim. Ital. **58**, 380 [1928] und folg.

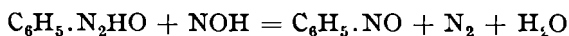
<sup>9)</sup> R. Fabinyi, Ztschr. physikal. Chem. **12**, 564 [1893].

<sup>10)</sup> Atti R. Accad. Lincei [6] **11**, 269 u. 409 [1930].

<sup>11)</sup> ibid. **11**, 197 [1930].

wirken<sup>12)</sup>, aber in diesem Fall kommt ihm, wie Fritz Haber ganz richtig annimmt, die Oxydform  $\text{NH}_3:\text{O}$  zu.

Auch die von dem verstorbenen Bigiavi<sup>13)</sup> aufgefundene interessante Bildung von Nitrosobenzol durch Einwirkung von Nitroxyl auf normale Diazotate:

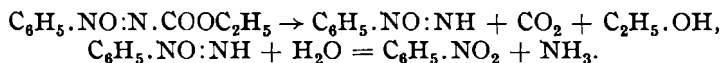


soll nach Hantzsch gut mit seinen Formulierungen übereinstimmen, und er betrachtet sie als einen einfachen Oxydationsprozeß. Es bleibt noch zu untersuchen, mit welchem Recht eine Reaktion, die nach Hantzsch so einfach verläuft, vorher unter Verwendung anderer Oxydationsmittel nicht zu verwirklichen gewesen sein soll.

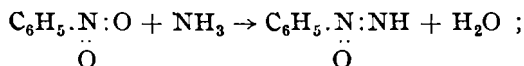
Was den Namen des Produktes:  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N}:\overset{\text{O}}{\text{NH}}$  anbetrifft, so habe ich nur

den von Hantzsch vorgeschlagenen benutzt, der es [Imino-nitro]-benzol genannt hat. Diese Form, analog den Ketenen, rechtfertigt seine große Reaktionsfähigkeit, wie ich an anderer Stelle erwähnt habe, um den Mechanismus des Kupplungsprozesses zu erklären<sup>14)</sup>. Hantzsch ist jedoch im Irrtum, wenn er sagt, daß ich seine Formel für die normalen Diazotate,  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N}_2 \cdot \text{OME}$ , angenommen habe; ich habe nur auf einer Zeile die Formen der beiden Diazohydrate angeführt, die denen der asymm. Azoxyverbindungen entsprechen, und habe mich wohl gehütet zu behaupten, daß die dritte (tautomer mit der zweiten) den normalen Diazohydraten entspräche<sup>15)</sup>. Das würde meiner Anschauung nicht entsprechen.

Hantzsch selbst erkennt durchaus die Bedeutung einer in meinem Laboratorium von Pieroni und Giannini<sup>16)</sup> aufgefundenen Reaktion an, so daß er sie von seinem Mitarbeiter Dr. Strasser hat wiederholen und bestätigen lassen. Bekanntlich haben Pieroni und Giannini festgestellt, daß Benzolazoxycarbonsäure-äthylester,  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NO}:\text{N} \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$ , der in Gegenwart von Alkali die Reaktionen der normalen Diazoverbindungen gibt, durch energischere Einwirkung von Alkali in folgender Weise gespalten werden kann, obwohl man noch nicht genau weiß, wie die verschiedenen Zwischenreaktionen verlaufen:



Wie ersichtlich, bildet sich Nitrobenzol, und ich habe diese Reaktion immer als die Umkehrung der Reaktion von Bamberger betrachtet, mittels der man vom Nitrobenzol und Ammoniak (in Form des Natriumamids) zum normalen Diazotat gelangt:



dies steht in vollkommener Übereinstimmung mit meiner Formel, wie Pieroni und Giannini erkannt haben. Hantzsch gibt zu, daß die Verbindung, die sich auf diese Weise bildet, wirklich [Imino-nitro]-benzol-Struktur besitzt,

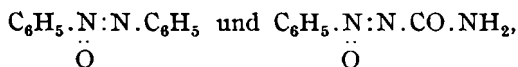
<sup>12)</sup> H. Biltz, B. 29, 2080 [1896]; Haber, B. 29, 2444 [1896].

<sup>13)</sup> B. 62, 2101 [1929]. <sup>14)</sup> B. 62, 1928 [1929]. <sup>15)</sup> B. 62, 1924 [1929].

<sup>16)</sup> Gazz. chim. Ital. 54, 162 [1924].

jedoch nicht etwa die Struktur eines Diazotates oder einer Diazoverbindung, und zwar aus dem einfachen Grunde, weil man bisher noch nicht beobachtet habe, daß normale Diazohydrate oder Diazotate Nitrobenzol liefern, wohl aber Stickstoff und Phenol. Aber weil eine Reaktion noch nicht verwirklicht worden ist, kann man nicht sagen, daß sie unmöglich zustande kommen kann.

Mit demselben Recht könnte man daran zweifeln, daß Azoxybenzol und Benzolazoxycarbonamid analoge Struktur besitzen, was doch jetzt sicher festgelegt und allgemein anerkannt ist:



und zwar aus dem einfachen Grunde, weil sie bei der Behandlung mit Alkali kein Nitrobenzol liefern. Dies beweist indessen, daß die Fähigkeit, letzteres zu liefern, eine wesentliche Eigenschaft der verschiedenen Produkte ist, von denen man ausgeht. Mich interessiert hier nur, hervorzuheben, daß Hantzsch selbst zugibt, daß ein [Imino-nitro]-benzol:  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NO} : \text{NH}$ , existiert, das mit den Diazohydraten identische Zusammensetzung hat und die Kupplungsreaktionen usw. gibt, die für die normalen Derivate charakteristisch sind.

Ich möchte endlich noch erwähnen, daß zufällig in demselben Heft der „Berichte“ auch eine Arbeit von K. v. Auwers<sup>17)</sup> erschienen ist, in der dieser bedeutende Chemiker hervorhebt, daß die offene Formel (Ketenformel) für die aliphatischen Diazoverbindungen die ist, die mit den Resultaten der spektrochemischen Untersuchung am besten in Übereinstimmung steht. Andererseits sind H. Staudinger<sup>18)</sup> und F.E. Kendall und W. A. Noyes<sup>19)</sup> bei der Untersuchung ihres chemischen Verhaltens zu demselben Schluß gekommen. Außerdem haben St. B. Hendricks und L. Pauling<sup>20)</sup> mittels der röntgenographischen Methode gezeigt, daß die K- und Na-Salze der Stickstoffwasserstoffsäure  $\text{N}_3$ -Ionen mit in linearer Anordnung befindlichen und nicht zum Ring geschlossenen Stickstoffatomen besitzen. Auch diese durch Experiment gut gestützten Resultate stehen in direktem Widerspruch zu dem, was Hantzsch immer gegen die von mir vorgeschlagene Formel der Diazoverbindungen und Azide vorzubringen sucht<sup>21)</sup>.

Florenz, im Juni 1930.

<sup>17)</sup> B. 63, 1242 [1930].

<sup>18)</sup> Helv. chim. Acta 5, 87 [1922].

<sup>19)</sup> Journ. Amer. chem. Soc. 48, 2404 [1926].

<sup>20)</sup> ibid. 47, 2904 [1925].

<sup>21)</sup> Hantzsch, Die Diazoverbindungen 1921, 107, 109, 110; Hantzsch u. Lifschitz, B. 45, 3022 [1912].