

lieren, deshalb kann er bloss aus niedrig siedenden Lösungsmitteln krystallisiert werden. Es scheint dies eine allgemeine Reaction derartiger Aether zu sein; dieser Gegenstand soll verfolgt werden.

Die Menge des sich entwickelnden Alkohols haben wir bestimmt.

0.2219 g Sbst.: Gewichtsverlust 0.0289 g. — 0.1907 g Sbst.: Gewichtsverlust 0.0245 g.

$C_{15}H_{14}SO$. Ber. CH_3OH 13.22. Gef. CH_3OH 13.02, 12.85.

Das 9-Methylenthioanthen, $C_{14}H_{10}S$, ist ein gelbes, leicht durch Luft zu Thioxanthon sich oxydirendes Oel, das schwer rein zu erhalten ist. Es wird unter -17° theilweise fest und ein Theil schmilzt erst wieder bei 45° . Mineralsäuren erzeugen Lösungen der rothen Methylthioanthyliumsalze.

9-Methylthioanthen, $C_{14}H_{12}S$.

Die Reduction des Methylenkörpers mit Jodwasserstoffsäure gelingt nicht; denn die Halogene oxydiren nicht nur diesen Körper wieder zu Thioanthyliumsalzen, sondern Letztere sogar zu Thioxanthon, das in reichlicher Menge als Endproduct der Reaction auftritt. Setzt man Phosphor zu und hält die Temperatur unterhalb 45° , so erhält man neben einer Menge unlöslicher Polyjodide ein farbloses, bei 74° schmelzendes Reductionsproduct. Mit concentrirter Schwefelsäure färbt es sich nicht in der Kälte, aber bereits bei 45° . In Gegenwart von Halogen oxydirt es verdünnte Salpetersäure zuerst zum Thioniumsalz und dann zu Thioxanthon. Auch an der Luft oxydirt es sich allmählich und löst sich nun in Säuren mit der Thioniumsalzfärbung.

438. John Cannell Cain: Zur Zersetzungsgeschwindigkeit der Diazoniumsalze.

(Eingegangen am 29. Juni 1905.)

In einer kürzlich erschienenen Abhandlung »Zur Zersetzungsgeschwindigkeit des *p*-Nitrobenzoldiazoniumchlorids«¹⁾ spricht Hr. C. Schwalbe die Vermuthung aus, dass die von Frank Nicoll und mir²⁾ veröffentlichten Untersuchungen über die Zersetzungsgeschwindigkeit von Diazoverbindungen mit absolut reinen Basen angestellt worden, und deshalb unsere Schlussfolgerungen für technische Diazolösungen nicht zutreffend seien. Hr. Schwalbe macht ferner darauf aufmerksam, dass für die Technik Versuche über die Beständigkeit von Diazosalzen in Gegenwart von Essigsäure von grossem Interesse wären.

Ich möchte dazu bemerken, dass unsere Versuche — entgegen der Vermuthung des Hrn. Schwalbe — mit technischem Material an-

¹⁾ Diese Berichte 38, 2196 [1905].

²⁾ Journ. Chem. Soc. 81, 1412 [1902].

gestellt worden waren; das *p*-Nitroanilin war das von der Clayton Aniline Co. in Manchester hergestellte Product. In unserer Abhandlung heisst es auch ausdrücklich: »Alle unsere Lösungen wurden wie im Grossen hergestellt.«

In vorliegender Abhandlung sollen nun Versuche beschrieben werden, welche ich seit der ersten Mittheilung angestellt, aber noch nicht veröffentlicht habe, und welche sich auf die Zersetzung von Benzoldiazoniumchlorid in essigsaurer Lösung, sowie auf die Zersetzung der Diazoniumsalze von anderen Säuren beziehen.

Die Versuche im Jahre 1902 waren mit technischen Basen und technischem Nitrit angestellt, und die Diazotirung, wie im Grossen, bis zur deutlichen Reaction auf Jodkaliumstärkepapier ausgeführt worden. Wir arbeiteten also, wie Hr. Schwalbe erwähnt, mit einem sehr geringen Ueberschuss an freier salpetriger Säure.

Die Menge der Salzsäure betrug, wie Hr. Schwalbe aus unserer Abhandlung hätte ersehen können, nur bei den drei Nitroanilinen $4\frac{1}{2}$ Mol., in allen andern Fällen aber, genau wie im Grossen, 3 Mol. Viele technische Vorschriften empfehlen für die Diazotirung des *p*-Nitroanilins sogar noch mehr als $4\frac{1}{2}$ Mol. (vergl. Schultz, Chemie des Steinkohlentheers, 3. Aufl., Bd. I, S. 126). Natürlich kann man auch in diesem Falle mit 3 Mol. auskommen.

Es besteht natürlich eine beträchtliche Verschiedenheit zwischen der so erhaltenen Diazolösung und der von Hantzsch¹⁾ durch Auflösen von chemisch reinem, trockenem Diazoniumsalz in Wasser bereiteten Lösung. Trotz der Anwesenheit von freier salpetriger Säure, von einem Mol. Natriumchlorid (vom Nitrit herrührend) und von überschüssiger Salzsäure bei unseren Versuchen stimmen aber unsere Resultate mit denjenigen von Hantzsch überall, wo bei den gleichen Temperaturen gearbeitet wurde, ausgezeichnet überein: Einen besonderen Einfluss der freien salpetrigen Säure konnten wir durchaus nicht beobachten. Die Concentration unserer Lösungen war nicht so gross, wie in der Technik üblich; indessen haben unsere eigenen Versuche und diejenigen von Hantzsch gezeigt, dass die Concentration der Lösung keinen Einfluss auf den Reactionsverlauf hat.

Bevor ich die neuen Versuche beschreibe, will ich noch betonen, dass die von Hrn. Schwalbe angewandte Methode der Titration durch Kuppelung mit β -Naphtol sehr ungenau ist. Nicoll und ich erprobten die Methode, verliessen sie aber nach sorgfältigen Vorversuchen als unzuverlässig, obwohl der Eine von uns in dieser Methode durch Ausübung in der Technik eine mehrjährige Erfahrung besitzt. Die

¹⁾ Diese Berichte 33, 2525 [1900].

Ungenauigkeit erkennt man auch, wenn man die von Hirsch¹⁾ angegebenen Zahlen nach der Formel $C = \frac{1}{t} \log \frac{A}{A-x}$ berechnet. Die aus seinen Zahlen erhältlichen Werthe für C weichen sehr stark von einander ab, während es doch bekannt ist, dass die Reaction nach jener Gleichung verläuft.

Wir waren deshalb genöthigt, für unsere Versuche die auch von Hantzsch als die einzig genaue gewählte Methode der Messung des entwickelten Stickstoffs anzuwenden; die Einzelheiten der Ausführung sind in der Abhandlung von Nicoll und mir beschrieben.

Zersetzungsgeschwindigkeit von Benzoldiazoniumchlorid in Gegenwart von Natriumacetat.

Die Lösung von Benzoldiazoniumchlorid wurde nach den Angaben der früheren Mittheilung (loc. cit) bereitet. Ein blinder Versuch ergab genau denselben Werth für C, berechnet nach der obigen Gleichung, wie früher. Bei dem folgenden Versuche wurde dann Natriumacetat (bei gleichbleibender Concentration) hinzugefügt, bis keine freie Mineralsäure mehr vorhanden war. Bei Beginn des Versuches befand sich daher das Benzoldiazoniumchlorid in mineralsäurefreier Lösung. Da aber während der Zersetzung ein Mol. Salzsäure frei wird, so wird die Lösung allmählich mineralsauer. Die folgenden Zahlen wurden erhalten.

Temperatur 50°.
A = 58.64 cem (10⁰ und 756 mm).

t	x	C
7	21.8	0.0288
8	24.4	0.0292
9	26.8	0.0295
10	28.9	0.0295
12	32.6	0.0294
14	35.8	0.0292
16	38.7	0.0293
19	42.1	0.0289
Mittel . .		0.0292

Der bei dem blinden Versuch und auch bei den früheren Versuchen erhaltene Werth war 0.0298; die Zersetzungsgeschwindigkeit des Benzoldiazoniumchlorids in Gegenwart von Essigsäure (bei Beginn) bleibt also unverändert. Da nach der Behandlung der Flüssigkeit mit Natriumacetat während des Verlaufs der Reaction freie Salzsäure wieder auftritt, so kann kein Benzoldiazoniumacetat anwesend sein; d. h. das

¹⁾ Diese Berichte 24, 324 [1891].

Chlorid bleibt in Gegenwart von Natriumacetat unverändert. Es ist daher auch nicht zu erwarten, dass die durch Zusatz von Natriumacetat von Mineralsäure befreite Diazolösung einen anderen Zersetzungscoefficienten haben sollte als den bei den früheren Versuchen ermittelten.

Bei einem zweiten Versuche wurde ein Ueberschuss von Natriumacetat zur Diazolösung gegeben, so dass auch während der Zersetzung keine freie Mineralsäure auftreten konnte. In diesem Falle erfolgt jedoch Kuppelung des gebildeten Phenols mit einem Theile des Diazoniumchlorids zum Azofarbstoff; es wird daher nicht der gesammte Stickstoff als Gas entwickelt, und die Methode versagt in diesem speciellen Falle. Die erhaltenen Zahlen zeigen indessen, dass sehr wahrscheinlich die Zersetzungsgeschwindigkeit nicht grösser als bei dem vorigen Versuche war.

Temperatur 50°.
A = 58.7 ccm (8° und 749 mm).

t	x	C
8	21.0	0.0240
10	23.8	0.0226
12	26.6	0.0218
14	28.3	0.0204
16	30.0	0.0194
19	31.5	0.0176

Die niedrigeren und allmählich abfallenden Werthe für C lassen die Bildung des Azofarbstoffs deutlich erkennen.

Trotz der Feststellung von Hantzsch einerseits und von Nicoll und mir andererseits bezweifelt Hr. Schwalbe, dass die Menge der freien Mineralsäure ohne Einfluss auf die Beständigkeit der Diazolösung sei. Allerdings nimmt man in den Farbenfabriken gewöhnlich an, dass ein Ueberschuss von Mineralsäure die Beständigkeit erhöht; ich halte dieses aber für einen Irrthum, wie auch aus den unten mitgetheilten Versuchen hervorzugehen scheint.

Die Schwefelsäure macht allerdings eine Ausnahme. Wenn die Menge dieser Säure stark erhöht wird (schliesslich bis zu 35 pCt.), so spielt ihre Affinität zum Wasser eine Rolle und beeinträchtigt die normale Reaction des Diazosalzes mit Wasser. Indirect wird also die Stabilität anscheinend erhöht.

Zersetzungsgeschwindigkeit von Benzoldiazoniumchlorid in Gegenwart verschiedener Mengen Salzsäure.

Alle Versuche waren mit den früheren direct vergleichbar; nur die Menge der Salzsäure wurde variirt.

Temperatur 50°.

I. 20 Mol. HCl
 A = 60.2 ccm (10.5°, 738 mm).
 II. 60 Mol. HCl.
 A = 59.1 ccm (6°, 738 mm)
 III. 100 Mol. HCl.
 A = 59.3 ccm (9°, 744 mm).

t	x	C
8	24.7	0.0287
9	27.1	0.0288
10	29.5	0.0292
11	31.7	0.0295
12	33.6	0.0296
13	35.3	0.0295
14	36.9	0.0294
15	38.5	0.0295
17	41.3	0.0296
19	43.5	0.0293
21	45.6	0.0293

Mittel . . . 0.0293

t	x	C
8	24.2	0.0286
9	26.9	0.0292
10	29.5	0.0300
11	31.5	0.0300
12	33.5	0.0303
13	35.3	0.0304
14	37.1	0.0306
15	38.6	0.0306
17	41.4	0.0308
19	43.6	0.0306

Mittel . . . 0.0301

t	x	C
11	31.1	0.0294
12	33.4	0.0300
13	35.3	0.0302
14	37.0	0.0303
16	40.2	0.0308
22	46.8	0.0307

Mittel . . . 0.0302

Wir haben also die Werthe für C:

1. freie Salzsäure mit Natriumacetat neutralisirt 0.0292
2. 3 Mol. Salzsäure zum Diazotiren verwandt . . . 0.0298
3. 20 » » » » . . . 0.0293
4. 60 » » » » » . . . 0.0301
5. 100 » » » » » . . . 0.0302

Diese Zahlen schwanken nur innerhalb der Versuchsfehler. Man muss daher schliessen, dass die Mineralsäure keinerlei Einfluss auf die Beständigkeit des Diazoniumsalzes ausübt.

Zersetzungsgeschwindigkeit von Benzoldiazoniumsulfat in Gegenwart verschiedener Mengen von Schwefelsäure.

Temperatur 50°.

I. 3 Aequivalente H_2SO_4 (1 pCt. H_2SO_4).
 A = 58.9 ccm (10°, 753 mm).
 II. 21 Aequivalente H_2SO_4 (7.4 pCt. H_2SO_4).
 A = 59.65 ccm (7.5°, 736 mm).

t	x	C
10	29.3	0.0299
11	31.5	0.0302
12	33.4	0.0303
13	35.2	0.0304
14	36.8	0.0304
15	38.4	0.0305
16	39.8	0.0305
17	41.0	0.0304
18	42.2	0.0304
19	43.2	0.0302
21	45.3	0.0303
24	47.7	0.0300
29	50.7	0.0295

Mittel . . . 0.0302

t	x	C
7	20.3	0.0258
8	22.4	0.0256
9	24.5	0.0255
10	26.6	0.0256
11	28.6	0.0258
12	30.5	0.0259
14	34.4	0.0266
16	37.2	0.0265
18	39.9	0.0266
20	42.2	0.0267
22	44.2	0.0266
25	46.8	0.0266

Mittel . . . 0.0262

Temperatur 50°.

III.
61 Aequival. H_2SO_4 (21 pCt. H_2SO_4).
A = 59.5 ccm (11°, 750 mm).

t	x	C
8	18.7	0.0205
10	22.2	0.0203
12	26.1	0.0209
14	28.7	0.0204
16	31.7	0.0206
18	34.0	0.0204
20	36.2	0.0203
22	38.5	0.0205
24	40.2	0.0204
26	41.8	0.0203

Mittel . . 0.0204

IV.
100 Aequival. H_2SO_4 (35 pCt. H_2SO_4).
A = 61.0 ccm (11.5°, 732 mm).

t	x	C
12	25.0	0.0191
14	28.3	0.0193
16	31.4	0.0196
18	34.2	0.0198
20	36.7	0.0200
22	38.9	0.0200
24	40.8	0.0200
26	42.6	0.0200
29	44.8	0.0198
36	48.7	0.0193

Mittel . . 0.0197

In Tabelle I, wo die Menge der angewandten Schwefelsäure, wie üblich, 3 Aequivalenten beträgt, ist der für C erhaltene Werth derselbe, wie bei Anwendung von Salzsäure. Vermehrung der Schwefelsäure erniedrigt indessen den Werth von C, erhöht also die Beständigkeit.

Nach meiner Ansicht ist aber, wie oben erwähnt, diese Wirkung auf die Affinität der Schwefelsäure zum Wasser zurückzuführen.

Zersetzungsgeschwindigkeit anderer Benzoldiazoniumsalze.
Benzoldiazoniumnitrat.

Die Lösung wurde unter Anwendung von 3 Mol. Salpetersäure, im übrigen wie früher bereitet.

Temperatur 50°.

A = 59.2 ccm (7°, 740 mm).

t	x	c
8	24.5	0.0290
9	27.0	0.0294
10	29.2	0.0295
11	31.3	0.0297
12	33.1	0.0296
13	34.8	0.0296
14	36.4	0.0296
15	37.9	0.0296
17	40.5	0.0294
18	41.8	0.0295
20	43.9	0.0294
22	45.8	0.0293

Mittel . . 0.0295

Benzoldiazoniumnitrat in Gegenwart überschüssiger Salpetersäure, zersetzt sich in derselben Weise wie das Sulfat und das Chlorid.

Benzoldiazoniumoxalat.

Das Anilin wurde unter Anwendung von 3 Aequivalenten Oxal-säure diazotirt; die Lösung enthielt also keine Mineralsäure.

Temperatur 50°.

A = 59.3 ccm (8°, 736 mm).

t	x	c
5	17.4	0.0302
6	20.6	0.0309
7	23.3	0.0309
8	25.7	0.0308
9	28.0	0.0308
10	30.2	0.0309
11	32.2	0.0309
12	34.0	0.0308
13	35.7	0.0308
14	37.3	0.0308
15	38.7	0.0306
18	42.4	0.0303

Mittel . . . 0.0307

Das Oxalat zersetzt sich also mit derselben Geschwindigkeit wie die mineral-sauren Salze; die Abweichung des gerundenen Werthes liegt innerhalb der Versuchsfehler.

Aus den vorstehend mitgetheilten Versuchen ergibt sich:

1. Die Salzsäure hat keinerlei Einfluss auf die Zersetzungsgeschwindigkeit des Benzoldiazoniumchlorids;
2. Bei der Schwefelsäure bewirkt die Erhöhung der Concentration eine secundäre Reaction (theilweise Entziehung des Wassers);
3. Aequivalente Lösungen von Benzoldiazonium-Chlorid, -Sulfat, -Nitrat und -Oxalat (3 Mol.) zersetzen sich mit derselben Geschwindigkeit.

Diese Schlussfolgerungen stehen in völligem Einklang mit der Theorie der Diazoniumsalze von Hantzsch; sie bestätigen seine Angaben und auch die von Nicoll und mir ausgesprochenen Ansichten. Man sieht keinen Grund, weshalb sich eine Lösung von *p*-Nitrobenzoldiazoniumchlorid ganz abweichend von einer ähnlichen Benzoldiazoniumchlorid-Lösung verhalten sollte, besonders nachdem Nicoll und ich gezeigt haben, dass sie sich nach demselben Gesetz zersetzt. Ich glaube, dass die obigen Resultate eine Generalisirung zulassen. Da ich indessen die Versuche des Hrn. Schwalbe nicht wiederholt habe, so will ich seinen Angaben nicht allzu bestimmt widersprechen.

London, 26. Juni 1905.