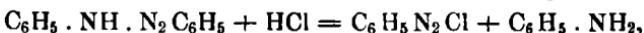


245. Heinrich Goldschmidt und R. U. Reinders:
Untersuchungen über die Geschwindigkeit des Uebergangs
von Diazoamidokörpern in Amidoazoverbindungen.

[I. Mittheilung.]
 (Eingegangen am 7. Mai.)

Wir haben uns die Aufgabe gestellt, die Geschwindigkeiten zu messen, mit welchen der Uebergang der Diazoamidokörper in die isomeren Amidoazoverbindungen unter dem Einfluss von Salzen von Anilinbasen vor sich geht. Wir hofften, auf diese Weise festzustellen, inwiefern die Reactionsgeschwindigkeit von dem Lösungsmittel, in dem der Process vor sich geht, von der Menge der reagirenden Stoffe und von der Temperatur abhängig ist. Gleichzeitig schien es uns möglich, auf diesem Wege einen Aufschluss zu erhalten, welche Rolle die als Katalysatoren zugesetzten Salze spielen. Es ist ja zur Zeit noch ganz unklar, inwiefern z. B. der Zusatz von salzaurem Anilin den Uebergang von Diazoamidobenzol in Amidoazobenzol beeinflusst. Die gewöhnliche Erklärungsweise, dass zunächst die Salzsäure das Diazoamidobenzol in Diazobenzolchlorid und Anilin spaltet



die sich dann unter den bei dem Versuch vorwaltenden Verhältnissen zu Amidoazobenzol vereinigen, nach der Gleichung



ist ja ganz gewiss unrichtig. Es ist schon früher gezeigt worden¹⁾, dass festes Diazobenzolchlorid und reine Basen, wie Anilin und *p*-Toluidin, zuerst Diazoamidokörper liefern, die erst später bei längerer Einwirkung in die Amidoazokörper verwandelt werden.

In dieser ersten Mittheilung wollen wir die Frage nach der Wirkung des Katalysators noch nicht behandeln. Wir wollen uns hier nur auf den speciellen Fall der Umwandlung von Diazoamidobenzol in Amidoazobenzol durch salzaures Anilin in Anilinlösung beschränken und darthun, inwiefern die Concentration des salzauren Aulin, des Diazoamidobenzols und die Temperatur auf den Verlauf der Reaction von Einfluss sind.

Die Versuche wurden in folgender Weise ausgeführt. Das Anilin, 25 oder 50 g, wurde in kleinen, durch Korkstopfen verschliessbaren Fläschchen abgewogen, und dann wurde das gleichfalls gewogene salzaure Anilin darin aufgelöst. Dann wurden die Fläschchen in einen auf die Versuchstemperatur eingestellten Ostwald'schen Wasserbadthermostaten gehängt. Sobald sie die Temperatur des Bades angenommen hatten, wurde die abgewogene Menge Diazoamidobenzol

¹⁾ Goldschmidt u. Bardach, diese Berichte 24, 1347.

mittels eines Fülltrichters eingetragen. Dieses löste sich beim Umschütteln der Flasche schnell auf. Vom Augenblick der Eintragung wurde die Zeit gezählt. Nach Ablauf einer bestimmten Zeit wurde mit einer Pipette eine Menge der Lösung herausgenommen und in ein tarietes, mit etwas Natronlauge beschicktes Wägefläschchen gebracht. Die Anwesenheit der Natronlauge bewirkte, dass sich das in der Lösung enthaltene Anilinchlorhydrat zersetzte und so die Reaction zum Stillstand kam. Nun wurde die seit Beginn des Versuchs abgelaufene Zeit notirt und die herausgenommene Menge Substanz gewogen.

Die Analyse des Reactionsgemisches basirte sich auf die Eigenthümlichkeit des Diazoamidobenzols, beim Kochen mit verdünnten Säuren zwei Drittel seines Stickstoffgehaltes als freien Stickstoff abzugeben, während das Umsetzungsproduct, Amidoazobenzol, unter diesen Umständen keinen Stickstoff entwickelt. Die Stickstoffbestimmungen versuchten wir zuerst in der Weise auszuführen, dass wir den Inhalt des Wägefläschchens in ein Kölbchen überspülten und dieses nach Zusatz von verdünnter Schwefelsäure mit einer Hempelschen Bürette in Verbindung brachten. Dann wurde das Kölbchen erwärmt, solange noch Gasentwicklung wahrzunehmen war. Nach dem Auskühlen des Kölbchens wurde die dem Diazostickstoff entsprechende Volumzunahme gemessen. So einfach dieses Verfahren war, so bot es doch einen grossen Uebelstand. Es war nämlich schwierig, Kölbchen und Bürette auf die gleiche Temperatur zu bringen, und bei dem relativ grossen Volumen des im Kölbchen enthaltenen Gases konnten so recht erhebliche Fehler gemacht werden. Darum haben wir diese Methode bald verlassen und eine andere angewandt, nach der alle hier mitgetheilten Versuche ausgeführt sind. Das Kölbchen, in welches die abgewogene Menge der Reactionsmischung gebracht worden war, wurde nach der Beschickung mit verdünnter Schwefelsäure mit einem doppelt durchbohrten Kautschukstopfen verschlossen, in dessen einer Oeffnung sich ein Gaszuleitungsrohr befand, während in der anderen ein kurzer Rückflusskühler mit Wasserkühlung steckte. Das obere Ende des Kühlers war mit einem mit Natronlauge gefüllten Staedel'schen Stickstoffbestimmungsapparat verbunden. Durch das Zuleitungsrohr wurde solange luftfreie Kohlensäure (aus ausgekochtem Marmor und Salzsäure entwickelt) durch das kalt gehaltene Kölbchen getrieben, bis das Gas von der Natronlauge vollständig absorbiert wurde. Dann wurde das Kölbchen rasch erhitzt und das entwickelte Gas im Staedel'schen Apparat aufgefangen. Nach Beendigung der Gasentwicklung wurde wieder Kohlensäure durch den Apparat geführt. Nachdem das Gas eine Zeit lang über der Natronlauge gestanden hatte, wurde es zur Messung des Volumens in ein Eudiometer übergefüllt. Die Berech-

nung des Prozentgehaltes an Diazostickstoff erfolgte nach Ablesung der Temperatur und des Barometerstandes nach der gewöhnlichen Formel. Da bei dem Uebergang des Diazoamidobenzols in sein Isomeres nur das Diazoamidobenzol eine Veränderung erleidet (das salzsaure Anilin bleibt ja unverändert), so hat man es hier mit einer monomolekularen Reaction zu thun. Die Berechnung der Geschwindigkeitskonstante k erfolgt daher nach der bekannten Formel

$$k = \frac{1}{t} \log \frac{a}{a-x}$$

t bedeutet die Zeit, die wir immer in Stunden angegeben haben. Da wir den Prozentgehalt an Diazostickstoff bestimmt haben, so wurde für a der Prozentgehalt an Diazostickstoff im unveränderten Diazoamidobenzol, 14.22 pCt., eingesetzt. Für $a-x$, der nach einer bestimmten Zeit t noch vorhandenen Menge des ursprünglichen Körpers hat man dann einfach die Prozentzahl des Diazostickstoffs, wie sie sich aus der Stickstoffbestimmung ergibt, einzusetzen. Es wurde, wie bei Geschwindigkeitsmessungen meist üblich, mit gemeinen Logarithmen gerechnet.

1. Versuche bei 25° C. Einfluss der Concentration des salzsäuren Anilins auf die Reactionsgeschwindigkeit.

Nachdem wir uns durch einen Vorversuch mit Diazoamidobenzol überzeugt hatten, dass mit unserm Apparat der Diazostickstoff mit hinreichender Genauigkeit bestimmt werden konnte, untersuchten wir zunächst, in welcher Weise die Geschwindigkeitskonstante durch die Concentration des salzsäuren Anilins beeinflusst wird. Die Concentration des Diazoamidobenzols war bei allen Versuchen so gewählt, dass ein halbes Grammmolekül auf 1000 g Anilin kam. Die Concentration des salzsäuren Anilins war successive 0.1, 0.2 und 0.3 normal (auf 1000 g Anilin).

Tabelle 1.

Temperatur = 25°.

50 g Anilin.

0.6475 g salzsäures Anilin (0.1 normal).

4.925 g Diazoamidobenzol (0.5 normal).

t in Stunden	Gewicht des Gemenges	Gehalt an $C_{12}H_{11}N_3$	ccm Stickstoff	Barometerstand	Temperatur	Procente Diazostickstoff	k
18.11	2.645	0.2344	22.8	750	14	11.23	0.00566
40.50	3.965	0.3513	25.5	748	13	8.54	0.00546
66.25	5.255	0.4657	21.8	748	12.5	5.43	0.00631
90.53	5.770	0.5113	16.5	750	11	2.78	0.00643
115.2	5.940	0.5818	12.9	753	8.5	2.88	0.00602
163	9.335	0.8273	9.4	756	12.5	1.33	0.00630
214.5	9.490	0.8218	5.8	764	15	0.82	0.00570

$$k = 0.006.$$

Tabelle 2.

Temperatur = 25°.

50 g Anilin.

1.295 g salzaures Anilin (0.2 normal).

4.925 g Diazoamidobenzol (0.5 normal).

t in Stunden	Gewicht des Gemenges	Gehalt an C ₁₂ H ₁₁ N ₃	ccm Stickstoff	Barometerstand	Temperatur	Procente Diazostickstoff	k
20.25	6.195	0.5426	33.7	764.5	12	7.38	0.0140
44	4.885	0.4279	16.0	753	11	4.39	0.0116
71.08	6.160	0.5396	8.0	753	14.5	1.72	0.0129
117.25	5.445	0.4629	3.1	748	13	0.77	0.0108

$$k = 0.0123.$$

Tabelle 3.

Temperatur = 25°.

50 g Anilin.

1.9425 g salzaures Anilin (0.3 normal).

4.925 g Diazoamidobenzol (0.5 normal).

t in Stunden	Gewicht des Gemenges	Gehalt an C ₁₂ H ₁₁ N ₃	ccm Stickstoff	Barometerstand	Temperatur	Procente Diazostickstoff	k
6	3.015	0.2611	25.6	748	14	11.25	0.0170
24.58	4.860	0.4209	17.9	748	11	4.96	0.0186
48.42	6.030	0.5222	8.9	750	11	1.99	0.0177
54.35	6.205	0.5373	7.2	750	11	1.57	0.0177
74.33	4.650	0.4893	4.0	754	10	0.49	0.0196

$$k = 0.0181.$$

Die folgende Zusammenstellung lässt die Beziehung zwischen der Concentration des salzauren Anilins und der Geschwindigkeits-constanten hervortreten.

Normalität des salzauren Anilins	k
0.1	0.0060
0.2	0.0123
0.3	0.0181

Man sieht daraus deutlich: Die Geschwindigkeits-constanten ist proportional der Concentration des salzauren Anilins.

Hier walten also dieselben Beziehungen zwischen Geschwindigkeit und der Menge des Katalysators, die schon bei vielen monomolekularen Reactionen, wie z. B. bei der Zuckerinversion durch starke Säuren und der Verseifung der Ester durch Salzsäure nachgewiesen sind, und die kürzlich der Eine von uns¹⁾ auch bei der Esterbildung mittels alkoholischer Salzsäure aufgefunden hat.

¹⁾ H. Goldschmidt, diese Berichte 28, 3218.

2. Der Einfluss der Temperatur auf die
Reactionsgeschwindigkeit.

Die Versuche wurden bei höherer Temperatur in gleicher Weise, wie bei 25° ausgeführt. Die Concentration des Diazoamidobenzols war wieder 0.5 normal, die des salzauren Anilins 0.1 und 0.05 normal. Zunächst geben wir die bei 45° ausgeführten Versuchsreihen.

Tabelle 4.

Temperatur = 45° .

25 g Anilin.

0.3238 g salzaures Anilin (0.1 normal).

2.46 g Diazoamidobenzol (0.5 normal).

t in Stunden	Gewicht des Gemenges	Gehalt an C ₁₂ H ₁₁ N ₃	ccm Stickstoff	Barometerstand	Temperatur	Procente Diazostickstoff	k
1.5	4.5104	0.3993	36.5	746	9.5	10.71	0.082
2.5	4.8115	0.9260	32.5	745	9.5	8.87	0.082
3.5	4.7201	0.4179	26.8	745	10.5	7.47	0.079
4.5	4.6794	0.4143	22.4	743	11	6.27	0.079
5.5	4.7010	0.4162	18.0	743	11	5.01	0.082

 $k = 0.081$.

Tabelle 5.

Temperatur = 45° .

25 g Anilin.

0.1619 g salzaures Anilin (0.05 normal).

2.46 g Diazoamidobenzol (0.5 normal).

t in Stunden	Gewicht des Gemenges	Gehalt an C ₁₂ H ₁₁ N ₃	ccm Stickstoff	Barometerstand	Temperatur	Procente Diazostickstoff	k
2.0	4.8426	0.4312	44.7	755	16	11.94	0.038
2.5	4.6913	0.4154	38.8	757	13	10.93	0.045
4.0	4.6746	0.4139	34.5	758	13.5	9.75	0.041
5.1	4.7112	0.4171	31.0	759	14	8.69	0.041
23.3	9.6659	0.8550	11.5	762	12	1.59	0.041

 $k = 0.041$.

Die Reaction verläuft also, wie zu erwarten war, bei 45° bedeutend schneller, als bei 25° . Die Proportionalität zwischen der Geschwindigkeit und der Menge des salzauren Anilins tritt wieder scharf hervor.

Aus den bei 25° und 45° erhaltenen Werthen von k lässt sich die Gleichung berechnen, welche die Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstante von der Temperatur zum Ausdruck bringt. Nach

van't Hoff¹⁾ lässt sich bei sehr vielen Reactionen diese Beziehung durch die Gleichung

$$\log k = - \frac{A}{T} + B$$

ausdrücken, worin T die absolute Reactionstemperatur, A und B zwei Constanten bedeuten. Da die k-Werthe für zwei Temperaturen (273 + 25 und 273 + 45) bekannt sind, so kann man die Constanten A und B berechnen. Man findet dann, unter Anwendung gemeiner Logarithmen

$$\log k = - \frac{5355.78}{T} + 15.751.$$

Setzt man für eine beliebige Temperatur den entsprechenden Werth von T in diese Gleichung ein, so findet man den Logarithmus der dieser Temperatur zukommenden Geschwindigkeitsconstante und also auch die Constante selbst. Da bei der Berechnung obiger Gleichung die für 0.1 normale Lösung von salzsäurem Anilin gefundenen Werthe benutzt wurden, so beziehen sich alle daraus berechneten k-Werthe auf dieselbe Concentration des Katalysators.

Um obige Gleichung auf ihre Richtigkeit zu prüfen, haben wir die Werthe von $k_{0.1}$ für die Temperaturen 35° und 55° bestimmt.

Tabelle 6.

Temperatur = 35°.

25 g Anilin.

0.3238 g salzsäures Anilin (0.1 normal).

2.46 g Diazoamidobenzol (0.5 normal).

t in Stunden	Gewicht des Gemenges	Gehalt an C ₁₂ H ₁₁ N ₃	cem Stickstoff	Barometerstand	Temperatur	Procente Diazo-stickstoff	k
21.9	5.1136	0.4442	15.8	782.5	12	4.33	0.0236
26.9	7.0144	0.6211	15.8	782	14.5	3.06	0.0248
31.0	12.0458	1.0660	20.5	782	15	2.31	0.0254
k = 0.0246.							

Tabelle 7.

Temperatur = 55°.

25 g Anilin.

0.3238 g salzsäures Anilin (0.1 normal).

2.46 g Diazoamidobenzol.

t in Stunden	Gewicht des Gemenges	Gehalt an C ₁₂ H ₁₁ N ₃	cem Stickstoff	Barometerstand	Temperatur	Procente Diazo-stickstoff	k
1.2	3.7545	0.3324	20.4	772	11	7.40	0.237
2.2	4.7462	0.4202	14.0	777.5	11.5	4.01	0.250
3.0	7.9254	0.7017	13.8	777.5	11.5	2.37	0.260
4.0	10.2431	0.8069	9.3	777.5	12	1.23	0.266
k = 0.253.							

¹⁾ Vergl. E. Cohen, Studien zur chemischen Dynamik, S. 127.

Die folgende Zusammenstellung giebt die gefundenen und die aus der Gleichung berechneten Werthe von $k_{0.1}$ bei den verschiedenen Temperaturen. Die mit * bezeichneten Werthe sind bei der Aufstellung der Gleichung benutzt.

Temperatur	$k_{0.1}$	
	Gefunden	Berechnet
25°	0.0060	0.0060*
35°	0.0246	0.0231
45°	0.0810	0.0810*
55°	0.2530	0.2640

Die Uebereinstimmung zwischen den gefundenen und den berechneten Werthen ist also befriedigend.

3. Einfluss der Concentration des Diazoamidobenzols.

Bei der monomolekularen Reaction ist die Geschwindigkeit unabhängig von der Concentration des sich umsetzenden Körpers. Dieser theoretisch abgeleitete Satz findet sich im Grossen und Ganzen durch das Experiment bestätigt. Allerdings zeigte es sich, dass bei sehr concentrirten Lösungen mitunter die Aenderung der Concentration die Geschwindigkeit der Umsetzung stark beeinflusst, wie dies z. B. Ostwald¹⁾ bei der Inversion concentrirter Zuckerlösungen beobachtet hat.

Es schien uns von Interesse, diese Verhältnisse bei dem von uns studirten Beispiel festzustellen, da uns daran lag, nachzuweisen, dass das Verhältniss der Menge des Diazoamidobenzols zu der Menge des salzsäuren Anilins nicht maassgebend für die Geschwindigkeit der Reaction ist. Wir haben daher unsere Versuche so variiert, dass wir das salzaure Anilin 0.1 normal, das Diazoamidobenzol 0.75 normal anwandten. Die Versuche wurden bei 35° und 55° ausgeführt.

Tabelle 8.

Temperatur = 35°.

25 g Anilin.

0.3238 g salzsäures Anilin (0.1 normal).

3.69 g Diazoamidobenzol (0.75 normal).

t in Stunden	Gewicht des Gemenges	Gehalt an C ₁₂ H ₁₁ N ₃	ccm Stickstoff	Barometerstand	Temperatur	Procente Diazo-stickstoff	k
22.75	5.0126	0.6364	20.9	782.5	13	3.98	0.0243
27.4	7.2083	0.9167	21.2	782	14.5	2.78	0.0258
$k = 0.025.$							

¹⁾ Journ. f. prakt. Chem. 31, 317.

Tabelle 9.

Temperatur = 55°.

25 g Anilin.

0.3238 g salzaures Anilin (0.1 normal).

3.69 g Diazoamidobenzol (0.75 normal).

t in Stunden	Gewicht des Gemenges	Gehalt an C ₁₉ H ₁₁ N ₃	ccm Stickstoff	Barometerstand	Temperatur	Procente Diazo-stickstoff	k
0.82	4.4927	0.5714	41.1	782	13.5	8.69	0.262
1.58	4.7095	0.5989	27.3	782	14	5.49	0.261
2.62	7.0100	0.8915	20.7	782	14	2.78	0.270

$$k = 0.264.$$

Man hat also für $k_{0.1}$ bei 35° und 55° folgende Werthe für verschiedene Concentrationen des Diazoamidobenzols:

τ	Concentration = 0.5	$k_{0.1}$ Concentration = 0.75
35°	0.0246	0.0250
55°	0.2530	0.2640

Die Concentration des Diazoamidobenzols ist also, wenigstens bei nicht zu concentrirten Lösungen, ohne nennenswerthen Einfluss auf die Reactionsgeschwindigkeit.

Die bisher mitgetheilten Ergebnisse unserer Arbeit gestatten, die Geschwindigkeitsconstante der Umsetzung des Diazoamidobenzols in Anilinlösung bei Gegenwart von salzaurem Anilin bei jeder beliebigen Temperatur und jedem beliebigen Verhältniss von Diazoamidobenzol, salzaurem Anilin und Anilin zu berechnen. Ist die Temperatur τ und die Normalität des salzauren Anilins, auf das Gewicht des Anilins bezogen, n, so hat man zunächst $k_{0.1}^{\tau}$ aus der Gleichung

$$\log k_{0.1}^{\tau} = - \frac{5355.78}{273 + \tau} + 15.751$$

zu berechnen. Da die Geschwindigkeitsconstante der Normalität des salzauren Anilins proportional ist, so findet man

$$k_n^{\tau} = 10 n k_{0.1}^{\tau}$$

Wer einmal Amidoazobenzol nach der in E. Fischer's »Anleitung zur Darstellung organischer Präparate« gegebenen Vorschrift dargestellt hat, wird gewiss mit der erzielten Ausbeute zufrieden gewesen sein. Wir wollen nun zeigen, wie gut diese praktisch aufgefundene Vorschrift mit unseren Resultaten übereinstimmt. Man soll eine Lösung von 10 g Diazoamidobenzol und 5 g salzaurem Anilin in 20 g Anilin eine halbe bis eine Stunde auf 40—50° erwärmen. Nehmen wir die Mitteltemperatur 45°, so ist

$$k_{0.1}^{45^{\circ}} = 0.081.$$

Eine Lösung von 5 g salzaurem Anilin in 20 g Anilin ist 1.742 normal, folglich ist

$$k_{1.742}^{45^\circ} = 1.411.$$

Nun ist

$$1.411 = \frac{1}{t} \log \frac{a}{a-x}.$$

Die Zeit der Umsetzung ist eine Stunde, also $t = 1$. Für a , die Menge des Diazoamidobenzols setzen wir 100, folglich ist

$$\log(a-x) = 2 - 1.411 = 0.589$$

$a-x$, die nach einer Stunde noch unverändert vorhandene Menge Diazoamidobenzol beträgt daher nur 3.9 pCt., es sind also nach einer Stunde 96.1 pCt. umgesetzt. Nimmt man $t = 0.5$, so findet man, dass nach einer halben Stunde 80 pCt. umgewandelt sind.

Arbeitet man bei 50° , so findet man $k_{0.1}^{50^\circ}$ aus der Temperaturgleichung zu 0.148, $k_{1.742}^{50^\circ}$ ist 2.578. Folglich sind nach einer halben Stunde 95 pCt., nach einer Stunde 99.7 pCt. umgesetzt.

Wir werden in einer späteren Mittheilung über die Resultate berichten, die wir beim Studium anderer Diazoamidokörper erhalten haben, ferner über die Versuche, bei denen das salzaure Anilin durch andere Anilinsalze ersetzt wurde, endlich über den recht complicirten Verlauf der Umlagerung der Diazoamidokörper in alkoholischer Lösung.

Amsterdam, Universitätslaboratorium.

246. Emil Fischer: Configuration der Weinsäure¹⁾.

[Aus dem I. Berliner Universitäts-Laboratorium.]

(Vorgetragen vom Verfasser.)

Die empfindlichste Lücke in dem stereochemischen System der Zuckergruppe bildet augenblicklich die Unsicherheit über die Configuration der *d*-Weinsäure; denn nach den bisher bekannten That-sachen lässt sich nicht entscheiden, welche von den beiden folgenden Formeln derselben zukommt²⁾:



Da aber alle stereochemischen Betrachtungen von der Weinsäure ihren Ausgang genommen haben, da ferner diese Säure mit anderen

¹⁾ Der Berliner Akademie vorgelegt am 12. März. Siehe Sitzungsberichte 1896, 353.

²⁾ Diese Berichte 27, 3221.