

Sollte später zweifellos constatirt werden, dass bei der Bildung der Pinsäure aus Pinen resp. aus Pinonsäure eine Umlagerung stattfindet, so würde damit auch die Constitution des Verbenons einer erneuten Discussion unterliegen.

Hervorzuheben ist noch, dass unter den Oxydationsproducten keine Pinsäure, welche durch ihr Kupfersalz leicht nachzuweisen ist, gefunden wurde, was der Fall hätte sein müssen, wenn bei Formel I die Ketongruppe die mit (1) bezeichnete Stelle einnehmen würde.

Der Nachweis der geringen Menge Aceton, welche auch bei der Oxydation des über das Semicarbazon gereinigten Verbenons auftrat, also nicht von Citral herrühren konnte, liess zuerst an eine pulegonartige Verbindung denken, doch schliesst die Beschaffenheit des Hauptproductes der Oxydation, der gesättigten Ketonsäure, $C_9H_{14}O_3$, eine solche Constitution aus. Vielleicht wird durch völlige Zertrümmerung eines kleinen Theiles des Ketons eine Spur Aceton gebildet.

Chemisches Laboratorium der Firma Haarmann & Reimer in Holzminden.

146. Heinrich Goldschmidt und Gustav Keppeler: Dynamische Untersuchungen über die Bildung der Azofarbstoffe.

[IV. Mittheilung¹⁾].

(Eingegangen am 26. März.)

Versuche über die Bildung von Oxyazokörpern.

Schon in der ersten Mittheilung über die Gesetze der Farbstoffbildung wurde die Theorie der Entstehung der Oxyazoverbindungen entwickelt. Es wurde damals an der Hand von Versuchen gezeigt, dass bei der Einwirkung von alkalischen Lösungen von Diazokörpern auf alkalische Phenollösungen nur die durch Hydrolyse aus den Alkalisalzen in Freiheit gesetzten Mengen Diazohydroxyd und Phenol mit einander reagiren. Ist die Concentration des in jedem Augenblick in der Lösung enthaltenen freien Phenols ξ , die des anwesenden Diazohydroxyds η , so ist die Reactionsgeschwindigkeit durch die Formel gegeben:

$$\frac{dx}{dt} = k \cdot \xi \cdot \eta.$$

Die Werthe von ξ und η können nach dem Massenwirkungsgesetz aus der jeweiligen bestehenden Concentration von Phenolsalz, Diazosalz und freiem Alkali berechnet werden. Die früheren Versuche wurden mit Diazobenzolsulfosäure und *m*-Kresol resp. *o*-Kresol an-

¹⁾ Frühere Mittheilungen: Diese Berichte 30, 670, 2075; 32, 355.

gestellt. Wir haben nun, um die Gültigkeit der Theorie unter veränderten Versuchsverhältnissen zu prüfen, zunächst die

Einwirkung von Diazobenzolnatrium auf β -Naphtholnatrium geprüft. Die Reaction verläuft in diesem Falle nach der Gleichung: $C_6H_5 \cdot N_2 \cdot ONa + C_{10}H_7 \cdot ONa + H_2O = C_6H_5 \cdot N_2 \cdot C_{10}H_6 \cdot OH + NaOH$.

Da der entstehende Farbstoff, das Benzolazo- β -naphtol, keine sauren Eigenschaften besitzt, werden im Gegensatz zu den früher untersuchten Reactionen, bei denen nur ein Molekül Natron entsteht, zwei Moleküle Natron in Freiheit gesetzt. Dies muss bei Aufstellung der Gleichungen für die Hydrolyse berücksichtigt werden.

Wenn a die Anfangsconcentration des Naphtholnatriums, resp. des Diazobenzolnatriums ist, x der nach der Zeit t in Farbstoff verwandelte Antheil derselben und b das überschüssige Alkali, so ergibt sich ξ , die Concentration des freien Phenols aus der Gleichung:

$$\frac{\text{Phenol} \times \text{freies Natron}}{\text{Phenolsalz} \times \text{Wasser}} = \text{Const.}$$

Die Menge des freien Natrons setzt sich zusammen aus ξ , der dem freien Phenol entsprechenden Natronmenge, aus b , dem von Anfang an vorhandenen Ueberschuss und aus $2x$, denn zwei Moleküle Natron entstehen bei der Bildung von einem Molekül Farbstoff.

Die Menge des Phenolsalzes ist $a - x - \xi$, d. h. die noch nicht in Farbstoff verwandelte Menge des Salzes vermindert sich um den hydrolytisch gespaltenen Antheil. Man erhält also die Gleichung:

$$\frac{\xi(\xi + b + 2x)}{a - x - \xi} = x_1 \quad \xi = \frac{x_1(a - x - \xi)}{\xi + b + 2x}$$

x_1 ist die hydrolytische Constante des Phenolsalzes. In gleicher Weise erhält man für den hydrolytisch gespaltenen Antheil des Diazobenzolnatriums, das freie Diazobenzolhydroxyd, η :

$$\eta = \frac{x_2(a - x - \eta)}{\eta + b + 2x}$$

worin x_2 die hydrolytische Constante des Diazobenzolnatriums bedeutet. Durch Einsetzen der Werthe von ξ und η in die Geschwindigkeitsgleichung erhält man in ähnlicher Weise, wie in der ersten Mittheilung gezeigt wurde, die Gleichung

$$\frac{dx}{dt} = K \frac{(a - x)^2}{(2x + b)^2}$$

worin K das Product $k \cdot x_1 \cdot x_2$ bedeutet, also das Product der wahren Geschwindigkeitsconstante mit den beiden hydrolytischen Constanten. Durch Integration gewinnt man den Ausdruck

$$K = \frac{1}{t} \left\{ \frac{(2a + b)^2}{a} \cdot \frac{x}{a - x} - 4(2a + b) \ln \frac{a}{a - x} + 4x \right\} \quad (1).$$

Nach dieser Gleichung wurden die folgenden Versuche berechnet.

Bei der Darstellung des Diazobenzolchlorids wurde stets darauf geachtet, dass das Präparat neutral reagirte. Die Lösung des Diazo-

benzonnatriums wurde so bereitet, dass das Chlorid in Eiswasser gelöst und die Lösung in die stark abgekühlte Natronlauge eingetragen wurde. Die Mischung wurde auf 200 ccm verdünnt, auf die Temperatur 0° gebracht und dann in die auf das Volumen von 300 ccm verdünnte und auch auf 0° abgekühlte Lösung des β -Naphtholnatriums, die durch einen Rührer in lebhafte Bewegung versetzt war, rasch eingegossen. Die Proben mussten meist in sehr kurzen Intervallen herauspipettirt werden, da die Reaction sehr rasch verläuft. Aus diesem Grunde mussten auch grössere Ueberschüsse an Natron, die einen verlangsamen Einfluss ausüben, verwendet werden. Die Proben wurden in stark abgekühlte, verdünnte Schwefelsäure eingetragen, wodurch die Reaction zum Stillstand kam. Die Menge des noch unangegriffenen Diazokörpers wurde durch Messung des beim Verkochen auftretenden Stickstoffs in bekannter Weise bestimmt. In den folgenden Tabellen bedeutet a die Normalität des Diazokörpers und des Naphtholnatriums, b die Normalität des Ueberschusses an Natron über die zur Bildung des Diazobenzonnatriums und des Naphtholnatriums nöthige Menge. $a-x$ ist die nach der Zeit t noch vorhandene Concentration des Diazokörpers. Die Procente Diazostickstoff sind auf die Menge des angewandten Diazobenzolchlorids (Stickstoffgehalt 19.93 pCt.) bezogen. Jede Versuchsreihe wurde zweimal ausgeführt, da bei der Zersetzlichkeit des Diazobenzonnatriums Fehler leicht vorkommen konnten.

Tabelle 1.

$$a = 0.04 \quad b = 0.4 = 10a.$$

t in Minuten	Procente Diazostickstoff	a - x	K
3	8.94	0.0179	1.88
7	6.11	0.0123	1.55
12	3.76	0.0075	1.81
20	2.25	0.0045	2.06
35	1.38	0.0028	2.07
			Mittel: 1.87

Tabelle 2.

$$a = 0.04 \quad b = 0.4 = 10a.$$

t in Minuten	Procente Diazostickstoff	a - x	K
3	9.67	0.0194	1.60
6	6.55	0.0131	1.59
12	3.48	0.0070	1.99
20	2.19	0.0044	2.12
35	1.16	0.0029	1.94
			Mittel: 1.85

Tabelle 3.

$$a = 0.04 \quad b = 0.8 = 20a.$$

t in Minuten	Procente Diazostickstoff	a - x	K
5	11.57	0.0232	2.43
10	9.22	0.0185	1.99
20	5.66	0.0114	2.27
35	3.86	0.0074	2.27
55	2.71	0.0054	2.10
			Mittel: 2.23

Tabelle 4.

$$a = 0.04 \quad b = 0.8 = 20a.$$

t in Minuten	Procente Diazostickstoff	a - x	K
5	13.50	0.0271	(1.58)
10	10.81	0.0217	(1.42)
20	5.66	0.0114	2.27
35	3.43	0.0070	2.48
55	2.33	0.0047	2.53
			Mittel: 2.42

Tabelle 5.

$$a = 0.08 \quad b = 0.8 = 10a.$$

t in Minuten	Procente Diazostickstoff	a - x	K
5	8.20	0.0330	2.71
10	6.17	0.0248	2.14
20	3.21	0.0139	2.66
35	2.03	0.0081	2.66
			Mittel: 2.54

Tabelle 6.

$$a = 0.08 \quad b = 0.8 = 10a.$$

t in Minuten	Procente Diazostickstoff	a - x	K
5	7.30	0.0294	(3.25)
11	5.52	0.0220	2.31
20	3.40	0.0136	2.47
36	2.15	0.0086	2.42
			Mittel: 2.41

Tabelle 7.

$$a = 0.08 \quad b = 1.6 = 20a.$$

t in Minuten	Procente Diazostickstoff	a - x	K
5	10.94	0.0440	(5.55)
10	10.51	0.0422	3.02
20	8.60	0.0346	2.26
35	6.13	0.0246	2.26
55	4.38	0.0175	2.31
Mittel:			2.47

Tabelle 8.

$$a = 0.08 \quad b = 1.6 = 20a.$$

t in Minuten	Procente Diazostickstoff	a - x	K
5	12.56	0.0496	(4.09)
15	8.25	0.0332	(3.25)
30	6.14	0.0246	2.63
50	4.11	0.0165	2.75
75	2.94	0.0118	2.80
Mittel:			2.73

Versuche mit geringerem Natronüberschuss verliefen zu schnell, als dass Messungen vorgenommen werden konnten. Als a gleich 0.04 und b gleich $5a$ angewandt wurde, war in 5 Minuten der Stickstoffgehalt schon auf $2\frac{1}{2}$ pCt. gesunken.

Die Ergebnisse der oben mitgetheilten Versuchsreihen schliessen sich den in der ersten Mittheilung beschriebenen, die sich auf die Kuppelung von m - und o -Kresol mit Diazobenzolsulfosäuren bezogen, an. Die Constanten wachsen etwas mit Vergrößerung des Alkali-gehaltes. Die in der Geschwindigkeitsgleichung enthaltene Forderung, dass Vergrößerung des Alkaliüberschusses die Umsetzung verlangsamten muss, tritt scharf hervor. Vergleicht man z. B. die dritte Reihe in Tabelle 2 mit der vierten in Tabelle 4, so findet man, dass einmal der Stickstoffgehalt von 3.48 pCt. in 12 Minuten, das andere Mal der beinahe gleich grosse von 3.43 pCt. in 35 Minuten erreicht wird. Im zweiten Fall ist der Natrongehalt verdoppelt. Berechnet man aus Gleichung (1) unter Zugrundelegung der mittleren Constante 2 die Zeiten, die nöthig sind, um den Stickstoffgehalt von 3.45 pCt. zu erreichen, so findet man für die Concentrationsverhältnisse von Tabelle 2 12 Minuten, für die von Tabelle 4 36 Minuten.

Bei der in der ersten Mittheilung entwickelten Gleichung für die Geschwindigkeit der Bildung von alkalilöslichen Oxyazokörpern zeigte

es sich, dass eine Vergrößerung der Concentration der Farbstoffcomponenten eine Verlangsamung der Farbstoffbildung bedingt. Dasselbe geht auch aus unserer Gleichung (1) hervor. Wenn das Verhältniss $\frac{a}{b}$ constant ist, so ist die zur Umsetzung desselben Procentatzes der Componenten nöthige Zeit der Concentration a proportional. Je grösser also die Concentration der Componenten ist, um so längere Zeit braucht die Farbstoffbildung. Dies bestätigt sich auch aus unseren Versuchen. In den Tabellen 3 und 4 ist $a = 0.04$, $b = 0.8$, in den Tabellen 7 und 8 ist $a = 0.08$, $b = 1.6$. In beiden Fällen ist also das Verhältniss $\frac{a}{b}$ gleich $\frac{1}{20}$. Sucht man die Zeit $t_{\frac{1}{2}}$ auf, die zur Umsetzung von 50 pCt. nöthig ist, so erhält man aus Gleichung (1):

$$t_{\frac{1}{2}} = \frac{1}{K} (22^2 a - 2.77 \times 22 a + 2 a) = \frac{425}{K} a.$$

Wählt man für K den aus diesen Versuchen sich ergebenden Mittelwerth 2.4, so ist die für $a = 0.04$ sich ergebende Zeit 7.1 Minuten, für $a = 0.08$ berechnet sich die halbe Umsetzungszeit zu 14.2. Auf graphischem Wege findet man aus unseren Versuchen die Zeiten 7.4 und 14.7 Minuten. Die Forderungen der Theorie sind demnach in diesem Punkte vollständig erfüllt.

Einwirkung von Diazobenzolnatrium auf *m*-Kresolnatrium.

Diese Versuche wurden angestellt, um die Bildungsgeschwindigkeit eines alkalilöslichen Oxyazokörpers aus Diazobenzolnatrium zu studiren. Da in diesem Falle nur ein Molekül Natron in Freiheit gesetzt wird, kommt dieselbe Gleichung zur Anwendung, die in der ersten Mittheilung für die Reaction von Diazobenzolsulfosäure auf *m*- und *o*-Kresol in alkalischer Lösung aufgestellt wurde:

$$K = \frac{1}{t} \left\{ \frac{(a+b)^2}{a} \cdot \frac{x}{a-x} - 2(a+b) \ln \frac{a}{a-x} + x \right\} \quad (2).$$

Bei der Reaction von Diazobenzolnatrium und *m*-Kresol konnte die Bildung eines Disazokörpers störend wirken. Bekanntlich haben Noelting und Kohn¹⁾ die gleichzeitige Bildung von Benzoldisazometakresol bei der Darstellung von Benzolazo-*m*-kresol beobachtet. Indessen verläuft die Reaction bei Anwendung kleiner Concentrationen der Componenten glatt. Erst bei grösser gewählten Concentrationen treten Störungen auf. Die Anordnung der Versuche war dieselbe, wie beim Arbeiten mit β -Naphtol. Die Versuchstemperatur war, wie bei den Versuchen mit β -Naphtol, 0°.

¹⁾ Diese Berichte 17, 366.

Tabelle 9.

$$a = 0.04 \quad b = 0.4 = 10a.$$

in Minuten	Procente Diazostickstoff	a - x	K
3	12.48	0.0250	0.83
8	7.98	0.0160	0.84
16	4.78	0.0096	0.88
26	2.55	0.0051	(1.20)
			Mittel: 0.84

Tabelle 10.

$$a = 0.04 \quad b = 0.8 = 20a.$$

t in Minuten	Procente Diazostickstoff	a - x	K
5	14.66	0.0294	1.19
10	11.76	0.0234	0.99
20	8.25	0.0166	1.10
35	5.61	0.0133	1.24
60	2.81	0.0056	(1.73)
			Mittel: 1.13

Tabelle 11.

$$a = 0.05 \quad b = 0.4 = 8a.$$

t in Minuten	Procente Diazostickstoff	a - x	K
3	11.72	0.0294	0.79
8	6.25	0.0157	0.96
15	4.19	0.0105	0.90
30	2.55	0.0064	0.85
			Mittel: 0.87

Soweit stimmen die Versuche befriedigend mit der Theorie überein. Die Forderungen der Gleichung, die sich auf die Abhängigkeit der Umsetzungszeit von den Concentrationen der Farbstoffcomponenten und des überschüssigen Natrons beziehen, sind alle erfüllt, wie man sich leicht überzeugen kann. Sobald aber grössere Concentrationen gewählt werden, macht sich die Bildung des Disazokörpers störend geltend. Ein Beispiel bietet die folgende Versuchsreihe:

Tabelle 12.

$$a = 0.08 \quad b = 1.6 = 20a.$$

t in Minuten	Procente Diazostickstoff	a - x	K
5	16.21	0.0651	1.33
10	12.00	0.0481	2.2
20	6.14	0.0261	3.8
40	1.23	0.0049	13.2

Ob die Bildung des Disazokörpers die einzige Ursache der Störung ist, wird sich erst durch weitere Versuche ergeben können. Die Geschwindigkeit der Bildung des Disazokörpers aus der Monazoverbindung soll gelegentlich gemessen werden.

**Einwirkung von syndiazobenzolsulfosaurem Natrium
auf *m*-Kresolnatrium.**

Darüber liegen schon Versuche vor, über die in der ersten Mittheilung berichtet ist. Wir haben einige derselben wiederholt und weiter die Gültigkeit der Theorie bei Anwendung grösserer Concentrationen untersucht. Ferner wurde geprüft, ob Zusatz einer grösseren Menge Chlorkalium einen Einfluss auf die Reaktionsgeschwindigkeit ausübt. Die Ausführung dieser Versuche geschah in gleicher Weise, wie bei den anderen Combinationen. Die Versuchstemperatur war 0°. Die Berechnung erfolgte, da ein alkalilöslicher Farbstoff entsteht, nach Gleichung (2). Der Stickstoffgehalt wurde von 15.22 pCt. (Gehalt der Diazobenzolsulfosäure) ab gerechnet.

Tabelle 13.

$$a = 0.04 \quad b = 0.$$

t in Minuten	Procente Diazostickstoff	a - x	K
5	3.80	0.0100	0.0078
10	2.46	0.0065	0.0095
20	1.53	0.0040	0.0101
30	1.18	0.0031	0.0103
			Mittel: 0.0095

Tabelle 14.

$$a = 0.04 \quad b = 0.08 = 2a.$$

t in Minuten	Procente Diazostickstoff	a - x	K
5	11.98	0.0315	0.0097
10	10.00	0.0265	0.0101
20	7.74	0.0203	0.0102
35	5.74	0.0177	0.0110
55	4.30	0.0112	0.0116
			Mittel: 0.0105

Die unter den gleichen Bedingungen ausgeführten Versuchsreihen 13 und 15 der ersten Mittheilung ergaben für K die Mittelwerthe 0.0099 und 0.0104, stimmen also mit den neuen Versuchen vollständig überein. In der folgenden Versuchsreihe ist eine grössere Concentration angewandt, das Verhältniss von a und b ist gleich geblieben.

Tabelle 15.
a = 0.08 b = 0.16 = 2a.

t in Minuten	Procente Diazostickstoff	a - x	K
5	12.98	0.0682	0.0119
10	11.90	0.0626	0.0100
20	10.21	0.0536	0.0094
35	8.17	0.0430	0.0103
55	6.36	0.0334	0.0114

Mittel: 0.0106

In den Tabellen 14 und 15 tritt das Gesetz, dass bei gleichem Verhältniss $\frac{a}{b}$ die Reaction um so langsamer verlaufen muss, je grösser a ist, wieder deutlich hervor. $\frac{a}{b}$ ist in beiden Reihen gleich $\frac{1}{2}$, aus Tabelle 14 sehen wir, dass bei der Concentration 0.04 der Stickstoffgehalt in 10 Minuten auf 10 pCt. sinkt, während bei der Concentration 0.08, wie aus Tabelle 15 hervorgeht, 20 Minuten nöthig sind, um den Stickstoffgehalt auf 10.21 pCt. herunter zu bringen.

In der folgenden Reihe ist der Einfluss eines Salzzusatzes auf die Geschwindigkeit der Farbstoffbildung untersucht. Wie zu erwarten war, ist ein solcher Zusatz ziemlich wirkungslos.

Tabelle 16.
a = 0.04 b = 0.08 = 2a KCl = 0.16.

t in Minuten	Procente Diazostickstoff	a - x	K
10	10.71	0.0281	0.0079
20	8.23	0.0216	0.0088
35	6.57	0.0173	0.0084
56	5.12	0.0135	0.0085
80	3.71	0.0098	0.0101

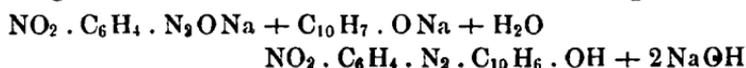
Mittel: 0.0087

Wir haben auch einige Versuche über die Kuppelung von Thy-mol mit Diazobenzolnatrium und mit syndiazobenzolsulfosaurem Natrium vorgenommen. Erstere Reaction verläuft selbst bei grossem Ueberschuss an Alkali so rasch, dass eine halbwegs genaue Ge-

schwindigkeitsmessung unmöglich war. Bei den Versuchen mit Diazobenzolsulfosäure trat die Eigenthümlichkeit auf, dass zwar in den einzelnen Versuchsreihen leidlich gute Constanten erzielt wurden, aber bei Concentrationsänderungen blieben die K-Werthe nicht dieselben. Sie stiegen vielmehr, je grösser a und b gewählt wurden. Der Grund hierfür dürfte darin liegen, dass Thymol eine so schwache Säure ist, dass die Vernachlässigung des hydrolysirten Antheils des Natriumsalzes gegen den nicht hydrolysirten, wie sie bei Ableitung der Geschwindigkeitsgleichung vorgenommen wurde, nicht mehr statthaft ist. Zu einer genaueren Berechnung der Versuche ist es nöthig, die Affinitätsgrösse des Thymols zu kennen, doch sind bisher noch keine Angaben über diese Grösse veröffentlicht.

Versuche mit »Nitrosaminroth«.

Es schien uns von Interesse, die Kuppelung eines Isodiazokörpers mit einem Phenol zu untersuchen. Wir bedienten uns hierzu des *p*-Nitroisodiazobenzolnatriums, von dem uns ein sehr reines Präparat durch die Liebenswürdigkeit der Direction der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik zur Verfügung gestellt war. Wie Schraube und Schmidt¹⁾ gefunden haben, vermag dieses »Nitrosaminroth« mit einer alkalischen β -Naphthollösung Farbstoff zu bilden, wenn auch nur sehr langsam. Diese Reaction, die durch die Gleichung



ausgedrückt wird, haben wir auf ihre Geschwindigkeit untersucht, und zwar bei 20°. Die Anordnung war eine ähnliche, wie bei den oben beschriebenen Versuchen, nur wurde die Mischung der Nitrosaminroth- und β -Naphtholnatrium-Lösung in gut verschlossenen Flaschen in den Thermostaten gebracht, um die Einwirkung der Kohlensäure möglichst zu vermeiden. Bei der Langsamkeit der Umsetzung konnte auf die Anbringung eines Rührwerkes verzichtet werden. Die Proben wurden, wie gewöhnlich, in abgekühlte Schwefelsäure eingetragen. Bei der Bestimmung des Diazostickstoffs musste auf die grosse Beständigkeit der Nitrodiazokörper Rücksicht genommen werden. An dem Zersetzungskölbchen war ein Scheidetrichter angebracht, aus dem nach dem Vertreiben der Luft durch Kohlensäure eine Lösung von Kupferchlorür in die zu zersetzende Lösung eingelassen wurde. So ging die Stickstoffentwicklung schnell und vollständig von statten, während ohne Zusatz des Cuprosalzes selbst bei langem Kochen der Stickstoff nicht vollständig ausgetrieben wurde, es sei denn, dass eine sehr concentrirte Schwefelsäure angewendet wurde. Die Berechnung der Reaktionsgeschwindigkeit erfolgte, da der entstehende Farbstoff in

¹⁾ Diese Berichte 27, 514.

Alkali unlöslich ist, nach Gleichung (1). Als Zeiteinheit wurde, wie bei den früheren Versuchen, die Minute gewählt. Die Stickstoffprocente sind von 13.52 ab, dem Procentgehalt von $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}_2\text{ONa} + \text{H}_2\text{O}$ gerechnet.

Tabelle 17.

$$a = 0.03 \quad b = 0.$$

t in Stunden	Procente Diazostickstoff	a - x	K
19.3	9.75	0.0216	0.0000013
46.3	7.86	0.0174	0.0000024
75.8	6.71	0.0149	0.0000031
118.3	5.52	0.0122	0.0000044
169.3	4.45	0.0099	0.0000059
238	3.85	0.0085	0.0000060

Tabelle 18.

$$a = 0.04 \quad b = 0.$$

t in Stunden	Procente Diazostickstoff	a - x	K
22	10.09	0.0298	0.0000012
46	8.52	0.0252	0.0000020
73	7.14	0.0210	0.0000028
112	6.28	0.0186	0.0000037
169	4.86	0.0143	0.0000040
249	4.35	0.0128	0.0000058

Tabelle 19.

$$a = 0.03 \quad b = 0.03 = a.$$

t in Stunden	Procente Diazostickstoff	a - x	K
29	11.95	0.0265	0.0000032
71	9.36	0.0208	0.0000061
102	8.10	0.0180	0.0000068
172	6.94	0.0154	0.0000076

Tabelle 20.

$$a = 0.04 \quad b = 0.04 = a.$$

t in Stunden	Procente Diazostickstoff	a - x	K
38.3	11.35	0.0351	0.0000032
70	10.63	0.0314	0.0000040
120	9.16	0.0271	0.0000050
290	6.04	0.0178	0.0000086
441	4.90	0.0145	0.0000084

Betrachtet man die Werthe von K in den einzelnen Tabellen, so findet man, dass von einer Constanz derselben nicht die Rede ist. Vielmehr steigen die K -Werthe in allen Reihen continuirlich mit der Zeit an. Vergleicht man aber die zusammengehörigen Tabellen 17 und 18, 19 und 20, so sieht man, dass das Ansteigen der K -Werthe gleichmässig erfolgt. Construirt man Curven, indem man die Zeiten als Abscissen, die Werthe von $a - x$ als Ordinaten aufträgt, so lässt sich die Abhängigkeit der Umsetzungszeit von der Concentration bequem feststellen. Um 25 pCt. der möglichen Farbstoffmenge zu erhalten, sind in Reihe 17 16.8 Stunden, in Reihe 18 22 Stunden nothwendig. Diese Zahlen stehen im Verhältniss 3 : 4, also im Verhältniss der in beiden Reihen angewandten Concentrationen. Dasselbe Resultat ergibt sich, wenn man die zum Umsatz von 25 pCt. nöthige Zeit für die Versuchsreihen 19 und 20 aufsucht. In diesen ist das Verhältniss von $2a + b$ gleichfalls $\frac{3}{4}$. In der ersten Reihe ist die Umsetzung des vierten Theils der Componenten in 60 Stunden, in der zweiten Reihe in 84 Stunden vollendet. Das für die Bildungsgeschwindigkeit der Oxyazofarbstoffe abgeleitete Gesetz, dass die Umsetzungszeit der Concentration der Componenten proportional ist, bestätigt sich demnach auch für den Fall, dass ein Isodiazokörper an der Reaction theilhaftig ist. Die Verlangsamung der Umsetzung durch einen Alkaliüberschuss tritt gleichfalls deutlich hervor. Im Grossen und Ganzen scheinen also bei Anwendung von Isodiazokörpern dieselben Verhältnisse vorzuliegen, wie bei der Kuppelung von Phenolsalzen mit normalen Diazometallverbindungen, d. h. der hydrolysirte Antheil des Naphtolsalzes reagirt mit dem durch Hydrolyse in Freiheit gesetzten Diazohydroxyd. Dieser Antheil kann nach den Untersuchungen von Hantzsch und A. Engler¹⁾ nur sehr klein sein, was die Langsamkeit der Farbstoffbildung unter diesen Bedingungen erklärt. Unexplirt bleibt nur das Ansteigen der Constanten in den einzelnen Reihen.

Wir haben selbstverständlich auch andere Möglichkeiten in's Auge gefasst. So könnte z. B. die Reaction zwischen dem hydrolysirten Antheil des Phenolsalzes und dem Isodiazosalz als solchem sich abspielen. In diesem Fall käme man aber zu einer Gleichung für die Umsetzungsgeschwindigkeit, die derjenigen, welche für die Bildung der Amidoazokörper abgeleitet wurde, analog wäre. Diese bedingt aber die Unabhängigkeit der Umsetzungszeit von der Concentration, was im Widerspruch mit dem Experiment ist. Eigenthümlicherweise erhält man in allen vier Reihen, besonders aber in den ohne Natronüber-

¹⁾ A. Hantzsch und A. Engler, diese Berichte 32, 1710.

schluss ausgeführten, leidliche Constanten, wenn man die Versuche nach der Formel

$$K = \frac{1}{t} \left\{ (2a + b) \ln \frac{a}{a-x} - 2x \right\}$$

berechnet. Diese Formel ist analog derjenigen, welche in der dritten Mittheilung für die Farbstoffbildung im heterogenen System abgeleitet wurde. Sie ist unter der Voraussetzung entwickelt, dass der eine der reagirenden Stoffe sich mit dem hydrolytisch gespaltenen Antheil an der Reaction betheiligte, während der andere mit constanter Concentration, die in obiger Formel in K einbezogen wäre, einwirkt. Einstweilen lässt sich aber nicht einsehen, wie in dem von uns studirten Fall derartige Verhältnisse eintreten könnten.

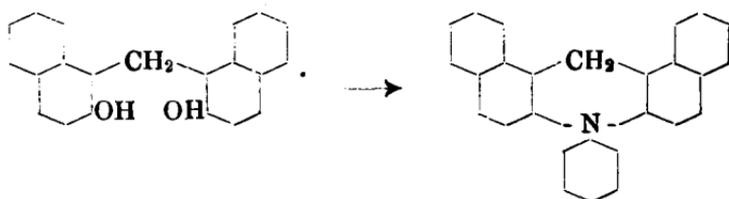
Heidelberg, Universitätslaboratorium.

147. F. Ullmann und E. Naef: Ueber Synthesen in der Naphtacridinreihe. I. 2'-Methyl-1.2-Naphtacridin.

(Eingegangen am 23. März.)

Allgemeiner Theil.

Der Wunsch, die am Acridinstickstoff phenylirten Acridiniumverbindungen darzustellen, bildete die Veranlassung zu den im Folgenden beschriebenen, allgemeinen Synthesen von Naphtacridinderivaten. Von der Voraussetzung ausgehend, dass β, β -Dinaphtol mit Ammoniak unter Bildung von Dinaphtocarbazol in Reaction tritt, mit Anilin dagegen ein am Stickstoff phenylirtes Dinaphtocarbazol bildet¹⁾, ersetzen wir das β, β -Dinaphtol durch β, β -Dioxydinaphtylmethan, welches beim Behandeln mit Anilin in die entsprechende Hydroacridiniumverbindung umgewandelt werden sollte:



Die Einwirkung von salzsaurem Anilin auf Dioxydinaphtylmethan verlief allerdings nicht in der erwarteten Weise, sondern es erfolgte Bildung von Dinaphtoxanthen und Diphenyldiaminodinaphtylmethan²⁾,

¹⁾ Diese Berichte 15, 2173.

²⁾ D. R.-P. 75755.