Gedruckt mit Unterstützung aus dem Jerome und Margaret Stonborough-Fonds

Beiträge zur Kenntnis der Beziehungen zwischen Atomgruppierung und spezifischer Affinität

(II. Mitteilung)

Von

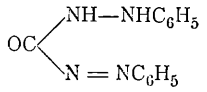
F. Feigl und A. F. Lederer

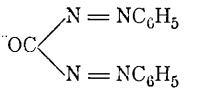
(Aus dem II. chemischen Universitätsinstitut)

(Vorgelegt in der Sitzung am 13. März 1924)

2. Über das Diphenylcarbazon und dessen Salze sowie über das vermeintliche Diphenylcarbodiazon.

Als Oxydationsprodukte des Dc werden in der Literatur die beiden folgenden Verbindungen beschrieben:

Diphenylcarbazon (Dco) 

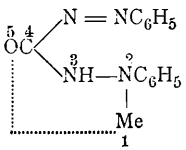
und Diphenylcarbodiazon (Dci) 

Das Dco wurde von Cazeneuve als Muttersubstanz auch jener gefärbten Salze angesehen, die durch Umsetzung des Dc mit Metallverbindungen und Metallen entstehen, wobei die Farbe auf die chromophore Gruppe — N = N — zurückgeführt wurde. Diese Annahme erklärt sich aus der Vorstellung, daß in gefärbten organischen Verbindungen bestimmte chromophore Gruppen enthalten sein müßten, die im Dc fehlen. Nach unseren heutigen Anschauungen besitzen aber ungesättigte Einzelatome, beziehungsweise ein durch sie hervorgerufener innermolekularer Affinitätsausgleich farbgebende Eigenschaften, weshalb das Fehlen von chromophoren Gruppen im Dc es nicht notwendig macht, diese Verbindung, welche noch ein ungesättigtes O-Atom enthält, von der Bildung gefärbter Metallsalze auszuschließen. Dazu kommt, daß, falls die Ansicht von Cazeneuve zu Recht besteht, bei der Bildung von Metallcarbazonsalzen stets auch ein gleichzeitiger Oxydationsprozeß Dc → Dco erfolgen müßte. Diese Annahme erscheint noch gerechtfertigt bei der Umsetzung des Dc mit Hg (II)-, Cu (II)-salzen und mit Chromaten und bei der Einwirkung von Alkalilauge auf Dc, was einer Begünstigung einer Autoxydation durch OH′ gleichkäme; sie erscheint aber nicht mehr gerechtfertigt bei der von uns (siehe I. Mitteilung) angewendeten Methode der Einwirkung von Metallsalzen, die keine Oxydationsmittel darstellen (Cd, Zn, Mg), auf Dc in neutraler alkoholischer Lösung; außerdem haben wir um jede Mitwirkung des Luftsauer-

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

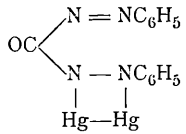
stoffs auszuschließen, auch Zinkdialkyl im H-Strom auf Dc einwirken lassen und sind dabei zu einer Verbindung gelangt, die ganz gleich gebaut war, wie eine Cd-Verbindung, die ohne Ausschluß des Luftsauerstoffes aus $Cd(NO_3)_2$ und Dc hergestellt wurde. Auch eine von Cazeneuve angegebene Methode zur Darstellung des KDco durch Einwirkung von metallischem Kalium auf eine toluolische Dc-Lösung läßt eine gleichzeitige Oxydation unwahrscheinlich erscheinen.

Der Nachweis, daß Dc zur Bildung gefärbter innerer Komplexsalze befähigt ist, schließt die Möglichkeit gefärbter Carbazonsalze natürlich nicht aus, jedenfalls ist aber hierfür der chromophoren Gruppe —N = N — nicht jene Bedeutung beizulegen, wie es Cazeneuve getan hat, sondern es dürfte sich auch hier die Färbung aus der Bildung von fünfgliedrigen inneren Komplexsalzen erklären, wie nachstehende Formel zeigt, welche auch der von uns festgestellten Ersetzbarkeit lediglich der 2, 2-Wasserstoffatome im Dc Rechnung trägt (siehe I. Mitteilung):

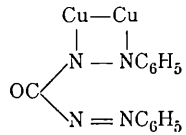


Auch läßt sich die ungeheure Farbvertiefung von lichtgelb nach tiefviolett, wie sie durch Eintritt von Metall in das Dco erfolgt, wohl nicht aus der Anwesenheit der chromophoren Gruppe allein erklären.

Obige Formel gestattet wohl eine konstitutive und koordinative Auflösung der Salze des Dco mit einwertigen Metallen (z. B. des K- oder Na-Salzes), nicht aber einer Verbindung mit der zweiwertigen -Hg-Hg- und -Cu-Cu-Gruppe, für welche Cazeneuve die Formeln



und analog



angenommen hat.

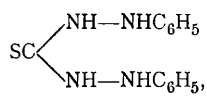
Eine Möglichkeit hierfür fanden wir bei Untersuchungen über das Diphenylcarbodiazon.

Das Dci wurde von Cazeneuve durch Selbstzersetzung von Cu_2Dco in chloroformischer und Silber-Dco in verdünnt

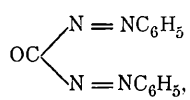
©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

alkoholischer Lösung erhalten.[1] Sowohl über die Herstellung, als auch über die Eigenschaften des Dci bestehen sehr bemerkenswerte Widersprüche und Unstimmigkeiten. Zunächst ist die Selbstzersetzung des Cupro- und Silber-Dco auffällig; erstere erfolgt in einer Lösung des Cu_2Dco in käuflichem Chloroform, nicht aber in sorgfältig gereinigtem. Nach den Angaben Cazeneuve's soll durch Selbstzersetzung entstandenes Dci aus siedendem Wasser umkrystallisierbar sein, andrerseits sich schon unter 100° zersetzen.

Durch Einwirkung von KOH auf Dci soll wieder KDco rückgebildet werden, welches seinerseits nach den Angaben desselben Autors aus Dc+KOH entsteht. Demnach würde KOH unter sonst ganz gleichen Bedingungen das einemal reduzierend, das anderemal oxydierend wirken. Zudem haben Fischer und Besthorn gefunden,[2] daß Dc und Dco weder durch MnO_2 noch durch gelbes HgO in Dci übergeführt werden kann, ganz im Gegensatz zu dem analog gebauten Thiodiphenylcarbazid



bei welchem eine Diazonbildung leicht erfolgt. Auch erscheint es bei dem symmetrischen Bau des Dci,



nicht leicht verständlich, warum bei der Einwirkung von Br lediglich ein Dibromadditionsprodukt entstehen soll, wie sich nach der Analyse von Cazeneuve ergibt, und nicht ein Tetrabromkörper.

Um die hier beschriebenen Unklarheiten zu beseitigen, stellten wir Dci nach den von Cazeneuve beschriebenen Methoden her.[3] Durch sorgfältige Reinigung gelangten wir zu einer Verbindung, die sich nicht unter 100°, sondern erst bei 164° unter heftiger Explosion zersetzte. Eine schnellere Reinigung gelang uns durch Umkrystallisieren aus einem Gemisch von gleichen Teilen Pyridin und Alkohol, die gleichfalls zu einem Körper vom Zersetzungspunkt 164° führte. Die Verbrennung der so erhaltenen Verbindung lieferte folgende Werte:

Gef.:	C 65·10%	H 4·87%.	Ber. für Dco:	C 64·97%	H 5·03%.
	64·92		Dci:	65·52	4·23
	64·97				

[1] C. r. *130* (1900), 1562; Bl. (3) *25* (1901), 376.

[2] A. *212*, 321 (1882).

[3] L. c.

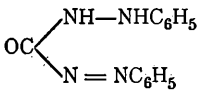
©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Die Gegenüberstellung der gefundenen Werte und der für Dco und Dci berechneten zeigt, daß hier zweifellos Dco und nicht Dci vorliegt.

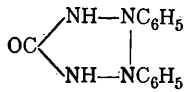
Der hohe Zersetzungspunkt erklärt die Möglichkeit, den Körper aus Wasser umzukrystallisieren und Cazeneuve dürfte demnach eine noch unreine Verbindung untersucht haben. Bei der Annahme eines Dci ist mangels eines substitutierbaren Wasserstoffes eine Salzbildung mit KOH nur dadurch zu erklären, daß KOH in seine 3 Atome zerfällt, wobei der Sauerstoff auf das Lösungsmittel oxydierend wirkt. Bei der Annahme eines Dco ist die Salzbildung hingegen ohne weiteres durchH-Substitution erklärbar. Auch die von Cazeneuve beobachtete Addition von 2 Br-Atomen an das vermeintliche Dci läßt den Schluß zu, daß ein Körper vorliegen muß, in welchem eine Br-Addition nur an zwei Stellen möglich ist (was beim Dco der Fall ist). Analyse und Eigenschaften beweisen demnach, daß es sich um ein Dco und nicht um ein Dci handelt, für dessen Nichtexistenz überdies der Umstand spricht, daß es nicht analog zum Thiodiphenylcarbodiazon durch Oxydation herstellbar ist. Da die bisher als Dci beschriebene, nach unseren Versuchen jedoch als Dco zu bezeichnende Verbindung durchaus andere Eigenschaften besitzt als das in der Literatur beschriebene Dco (hergestellt durch Zersetzung des KDco mit verdünnter Schwefelsäure) erscheint uns die Annahme einer Isomerie für diese beiden Verbindungen gerechtfertigt.

$C_{13}H_{12}ON_4$:

Hergestellt aus dem K-Salz.	Hergestellt aus dem Cu- oder Ag-Salz.
Farbe: Orangerot.	Farbe: Weiß.
Löslichkeit: Wasserunlöslich, organische Lösungsmittel löslich.	Löslichkeit: Wasserlöslich, organische Lösungsmittel löslich.
Zersetzungspunkt: 157° unter Gasentwicklung.	Zersetzungspunkt: 164° unter Explosion.
Bildet mit Metallsalzen gefärbte Verbindungen.	Bildet mit Metallsalzen keine Verbindungen.



I



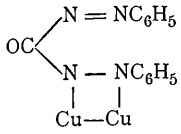
II

Formel I erklärt ohne weiteres die Bildung farbiger Metallsalze, da in einer 2-Stellung noch ein ersetzbares H-Atom vorhanden ist; da dieses in Formel II fehlt, ist auch das Unvermögen zur Salzbildung erklärt. Die Reaktion der Verbindung II mit KOH und die Br-Addition muß durch Ringaufspaltung erklärt werden.

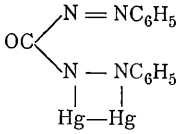
In einer früheren Mitteilung haben wir nachgewiesen, daß eine Metallsubstitution nur an 2, 2-H-Atomen des Dc und Dco erfolgen

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

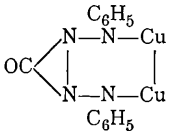
kann. Demgemäß können die Cazeneuve'schen Formeln für das Cupro- und Mercurosalz



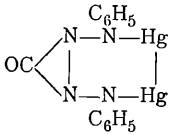
und



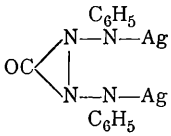
nicht zu Recht bestehen. Wir nehmen für diese Verbindungen Substitution beider 2-H-Atome an, wodurch die nachstehenden Formeln zustandekommen:



und

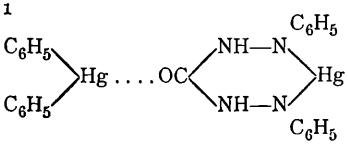


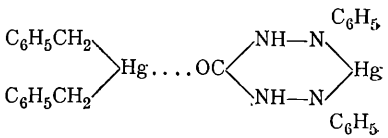
Durch den Ersatz beider 2-, 2-Wasserstoffatome durch Metall wird der Charakter der Verbindung gegenüber den einfach substituierten Carbazonen geändert, indem die ersteren im Gegensatz zu den letzteren in Lösung leicht zersetzlich sind. Durch diese Zersetzung entsteht das ringförmige Dco (II), wobei also die Ringstruktur trotz Austritt des Metalls erhalten geblieben ist. Wären die doppelt substituierten Metallcarbazone analog den einfachen gebaut, — wie es Cazeneuve annimmt — so müßte bei der Zersetzung auch das gleiche kettenförmige Carbazon (I) entstehen, was aber nicht der Fall ist. Die Annahme einer Ringformel für das Cupro- und Mercurosalz erscheint also auch aus diesen Gründen gerechtfertigt. Die außerordentlich rasche Zersetzlichkeit des Silbersalzes, welches aus diesem Grunde nicht isoliert werden kann, führt uns auch zur Annahme folgender Konstitution für dasselbe:



Da Ag nicht zweiwertig auftritt, ein Ringschluß also nicht erfolgen kann, zerfällt die Verbindung sofort wieder unter Bildung von ringförmigem Dco. Wie aus der I. Mitteilung hervorgeht, ist es uns auch gelungen zwei Mercuriverbindungen herzustellen, in welchen das Hg beide 2-H-Atome des Dc ersetzt.[1]

1





©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

In ihrer leichten Selbstzersetzlichkeit schließen sich diese Verbindungen den oben erwähnten Carbazonen des Cu, Hg und Ag an.

Zusammenfassung.

Es wurde gezeigt, daß ein Dci bisher noch nicht aufgefunden wurde, sondern daß das vermeintliche Dci ein ringförmiges Dco und mit dem kettenförmigen Dco isomer ist. Das ringförmige Dco entsteht nur aus solchen Salzen, deren beide 2-H-Atome durch Metall ersetzt sind, was deren Selbstzersetzlichkeit in Lösung bedingt.

ZOBODAT - www.zobodat.at

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: Sitzungsberichte der Akademie der Wissenschaften mathematisch-naturwissenschaftliche Klasse

Jahr/Year: 1924

Band/Volume: 133_2b

Autor(en)/Author(s): Feigl Fritz, Lederer Alois Freiherr von

Artikel/Article: Beiträge zur Kenntnis der Beziehungen zwischen Atomgruppierung und spezifischer Affinität. 63-68