

586. Heinrich Goldschmidt und Hans Keller: Dynamische Untersuchungen über die Bildung der Azofarbstoffe.

[V. Mittheilung¹⁾.]

(Eingegangen am 1. October 1902; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Meyerhoffer.)

Diese Arbeit ist eine Fortsetzung der Versuche über die Bildungsgeschwindigkeit der Amidoazofarbstoffe. Während sich die früheren Untersuchungen hauptsächlich mit den allgemeinen Gesetzen beschäftigt haben, nach denen die Reaktionsgeschwindigkeit unter verschiedenen Versuchsbedingungen geregelt wird, haben wir nun zu prüfen versucht, welchen Einfluss die chemische Natur der Componenten, Diazoverbindung und tertiäres Amin, auf die Kuppelungsgeschwindigkeit ausübt. Wir haben zunächst Dimethylanilin statt mit *p*- mit *m*-Diazobenzolsulfosäure reagieren lassen.

a) *m*-Diazobenzolsulfosäure und Dimethylanilin.

Das Dimethylanilin wurde in der äquivalenten Menge verdünnter Salzsäure gelöst. Wegen der grossen Unbeständigkeit der *m*-Diazobenzolsulfosäure wurde dieselbe nicht als solche dargestellt, vielmehr wurden durch Vermischen der entsprechenden Mengen von Lösungen von metanilsaurem Natrium, Natriumnitrit und Salzsäure Lösungen von *m*-Diazobenzolsulfosäure in den erforderlichen Concentrationen bereitet, die sofort zum Versuch verwandt wurden. Auch so liess es sich nicht vermeiden, dass während der Versuche etwas Stickstoff verloren ging, sodass die Constanz der erhaltenen Werthe zu wünschen übrig lässt. Im Uebrigen war die Ausführung der Versuche dieselbe, wie sie bei den früheren Untersuchungen zur Anwendung kam. Der Fortschritt der Reaction wurde durch Bestimmung des jeweiligen in der Lösung noch enthaltenen Diazostickstoffs gemessen. Die Berechnung erfolgte nach der früher entwickelten Formel

$$K = \frac{1}{t} \left\{ \frac{x}{a-x} - 2.3 \log \frac{a}{a-x} \right\} \dots (1).$$

a bedeutet die Anfangsconcentrationen der Diazosäure und des salzsauren Dimethylanilins, die bei den Versuchen stets gleich gross gewählt waren. Die Versuchstemperatur war 20°.

¹⁾ Frühere Mittheilungen: H. Goldschmidt und A. Merz, diese Berichte 30, 670 [1897]; H. Goldschmidt und F. Buss, diese Berichte 30, 2075 [1897]; H. Goldschmidt und E. Bürkle, diese Berichte 32, 355 [1899]; H. Goldschmidt und G. Keppeler, diese Berichte 33, 893 [1900].

Tabelle 1.

a = 0.04.

t in Minuten	Procente Diazostickstoff	a - x	K
10	11.41	0.0300	0.0046
17	10.26	0.0270	0.0053
35	8.89	0.0234	0.0050
55	7.78	0.0205	0.0052
80	6.68	0.0176	0.0057
120	5.56	0.0146	0.0061
			Mittel: 0.0053

Tabelle 2.

a = 0.03.

t in Minuten	Procente Diazostickstoff	a - x	K
15	10.73	0.0282	0.0046
20	9.94	0.0261	0.0053
35	8.68	0.0228	0.0055
70	7.02	0.0185	0.0056
145	4.93	0.0130	0.0066
			Mittel: 0.0054

Das Ansteigen der Constanten gegen Schluss der Versuchsreihen ist auf die nicht zu vermeidende Zersetzung der *m*-Diazobenzolsulfosäure zurückzuführen, wie schon oben erwähnt. Die Constante ist ungefähr 0.005. Die Geschwindigkeitsconstante für die Kuppelung von Dimethylanilin und *p*-Diazobenzolsulfosäure wurde bei den in den drei ersten Abhandlungen mitgetheilten Versuchen bei 20° zu 0.0053 gefunden. Daraus geht hervor, dass es für die Kuppelungsgeschwindigkeit von keinem merklichen Einfluss ist, ob die Diazogruppe in der Para- oder in der Meta-Stellung zur Sulfogruppe steht. Etwas Analoges haben schon früher Goldschmidt und Bürkle¹⁾ gefunden. Bei der Untersuchung der Farbstoffbildung aus salzsaurem Diäthylanilin und *m*-, resp. *p*-Nitrodiazobenzolnitrat ergab es sich, dass die Geschwindigkeitsconstante nahezu dieselbe ist, ob die *m*- oder die *p*-Verbindung zur Anwendung kommt. Für die Erstere wurde K bei 20° zu 0.023, für die Letztere zu 0.022 im Mittel bestimmt.

¹⁾ Diese Berichte 32, 369 [1899].

Die folgenden Versuche behandeln die Kuppelung von *p*-Diazobenzolsulfosäure mit verschiedenen tertiären Aminen. Bis dahin war nur die Kuppelungsgeschwindigkeit zwischen dieser Säure und Dimethyl- und Diäthyl-Anilin untersucht worden. Alle Versuche wurden so angestellt, dass äquivalente Mengen des salzsauren Salzes der betreffenden Base und der Diazosäure reagierten. Bei einigen Versuchsreihen war ein Ueberschuss von Salzsäure, deren Concentration durch *b* bezeichnet wird, vorhanden. In diesem Fall erfolgte die Berechnung nach der Gleichung

$$K = \frac{1}{t} \left\{ \frac{a+b}{a} \cdot \frac{x}{a-x} - 2.3 \log \frac{a}{a-x} \right\} \dots (2).$$

War kein Salzsäureüberschuss zugegen, so kam Gleichung (1) zur Anwendung.

b) *p*-Diazobenzolsulfosäure und Dipropylanilin.

Die Darstellung des Dipropylanilins erfolgte, ebenso wie die der übrigen tertiären Basen, nach der von Reinhardt und Städel¹⁾ angegebenen Methode, Erhitzen des bromwasserstoffsäuren Salzes der primären Base mit dem betreffenden Alkohol. Die Erhitzung erfolgte im Einschmelzrohr während 8 Stunden bei 145–150°. Der *n*-Propylalkohol wurde in einem Ueberschuss von ca. 15 pCt. über die berechnete Menge angewandt. Ein Theil desselben fand sich in Propylen verwandelt. Die entstandenen Basen wurden mittels Alkali freigemacht. Zur Entfernung von noch vorhandenem Anilin und von Monopropylanilin wurde anhaltend mit Essigsäureanhydrid gekocht. Die tertiäre Base destillirte bei 238° (uncorr.) Die Ausbeute betrug bei den verschiedenen Darstellungen 35–40 pCt.

Die bei der Kuppelung entstehende Farbstoffsäure, Dipropyl-amidoazobenzolsulfosäure, krystallisirt aus heissem Wasser in mikroskopischen, granatrothen, sechsseitigen Tafeln aus, die ein Molekül Krystallwasser enthalten, das beim Trocknen bei 110° fortgeht.



Die Schwefelbestimmung stimmte auf die Formel $C_{18}H_{23}N_3SO_3$.
Ber. S 8.86. Gef. S 9.09.

Das gelbe Baryumsalz krystallisirt mit einem Molekül Wasser.
 $C_{36}H_{44}N_6S_2O_6Ba$. Ber. H_2O 2.06. Gef. H_2O 2.09.

Die Baryumbestimmung des getrockneten Salzes ergab:
Ber. Ba 15.98. Gef. Ba 15.71.

Die Kuppelungsgeschwindigkeit des Dipropylanilins und der *p*-Diazobenzolsulfosäure wurde bei zwei Temperaturen (θ), 20° und 25°, gemessen.

¹⁾ Diese Berichte 16, 24 [1883].

Tabelle 3.

a = 0.04 b = 0 $\vartheta = 20^\circ$.

t in Minuten	Procente Diazostickstoff	a - x	K
100	8.80	0.0231	0.00182
160	7.54	0.0198	0.00198
250	6.68	0.0176	0.00182
400	5.31	0.0140	0.00204
550	4.69	0.0123	0.00194
Mittel:			0.00192

Tabelle 4.

a = 0.04 b = 0.04 $\vartheta = 20^\circ$.

t in Minuten	Procente Diazostickstoff	a - x	K
175	11.43	0.0300	0.00215
400	9.19	0.0242	0.00202
600	7.85	0.0206	0.00203
1400	5.10	0.0134	0.00205
1900	4.30	0.0113	0.00201
Mittel:			0.00205

Tabelle 5.

a = 0.04 b = 0.08 $\vartheta = 20^\circ$.

t in Minuten	Procente Diazostickstoff	a - x	K
275	11.89	0.0313	0.00216
550	9.90	0.0260	0.00215
1370	7.06	0.0186	0.00197
2000	5.59	0.0147	0.00208
2800	4.62	0.0121	0.00203
3400	3.94	0.0090	0.00213
Mittel:			0.00209

Tabelle 6.

a = 0.04 b = 0 $\vartheta = 25^\circ$.

t in Minuten	Procente Diazostickstoff	a - x	K
60	8.44	0.0222	0.00357
125	6.57	0.0173	0.00382
170	6.00	0.0158	0.00357
230	5.24	0.0138	0.00365
330	4.52	0.0119	0.00350
450	3.74	0.0098	0.00376
Mittel:			0.00365

Tabelle 7.

$$a = 0.04 \quad b = 0.04 \quad \vartheta = 25^\circ.$$

t in Minuten	Procente Diazostickstoff	a - x	K
150	10.54	0.0277	0.00347
300	8.19	0.0215	0.00366
450	6.87	0.0181	0.00364
600	5.81	0.0153	0.00380
1350	3.62	0.0095	0.00368
Mittel:			0.00365

Die Mittelwerthe für die Geschwindigkeitsconstanten sind also:

$$K_{20} = 0.00202 \quad K_{25} = 0.00365.$$

c) *p*-Diazobenzolsulfosäure und Dimethyl-*m*-toluidin.

Die Base wurde nach der Vorschrift von Reinhardt und Staedel aus bromwasserstoffsauerm *m*-Toluidin und Methylalkohol bereitet. Das Reactionsproduct wurde wieder durch Behandlung mit Essigsäureanhydrid gereinigt. Letztere Operation wurde zur Reinigung aller von uns dargestellten tertiären Basen vorgenommen. Der Siedepunkt lag bei 206° (uncorr.). Ausbeute ca. 50 pCt. Das *m*-Toluidin, das wir zur Darstellung dieses Körpers und des weiter unten zu besprechenden Diäthyl-*m*-toluidins benutzten, wurde uns von der chemischen Fabrik Griesheim gütigst zur Verfügung gestellt, wofür wir auch an dieser Stelle unseren Dank aussprechen. Der aus Dimethyl-*m*-Toluidin und *p*-Diazobenzolsulfosäure entstehende Farbstoff ist bereits von Samelson beschrieben worden ¹⁾.

Tabelle 8.

$$a = 0.04 \quad b = 0 \quad \vartheta = 20^\circ.$$

t in Minuten	Procente Diazostickstoff	a - x	K
10	6.00	0.0158	0.0607
20	4.52	0.0119	0.0577
30	3.53	0.0093	0.0617
50	2.62	0.0069	0.0609
Mittel:			0.0603

¹⁾ Diese Berichte 33, 3480 [1900].

Tabelle 9.

a = 0.04 b = 0.04 $\vartheta = 20^\circ$.

t in Minuten	Procente Diazostickstoff	a - x	K
6	11.56	0.0304	0.0598
10	10.19	0.0268	0.0586
20	7.64	0.0201	0.0648
35	5.81	0.0153	0.0651
70	4.01	0.0105	0.0609

Mittel: 0.0618

Tabelle 10.

a = 0.04 b = 0.12 $\vartheta = 20^\circ$.

t in Minuten	Procente Diazostickstoff	a - x	K
10	12.75	0.0335	0.0598
25	10.02	0.0263	0.0665
50	7.61	0.0200	0.0662
70	6.85	0.0180	0.0584
180	3.89	0.0102	0.0572

Mittel: 0.0616

Tabelle 11.

a = 0.05 b = 0.10 $\vartheta = 20^\circ$.

t in Minuten	Procente Diazostickstoff	a - x	K
5	13.38	0.0440	0.0568
10	11.79	0.0387	0.0618
20	9.86	0.0324	0.0599
45	7.14	0.0235	0.0585
80	5.30	0.0174	0.0570
150	3.42	0.0112	0.0588

Mittel: 0.0588

Tabelle 12.

a = 0.04 b = 0.04 $\vartheta = 25^\circ$.

t in Minuten	Procente Diazostickstoff	a - x	K
5	11.22	0.0295	0.0817
10	9.08	0.0239	0.0837
15	7.93	0.0208	0.0792
25	6.34	0.0167	0.0771
40	4.80	0.0126	0.0797
60	3.75	0.0099	0.0786

Mittel: 0.0800

Tabelle 13.

$$a = 0.04 \quad b = 0.12 \quad \vartheta = 25^\circ.$$

t in Minuten	Procente Diazostickstoff	a - x	K
15	10.90	0.0287	0.0835
35	8.11	0.0213	0.0822
50	7.08	0.0186	0.0767
70	5.92	0.0156	0.0764
100	4.68	0.0123	0.0783
Mittel:			0.0794

Die Mittelwerthe sind:

$$K_{20} = 0.0606 \quad K_{25} = 0.0797.$$

d) *p*-Diazobenzolsulfosäure und Diäthyl-*m*-toluidin.

Die Darstellung der Base erfolgte in analoger Weise wie die Methylverbindung. Siedepunkt 228° (uncorr.). Ausbeute ca. 47 pCt.

Tabelle 14.

$$a = 0.04 \quad b = 0 \quad \vartheta = 20^\circ.$$

t in Minuten	Procente Diazostickstoff	a - x	K
10	10.75	0.0283	0.00687
20	9.33	0.0247	0.00696
35	8.19	0.0215	0.00684
65	6.63	0.0174	0.00716
90	5.81	0.0153	0.00731
Mittel:			0.00703

Tabelle 15.

$$a = 0.04 \quad b = 0.04 \quad \vartheta = 20^\circ.$$

t in Minuten	Procente Diazostickstoff	a - x	K
30	12.83	0.0337	0.00673
60	10.99	0.0289	0.00740
90	9.77	0.0257	0.00743
140	8.62	0.0213	0.00688
175	7.78	0.0205	0.00710
Mittel:			0.00712

Tabelle 16.

$$a = 0.05 \quad b = 0 \quad \vartheta = 20^\circ.$$

t in Minuten	Procente Diazostickstoff	a - x	K
10	10.83	0.0356	0.00654
20	9.29	0.0306	0.00729
35	8.07	0.0265	0.00721
55	6.94	0.0228	0.00743
90	5.87	0.0193	0.00712
			Mittel: 0.00712

Tabelle 17.

$$a = 0.04 \quad b = 0 \quad \vartheta = 25^\circ.$$

t in Minuten	Procente Diazostickstoff	a - x	K
5	11.20	0.0295	0.0105
10	9.98	0.0262	0.0104
20	8.66	0.0228	0.0097
35	7.18	0.0189	0.0105
60	6.05	0.0159	0.0100
90	5.18	0.0136	0.0096
			Mittel: 0.0101

Tabelle 18.

$$a = 0.04 \quad b = 0.04 \quad \vartheta = 25^\circ.$$

t in Minuten	Procente Diazostickstoff	a - x	K
15	12.99	0.0341	(0.0126)
30	11.73	0.0308	0.0112
60	9.84	0.0259	0.0109
100	8.18	0.0215	0.0110
150	7.08	0.0186	0.0102
200	6.13	0.0161	0.0103
			Mittel: 0.0107

Tabelle 19.

$$a = 0.05 \quad b = 0 \quad \vartheta = 25^\circ.$$

t in Minuten	Procente Diazostickstoff	a - x	K
5	11.10	0.0365	0.0112
10	9.99	0.0309	0.0103
20	8.54	0.0281	0.0103
35	7.32	0.0241	0.0099
65	5.71	0.0188	0.0106
100	4.89	0.0161	0.0098
			Mittel: 0.0104

Die Mittelwerthe sind:

$$K_{20} = 0.00709, K_{25} = 0.0104.$$

Es wurden auch Versuche über die Einwirkung von *p*-Diazobenzolsulfosäure auf Dimethyl-*o*-toluidin und Dimethyl-*p*-toluidin angestellt, doch liess sich eine Farbstoffbildung nicht erzielen. Hingegen zeigte es sich, dass beim Zusammenbringen der Lösungen der salzsauren Salze dieser Basen mit einer Lösung der Diazosäure aus Letzterer eine continuirliche, langsame Stickstoffentwicklung erfolgte.

Bei Anwesenheit der *p*-Verbindung geht diese Zersetzung schneller vor sich als mit der *o*-Verbindung. Diese Erscheinung soll noch eingehender untersucht werden.

e) *p*-Diazobenzolsulfosäure und Dimethyl-*m*-chloranilin.

Das Dimethyl-*m*-chloranilin wurde ebenso wie das nachher zu besprechende Diäthyl-*m*-chloranilin aus bromwasserstoffsäurem *m*-Chloranilin bereitet. Das *m*-Chloranilin war uns von der Direction der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik überlassen worden, wofür wir bestens danken.

Die tertiäre Base besass den Sdp. 232° (uncorr.). Wir erhielten sie in einer Ausbeute von ca. 45 pCt.

Der bei der Einwirkung der Diazobenzolsulfosäure entstehende Farbstoff, $(\text{CH}_3)_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_3\text{Cl} \cdot \text{N}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{SO}_3\text{H}$, krystallisirt aus heissem Wasser in kleinen, rubinrothen Nadeln, die wasserfrei sind. Er zersetzt sich in der Hitze, ohne zu schmelzen. Die Analysen stimmten auf obige Formel.

Ber. S 9.42, Cl 10.46.

Gef. » 9.39, » 10.22.

Das ziemlich schwer lösliche Baryumsalz krystallisirt in gelben Tafeln. Es enthält 3 Mol. Krystallwasser (H_2O gef. 6.33 pCt., ber. 6.22 pCt.). Die Baryumbestimmung im entwässerten Salz ergab:

Ber. Ba 16.83. Gef. Ba 16.65.

Bei den Geschwindigkeitsmessungen erwies es sich als nothwendig, stets mit einem Salzsäureüberschuss zu arbeiten. Das Dimethyl-*m*-chloranilin ist nämlich eine sehr schwache Base, sodass es sich in der äquivalenten Menge verdünnter Salzsäure nicht vollständig auflöst.

Tabelle 20.

$$a = 0.04 \quad b = 0.04 \quad \vartheta = 25^\circ.$$

t in Minuten	Procente Diazostickstoff	a - x	K
40	10.60	0.0279	(0.0128)
110	8.11	0.0213	0.0102
200	6.24	0.0164	0.0099
300	5.08	0.0134	0.0097
400	4.24	0.0111	0.0098
500	3.79	0.0100	0.0098
Mittel:			0.0098

Tabelle 21.

a = 0.04 b = 0.08 $\vartheta = 25^\circ$.

t in Minuten	Procente Diazostickstoff	a - x	K
60	11.41	0.0300	(0.0119)
120	9.85	0.0259	0.0100
200	8.11	0.0213	0.0100
300	6.68	0.0176	0.0100
450	5.46	0.0144	0.0096
600	4.52	0.0119	0.0098
Mittel:			0.0099

Der Mittelwerth aus beiden Reihen ist

$$K_{25} = 0.0099.$$

f) *p*-Diazobenzolsulfosäure und Diäthyl-*m*-chloranilin.

Die Base wurde aus bromwasserstoffsäurem *m*-Chloranilin und Alkohol bereitet. Ausbeute 55 pCt. Sdp. 251.5° (uncorr.).

Der Farbstoff, die Säure (C₂H₅)₂N.C₆H₃Cl.N₂.C₆H₄.SO₃H, krystallisirte aus heissem Wasser in rubinrothen Nadeln, die zwei Moleküle Krystallwasser enthielten. Durch Trocknen bei 110° liess sich die Substanz wasserfrei erhalten.

Ber. H₂O 8.92, S 8.71, Cl 9.66.

Gef. » 8.93, » 8.50, » 9.60.

Die Alkalisalze sind leicht löslich, das Baryumsalz ist schwerer löslich. Es krystallisirt aus heissem Wasser in langen, gelben Nadeln, die 1½ Mol. Krystallwasser enthalten.

Ber. H₂O 3.01, Ba 15.74.

Gef. » 3.03, » 15.73.

Diäthyl-*m*-chloranilin braucht, ebenso wie die Methylbase, etwas mehr als die äquivalente Menge verdünnter Salzsäure zur vollständigen Auflösung.

Tabelle 22.

a = 0.04 b = 0.04 $\vartheta = 20^\circ$.

t in Minuten	Procente Diazostickstoff	a - x	K
90	13.57	0.0357	0.00143
285	11.27	0.0296	0.00141
600	8.66	0.0228	0.00159
1400	6.05	0.0159	0.00151
2000	5.05	0.0133	0.00146
Mittel:			0.00148

Tabelle 23.

$$a = 0.04 \quad b = 0.08 \quad \vartheta = 20^\circ.$$

t in Minuten	Procente Diazostickstoff	a - x	K
350	12.15	0.0319	0.00152
550	11.31	0.0297	0.00135
1400	8.25	0.0217	0.00137
2000	6.64	0.0175	0.00152
2800	5.52	0.0145	0.00152
3500	4.92	0.0129	0.00147
Mittel:			0.00146

Tabelle 24.

$$a = 0.04 \quad b = 0.04 \quad \vartheta = 25^\circ.$$

t in Minuten	Procente Diazostickstoff	a - x	K
100	12.44	0.0327	(0.00245)
250	10.65	0.0281	0.00201
400	8.89	0.0234	0.00222
600	7.48	0.0197	0.00227
1400	5.02	0.0132	0.00211
2000	4.04	0.0106	0.00210
Mittel:			0.00214

Tabelle 25.

$$a = 0.04 \quad b = 0.08 \quad \vartheta = 25^\circ.$$

t in Minuten	Procente Diazostickstoff	a - x	K
100	13.60	0.0357	(0.00245)
250	12.17	0.0320	0.00211
400	10.96	0.0288	0.00210
600	9.60	0.0252	0.00216
1400	6.83	0.0180	0.00221
2000	5.46	0.0144	0.00217
Mittel:			0.00215

Die Mittelwerthe sind:

$$K_{20} = 0.00147 \quad K_{25} = 0.00215.$$

Discussion der Resultate.

In der folgenden Tabelle sind die Geschwindigkeitsconstanten bei 20° und 25° für die Kuppelung der untersuchten tertiären Amine mit *p*-Diazobenzolsulfosäure zusammengestellt. Ausser den in dieser Mit-

theilung angeführten Constanten sind darin auch die früher bestimmten Werthe für die Kuppelung mit Dimethylanilin und Diäthylanilin enthalten.

Tertiäres Amin	K_{20}	K_{25}	$\frac{K_{25}}{K_{20}}$
Dimethylanilin	0.0053	0.0086	1.62
Diäthylanilin	0.00096	0.00145	1.51
Dipropylanilin	0.00202	0.00365	1.81
Dimethyl- <i>m</i> -toluidin	0.0606	0.0797	1.31
Diäthyl- <i>m</i> -toluidin	0.00709	0.0104	1.47
Dimethyl- <i>m</i> -chloranilin	—	0.0099	—
Diäthyl- <i>m</i> -chloranilin	0.00147	0.00215	1.47

Diese Zahlen bieten manches Auffällige. Betrachtet man die K -Werthe für die drei ersten Basen, die Dimethyl-, Diäthyl- und Dipropyl-Substitutionsproducte des Anilins, so sieht man, dass der Ersatz von Methyl durch Aethyl eine bedeutende Verlangsamung der Farbstoffbildung bewirkt, während die Einführung von Propyl an Stelle des Aethyls mit einer Beschleunigung verknüpft ist. Vergleicht man die analogen Substitutionsproducte von Anilin, *m*-Toluidin und *m*-Chloranilin mit einander, so ergibt es sich, dass die Ersteren die geringsten Reaktionsgeschwindigkeiten aufweisen, während die *m*-Toluidinderivate ganz auffallend schnell kuppeln. Die Constanten sind ca. 10 Mal so gross wie die der Anilinverbindungen. Das Verhältniss der Geschwindigkeitsconstanten der Methyl- und der Aethyl-Verbindungen der verschiedenen Anilinbasen ist kein constantes. Während der Quotient $K_{\text{Methyl}} : K_{\text{Aethyl}}$ bei den *m*-Toluidinverbindungen bei 20° 8.5, bei 25° 7.6 beträgt, ist er bei den übrigen Basen kleiner; am kleinsten ist er bei den Chloranilinderivaten, nämlich 4.6. Auch der Temperaturcoefficient der Geschwindigkeit variirt ziemlich stark, wie aus den Werthen $K_{25} : K_{20}$ in obiger Tabelle ersichtlich ist.

Die Constanten K , von denen bisher die Rede war, gestatten die Reaktionsgeschwindigkeit der Farbstoffbildung für die einzelnen Kuppelungssysteme bei 20° und 25° vor auszuberechnen, wenn die tertiäre Base an eine starke Säure gebunden ist, und wenn nur das Verhältniss der Concentrationen der Base und der Säure bekannt ist. Auch beim Arbeiten mit schwachen Säuren reichen die gegebenen Daten vollständig aus zur Berechnung des Reaktionsverlaufs, wenn die Affinitätsgrösse der Säure gegeben ist. Wie aber namentlich in den beiden ersten Abhandlungen über Farbstoffbildung auseinandergesetzt ist, bedeutet K nicht die wahre Geschwindigkeitsconstante, sondern das Product der wahren Geschwindigkeitsconstante k mit der hydrolytischen Constante der betreffenden Base x . Also $K = k \cdot x$.

k ist die Anzahl Grammoleküle Farbstoff, die sich bei der betreffenden Temperatur in einer Minute in einer (natürlich nur ge-

dachten) an freier Base und *p*-Diazobenzolsulfosäure 1-normalen Lösung, deren Concentration während dieser Zeit constant gehalten wird, bilden können. Will man aus den oben mitgetheilten Versuchen *k* finden, so ist dazu die Kenntniss von κ , der hydrolytischen Constante, nöthig. Dabei ist zu berücksichtigen, dass κ eine von der Temperatur abhängige Grösse ist. Die hydrolytische Constante ist nämlich das mit 55.5 multiplicirte Verhältniss der Affinitätsconstante des Wassers K_W und der betreffenden Base K_B , also $\kappa = \frac{55.5 K_W}{K_B}$. 55.5 K_W ist bei 25° gleich 1.3×10^{-14} .

Da K_W und K_B im Allgemeinen mit der Temperatur in ungleicher Weise zunehmen (K_W schneller als K_B), so ist κ bei verschiedener Temperatur verschieden.

Die hydrolytische Constante κ für Dimethylanilin ist bei 25° 0.0000067, welche Zahl von Bredig bestimmt ist (s. die erste Mittheilung über Farbstoffbildung, diese Berichte 30, 673 [1897]). Aus diesem Werth und K_{25} aus der obigen Tabelle findet man

$$k_{25} = \frac{K_{25}}{\kappa_{25}} = \frac{0.0086}{0.0000067} = 1280.$$

Um k_{20} zu finden, muss man κ_{20} kennen, worüber keine directen Angaben vorliegen.

Man kann indessen κ_{20} aus κ_{25} berechnen, wenn die Neutralisationswärme der in Wasser gelösten Base bekannt ist. Die Neutralisationswärme des nicht gelösten Dimethylanilins hat Vignon¹⁾ bestimmt. Er fand für Salzsäure 6800 Cal. Da dieser Werth dem beim Anilin unter gleichen Umständen beobachteten nahe liegt und die Lösungswärme des Anilins klein ist, so dürfte die Neutralisationswärme des gelösten Dimethylanilins nahebei 7000 Cal. betragen. Wird mit dieser Zahl (*z*) und dem für 25° bestimmten κ (0.0000067) κ_{20} mit Hülfe der bekannten Gleichung

$$\frac{d \ln \kappa}{dT} = \frac{z}{2T^2}$$

berechnet, so findet man die hydrolytische Constante des salzsauren Dimethylanilins bei 20° zu 0.0000055. Da $K_{20} = k_{20} \cdot \kappa_{20}$ zu 0.0053 bestimmt wurde, so ergibt sich k_{20} , die wahre Geschwindigkeitsconstante für die Farbstoffbildung aus salzsaurem Dimethylanilin und *p*-Diazobenzolsulfosäure bei 20°, zu 964. Man sieht aus diesen Zahlen, dass die wahren Geschwindigkeitsconstanten der Farbstoffbildung ganz enorm gross sind. Ferner ergibt es sich, dass die mit der Temperatur wachsende Hydrolyse der salzsauren Salze auf die Steigerung

¹⁾ Bull. de la soc. chim. 50, 156.

der Reaktionsgeschwindigkeit mit wachsender Temperatur von grossem Einfluss ist. Während das Verhältnis $\frac{k_{25}}{k_{20}} = 1.62$ gefunden wurde, ist das Verhältniss $\frac{k_{25}}{k_{20}} = \frac{1280}{964} = 1.33$.

Was das Diäthylanilin anbelangt, so ist über die Affinitätsgrösse desselben unseres Wissens keine Angabe veröffentlicht. Hr. Prof. G. Bredig hatte die grosse Freundlichkeit, uns die Ergebnisse einiger Versuche mitzutheilen, die er vor Jahren über die Hydrolyse des salzsauren Salzes nach der von ihm ausgearbeiteten Methode¹⁾ angestellt hatte. Daraus ging mit Sicherheit hervor, dass die Hydrolyse des salzsauren Diäthylanilins viel kleiner ist als die des Dimethylanilinsalzes. κ_{25} ist daher für Diäthylanilin beträchtlich kleiner als 0.0000067. Die wahre Geschwindigkeitsconstante für die Bildung von Aethylorange ist daher, trotzdem dass der K-Werth für diesen Farbstoff viel kleiner ist als der für Methylorange, kaum niedriger, als die wahre Geschwindigkeitsconstante für letzteren Farbstoff. Es ist sogar nicht unmöglich, dass k für die Aethylverbindung grösser ist als für die Methylverbindung.

Für die übrigen Basen lagen keine Bestimmungen der Affinitätsgrösse resp. von κ vor. Wir versuchten daher, Affinitätsbestimmungen auszuführen, und wandten zunächst die von Richard Löwenherz²⁾ beschriebene Methode an. Wir bestimmten die Löslichkeitserhöhung, welche Zimmtsäure durch die Anwesenheit der betreffenden Base in bekannter Concentration erfährt. Indessen waren wir nur beim Arbeiten mit Dimethyl-*m*-toluidin im Stande, zu übereinstimmenden Resultaten zu gelangen. Die Versuchsergebnisse waren die folgenden:

Löslichkeit der Zimmtsäure in reinem Wasser bei 25° (ausgedrückt in Normalitäten) 0.00331³⁾.

Löslichkeit bei Anwesenheit von 0.01-*n*-Dimethyl-*m*-toluidin 0.01054.

Löslichkeit bei Anwesenheit von 0.005-*n*-Dimethyl-*m*-toluidin 0.00718.

Die Affinitätsgrösse des Dimethyl-*m*-toluidins bei 25° berechnet sich aus dem ersten Versuch zu 2.4×10^{-9} , aus dem zweiten zu $.3 \times 10^{-9}$ ⁴⁾. κ_{25} ist 0.0000057, also beinahe derselbe Werth, wie für Dimethylanilin. Die beiden Basen sind demnach nahezu gleich stark, wie ja auch die Affinitätsgrössen von Anilin und *m*-Toluidin einander

1) Zeitschr. für physikal. Chem. 13, 317.

2) Zeitschr. für physikal. Chem. 25, 385.

3) Nach Löwenherz.

4) Hinsichtlich der Berechnung sei auf die oben citirte Arbeit von Löwenherz verwiesen.

sehr nahe liegen. Aus K_{25} berechnet sich mit Hilfe des oben mitgetheilten Werthes der hydrolytischen Constante für 25°

$$k_{25} = \frac{0.0797}{0.0000057} = 14000.$$

Demnach ist auch die wahre Geschwindigkeitsconstante des Dimethyl-*m*-toluidins mehr als zehnmal so gross wie die des Dimethylanilins. Die Einführung einer Methylgruppe in die *m*-Stellung bewirkt also hier eine bedeutende Vermehrung der Kuppelungsgeschwindigkeit, während Eintritt von Methyl in die *o*- oder *p*-Stellung die Kuppelungsfähigkeit aufhebt. Vergleicht man die bei der Kuppelung dieser tertiären Basen erhaltenen Resultate mit den Ergebnissen, die bei den Versuchen über die Bildung von Oxyazokörpern aus den entsprechenden Phenolen gefunden wurden (I. Mittheilung, S. 687), so stellt sich Folgendes heraus: Die *K*-Werthe für Phenol und *m*-Kresol (bei 0°) sind 0.0008 und 0.01. Sie stehen also ungefähr im selben Verhältniss zu einander wie die entsprechenden Grössen für Dimethylanilin und Dimethyl-*m*-toluidin. Die Analogie hört aber sofort auf, sobald man zu den *o*- und *p*-Verbindungen übergeht. Während Dimethyl-*o*-toluidin und Dimethyl-*p*-toluidin nicht im Stande sind, mit *p*-Diazobenzolsulfosäure Farbstoffe zu bilden, ist die Kuppelungsgeschwindigkeit für *o*-Kresol ebenso gross wie für *m*-Kresol ($K=0.01$), und wenn auch die Kuppelungsgeschwindigkeit des *p*-Kresols nicht gemessen ist, so ist doch bekannt, dass dasselbe leicht Oxyazokörper zu liefern im Stande ist.

Die Versuche zur Bestimmung der Affinitätsgrösse von Diäthyl-*m*-toluidin, die mit den Basenconcentrationen 0.02, 0.01, 0.005, 0.0025 ausgeführt wurden, führten nicht zu übereinstimmenden Resultaten. Immerbin zeigte es sich, dass die Löslichkeitserhöhungen beträchtlich grösser waren als bei den analogen Versuchen mit der Methylbase. Also ist die Affinitätsgrösse der Aethylverbindung, wie bei den Anilinderivaten, grösser als die der Methylverbindung und die hydrolytische Constante kleiner. Hinsichtlich der wahren Kuppelungsgeschwindigkeit der Base lässt sich der Schluss ziehen, dass sie derjenigen der Methylverbindung ziemlich nahe liegen dürfte.

Dipropylanilin und die vom *m*-Chloranilin sich ableitenden Basen gaben nach der Methode von Löwenherz keine brauchbaren Resultate, da ihre Wasserlöslichkeit zu gering ist. Wir haben daher versucht, die hydrolytische Constante der gechlorten Basen durch Messung der Geschwindigkeit, mit der die Lösung der Basen in Salzsäure Methylformiat verseift, zu bestimmen. Hier ist nun wieder die Schwierigkeit vorhanden, dass diese Basen eine grössere als die äquivalente Menge Salzsäure zur Lösung benöthigen. Dadurch wird einerseits die Hydrolyse zurückgedrängt, andererseits tritt die Wir-

kung der durch Hydrolyse in Freiheit gesetzten Säure gegenüber dem Säureüberschuss sehr zurück. Immerhin liess sich aus unseren Verseifungsversuchen ersehen, dass die hydrolytische Constante des salzsauren Dimethyl-*m*-chloranilins bei 25° der Grössenordnung 10^{-4} angehört (κ_{25} für Dimethylanilin 10^{-6}). Dimethyl-*m*-chloranilin ist also eine viel schwächere Base als Dimethylanilin, wie ja auch *m*-Chloranilin eine viel kleinere Affinitätsgrösse besitzt als Anilin (nach Messungen von Dr. M. Mündler 4.8×10^{-11} gegen 5.3×10^{-10} für Anilin). Die wahre Geschwindigkeitsconstante der Farbstoffbildung aus Dimethyl-*m*-chloranilin und *p*-Diazobenzosulfosäure bei 25° liegt demnach wahrscheinlich zwischen 100 und 10. Sie ist also ganz bedeutend niedriger, als die für Dimethylanilin unter denselben Umständen (1280), während doch die Constante K für die gechlorte Base grösser ist als für Dimethylanilin (0.0099 gegen 0.0086). Die Substitution von Wasserstoff durch Chlor erniedrigt also die Reaktionsgeschwindigkeit, dadurch aber, dass die Hydrolyse stärker ist und eine grössere Menge freier Base in dem Reaktionsgemisch vorkommt, wird die Geschwindigkeit wieder so weit erhöht, dass der verlangsamende Einfluss der Substitution überwunden wird.

Diese Arbeit wurde im Wintersemester 1900/01 im Heidelberger Universitätslaboratorium begonnen und im darauffolgenden Sommersemester im Universitätslaboratorium zu Christiania zu Ende geführt.

587. R. Stoermer und R. Wehln: Ueber die Condensation von Phenoxyaceton mit Benzaldehyd.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Rostock.]

(Eingegangen am 15. October 1902.)

Die Condensation von Benzaldehyd mit unsymmetrisch gebauten Methylenketonen, $R \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot R_1$, kann naturgemäss nach zwei Richtungen verlaufen. Wir wählten zu diesen Versuchen das nach dem Einen¹⁾ von uns leicht zugängliche Phenoxyaceton oder Phenacetol, um wenigstens nach einer gewissen Richtung hin zu entscheiden, ob das substituirte Methyl dem nicht substituirten vorgezogen würde oder umgekehrt. Wir durften erwarten:

- I. $C_6H_5O \cdot C(:CH \cdot C_6H_5) \cdot CO \cdot CH_3$
 oder II. $C_6H_5O \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH : CH \cdot C_6H_5$.

Versuche in ähnlicher Richtung waren bereits von Goldschmiedt und Knöpfer²⁾ am Phenylaceton angestellt worden und wurden,

¹⁾ Ann. d. Chem. 312, 273.

²⁾ Monatshefte für Chemie 18, 437 [1897], desgl. 19, 406 [1898].