

und Alkohol gewaschen. Sie sind in Wasser unlöslich, in Alkohol schwer, in Benzol leicht löslich und wurden aus Alkohol + Benzol umkrystallisiert. Schmp. 174°. Ausbeute ca. 30%.

0.1310 g Subst.: 15.3 ccm N (27°, 767.2 mm).

$C_{12}H_{12}N_2O_2$  (216). Ber. N 12.99. Gef. N 13.07.

**557. A. Hantzsch und K. J. Thompson:  
Studien über die Zersetzung von Diazolösungen.**

(Eingegangen am 1. Oktober 1908.)

Trotz der zahlreichen Untersuchungen über die Spaltung der Diazokörper in wäßrigen Lösungen bestehen auch jetzt noch auf Grund einiger nicht übereinstimmender Versuche gewisse Unstimmigkeiten und Unklarheiten über den Verlauf dieser technisch so wichtigen Vorgänge, was noch neuerdings in eine Diskussion zwischen C. Schwalbe<sup>1)</sup> und J. C. Cain<sup>2)</sup> zutage getreten ist. In vorliegender Arbeit sind verschiedene dieser Punkte behandelt und erledigt worden.

1) Die Zersetzungsgeschwindigkeit des Benzoldiazoniumchlorids

in wäßriger Lösung ist zwar von Hantzsch und Osswald<sup>3)</sup>, von H. Euler<sup>4)</sup> und von J. C. Cain<sup>5)</sup> genügend konstant, aber von jedem der Genannten nicht unerheblich verschieden groß gefunden worden, obgleich sich alle drei Autoren derselben, an sich recht genauen Methode von Hantzsch bedienten, die Konstanten der Phenolspaltung aus den Volumina des entwickelten Stickstoffs nach der Reaktionsgleichung erster Ordnung abzuleiten. So ergab sich für Diazoniumchlorid bei 25° nach Hantzsch und Osswald im Mittel  $K = 0.00070$ , nach H. Euler  $K = 0.00122$ , während sich aus Cains Messungen bei 50° vermittle des Temperaturkoeffizienten für 25° annähernd  $K = 0.00145$  berechnet.

Es handelte sich also darum, die Ursache dieser Differenzen aufzufinden. Wir haben deshalb zahlreiche genaue Versuche mit Diazolösungen von möglichst verschiedener Darstellungsart angestellt. Zur Messung des Stickstoffvolums diente ein Lunge'sches Nitrometer mit zwei Kapillarröhren, wodurch man den bereits gebildeten Stickstoff

<sup>1)</sup> Diese Berichte 38, 2196 und 3071 [1905].    <sup>2)</sup> ebenda S. 2511.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 33, 2617 [1900].    <sup>4)</sup> Ann. d. Chem. 325, 295.

<sup>5)</sup> Journ. Chem. Soc. 81, 1412; 83, 470.

jederzeit entfernen und so die Zersetzung auch größerer Salzmengen beliebig lange Zeit durch genaue Messung der Gasvolumina verfolgen konnte.

Auf die Reindarstellung des Salzes wurde die größte Sorgfalt verwandt. Es wurde sowohl nach Hirsch<sup>1)</sup> als auch nach Hantzsch und Jochem<sup>2)</sup> hergestellt, über Schwefelsäure bis zur Gewichtskonstanz bezw. auch noch länger im Exsiccator aufbewahrt und jedesmal vor der Verwendung analysiert.

Die sehr zahlreichen Versuchsreihen und Einzelbestimmungen sollen der Raumersparnis wegen nur zum Teil und stets abgekürzt wiedergegeben werden. Es sind nur die ziemlich stark variierten Konzentrationen  $v$ , die Zeiten  $t$  und die daraus nach der Gleichung

$$K = \frac{1}{t} \cdot \log \frac{A}{A-x}$$

berechneten Konstanten  $K$ , nicht aber die Gasvolumina angeführt.

1		2		3	
$v = 15$ Frisch dargestelltes Salz nach Hantzsch und Jochem		$v = 15$ Dasselbe Salz; 13 Tage im Exsiccator getrocknet		$v = 15$ Dasselbe Salz; 16 Tage im Exsiccator getrocknet	
t	K	t	K	t	K
190	0.00090	245	0.00103	210	0.00115
255	0.00082	295	0.00104	231	0.00113
310	0.00083	320	0.00103	250	0.00115
335	0.00084	342	0.00102	270	0.00115
375	0.00085	361	0.00102	310	0.00113
395	0.00086	380	0.00101	330	0.00114
415	0.00087	405	0.00101	335	0.00115
				366	0.00114
4		5		6	
$v = 12$ Frisch dargestelltes Salz; nach dem Überleiten trockner Luft		$v = 50$ Dasselbe Salz; längere Zeit im Exsiccator getrocknet		$v = 40$ Frisch dargestelltes Salz nach dem Überleiten trockner Luft	
t	K	t	K	t	K
120	0.00115	162	0.00102	147	0.00109
140	0.00115	190	0.00101	180	0.00108
159	0.00116	220	0.00101	225	0.00109
180	0.00115	270	0.00100	267	0.00110
200	0.00115	293	0.00100	332	0.00110
220	0.00114	340	0.00100	385	0.00110
260	0.00112	384	0.00099	410	0.00110
280	0.00111				

<sup>1)</sup> Diese Berichte **30**, 1149 [1897].

<sup>2)</sup> Diese Berichte **34**, 3338 [1901].

Von den anderen Versuchsreihen seien die Resultate nur summarisch angeführt:

7. Salz nach Hirsch dargestellt, längere Zeit im Exsiccator aufbewahrt;  $v = 60$ . Gab von 280—450 Min. als Mittel aus 10 Bestimmungen  $K = 0.00105$ .

8. Dasselbe Salz noch länger aufbewahrt,  $v = 52$ ;  $K = 0.00113$  (Mittel aus 11 Bestimmungen).

9. Neu dargestelltes Salz, sofort nach eingetretener Gewichtskonstanz verwendet;  $v = 15$ ,  $K = 0.00086—0.00094$ .

10. Dasselbe Salz erst nach einiger Zeit verwendet:  $v = 14$ ,  $K = 0.00100$  (Mittel aus 9 Bestimmungen).

11. Salz nach Hantzsch und Jochem hergestellt und sofort verwendet;  $v = 50$ ,  $K = 0.00069$  (Mittel aus 13 Bestimmungen).

12. Dasselbe Salz;  $v = 13$ ,  $K = 0.00088$  (Mittel aus 10 Bestimmungen).

13. Salz, neu dargestellt; erst nach dem Überleiten von trockner Luft verwendet;  $v = 11$ ,  $K = 0.00117$  (Mittel aus 8 Bestimmungen).

14. Dasselbe Salz mit Äther befeuchtet und dann aufgelöst;  $K = 0.00117$  (Mittel aus 10 Bestimmungen).

15. Dasselbe Salz nach Zusatz von Äther über Nacht im Exsiccator wieder getrocknet und dann verwendet;  $v = 11$ ,  $K = 0.00118$  (Mittel aus 9 Bestimmungen).

16. Präparat wie 13 behandelt;  $v = 60$ ,  $K = 0.00109$  (Mittel aus 11 Bestimmungen).

Das Ergebnis dieser 16 Versuche ist sehr eigentümlich. Frisch bereitete Salze zeigen meist die von Hantzsch und Osswald gefundene Zersetzungsgeschwindigkeit; die im Exsiccator aufbewahrten »gealterten« oder mit trockner Luft behandelten Salze erhöhen aber ohne nachweisbare Gewichtsabnahme die Werte ihrer Zersetzungsgeschwindigkeit in wäßriger Lösung fast bis zu dem von Euler gefundenen Maximalwerte von  $K = 0.00122$ , der dann aber bei noch längerem Aufbewahren oder Überleiten von trockner Luft nicht mehr überschritten wird. Daß das Steigen der Zersetzungsgeschwindigkeit unter den oben festgestellten Bedingungen durch das Licht veranlaßt sein könnte, unter dessen Einfluß sich bekanntlich viele (namentlich nitrierte) Diazoniumsalzlösungen rascher zersetzen<sup>1)</sup>, ist hier ausgeschlossen; denn hier handelt es sich um Verzögerungen, die durch ganz verschiedene Operationen beseitigt werden können und dann stets zu ein und demselben Maximalwerte führen, und die außerdem, wie durch besondere Versuche festgestellt wurde, auch bei den im Dunkeln aufbewahrten Salzen ebenso verschwinden, wie bei den dem Tageslichte ausgesetzten Präparaten.

Da aber andererseits alle  $K$ -Werte innerhalb ein und derselben Salzlösung konstant bleiben, so ist die geringere Zersetzungsgeschwin-

<sup>1)</sup> K. J. P. Orton und J. E. Coates, Journ. Chem. Soc. **91**, 35 [1906].

digkeit, also die größere Beständigkeit der frisch dargestellten Salze wohl nur auf Spuren eines negativen Katalysators oder eines Schutzstoffes zurückzuführen, der den jungen Salzen von der »Geburt« an anhaftet, und der auch in der Lösung erhalten bleibt, aber an sich flüchtig oder zersetzlich sein muß, da er durch längeres Verweilen im Exsiccator oder beim Überleiten von trockner Luft verschwindet. Leider konnte die Natur dieses rätselhaften Schutzstoffes nicht ergründet, sondern nur durch besondere Versuche nachgewiesen werden, daß Alkohol, Äther und Essigsäure nicht verzögernd wirken. Aber auch die salpetrige Säure kommt hierbei nicht in Betracht. Denn dieselbe beeinflusst, wie später gezeigt werden wird, zwar die K-Werte oder richtiger, die Abspaltung von Stickstoff, aber in ganz anderem Sinne; nämlich erstens nicht katalytisch, sondern aktiv durch wechselseitige Reaktion mit dem Diazoniumsalz; sie führt also nicht zu konstanten, sondern zu veränderlichen K-Werten, und zwar nur so lange, als sie noch nachweisbar ist. Zweitens wirken nur wägbare, nicht aber sehr geringe Mengen von  $\text{NO}_2\text{H}$  merklich ein; wie denn auch z. B. gerade H. Eulers Diazolösungen solch einen kleinen Überschuß von  $\text{NO}_2\text{H}$  enthalten konnten und doch das Maximum der K-Werte ergaben. Somit können unwägbare Mengen von salpetriger Säure nicht als Schutzstoff wirken.

Diese Beeinflussung der Reaktionsgeschwindigkeit durch unbekannte Ursachen oder unbekannte Stoffe erinnert daran, daß bekanntlich auch die Oxydationsgeschwindigkeit wäßriger Alkalisulfidlösungen von noch unbekanntem Faktoren sehr stark beeinflusst wird<sup>1)</sup>. Obgleich also eine befriedigende Erklärung dieses merkwürdigen Phänomens noch aussteht, so ist es doch jedenfalls eine Tatsache, daß bereits die Zersetzungsgeschwindigkeit anscheinend ganz reiner Diazoniumchloridlösungen von minimalen Ursachen erheblich beeinflusst wird. Dasselbe wird danach sicher in erhöhtem Grade von der von Schwalbe untersuchten Haltbarkeit technischer Diazolösungen gelten.

## 2. Zersetzungsgeschwindigkeit des Diazoniumbromids.

Die Zerfallskonstante des Bromids ist von H. Euler zu 0.00105, also etwas kleiner als die des Chlorids 0.00122, gefunden worden. Diese Differenz rührt aber nur davon her, daß reines Bromid ziemlich schwer darzustellen ist. Tatsächlich zerfällt es in verdünnter wäßriger Lösung mit gleicher oder sogar ein wenig größerer Geschwindigkeit wie das Chlorid.

---

<sup>1)</sup> Bigelow, Ztschr. für phys. Chem. **26**, 493.

1		2	
v = 12		v = 40	
t	K	t	K
140	0.00121	140	0.00108
160	0.00121	160	0.00111
200	0.00120	205	0.00111
220	0.00119	288	0.00111
240	0.00118	348	0.00110
271	0.00118		

3. Dasselbe Präparat bei  $v = 12$ ,  $K = 0.00116$  (Mittel aus 10 Bestimmungen).

4. Dasselbe Präparat bei  $v = 40$ ,  $K = 0.00109$  (Mittel aus 12 Bestimmungen).

### 3. Einfluß der Konzentration auf die Zersetzungsgeschwindigkeit.

Die bisherigen Versuche sind nur mit stark verdünnten, höchstens Zehntelnormallösungen ausgeführt worden, in denen die Salze praktisch fast völlig dissoziiert sind. Die folgenden zwei Tabellen zeigen, daß die Zerfallsgeschwindigkeit des Chlorids und des Bromids mit abnehmender Verdünnung zwar sehr wenig, aber doch so regelmäßig bei beiden Salzen wächst, daß diese Veränderung kaum auf Versuchsfehler zurückgeführt werden kann.

Diazoniumchlorid		Diazoniumbromid	
t	K (Mittel)	t	K (Mittel)
40	0.00109	40	0.00109
40	0.00110	40	0.00109
12	0.00115	11	0.00119
11	0.00117	11	0.00116
11	0.00117	1	0.00132
1	0.00130		

Bei noch stärkeren Konzentrationen zeigen außerdem ein und dieselben Lösungen eine mit der Zeit langsam zunehmende Zersetzungsgeschwindigkeit, wie die folgenden sechs Versuchsreihen als Resultate von je acht Einzelbestimmungen ergeben haben:

Diazoniumchlorid	$v = 2/5$ ;	60—300 min;	K wachsend	von 0.00126—0.00133
»	»	; 60—300 »;	K	» » 0.00124—0.00134
»	$v = 1/5$ ;	120—285 »;	K	» » 0.00120—0.00133
»	»	; 80—300 »;	K	» » 0.00122—0.00140
Diazoniumbromid	$v = 3/10$ ;	80—280 »;	K	» » 0.00136—0.00150
»	»	; 60—280 »;	K	» » 0.00139—0.00153

Die Zersetzungsgeschwindigkeiten wachsen hiernach erstens langsam mit der Konzentration. Zweitens wachsen sie aber auch beim Bromid etwas rascher als beim Chlorid; wahrscheinlich deshalb, weil die undissoziierten Salze rascher reagieren, als die Diazonium-Ionen, wie denn auch die festen Bromide rascher zerfallen, als die festen Chloride. Drittens wachsen die K-Werte auch innerhalb jeder Versuchsserie langsam mit fortschreitender Zersetzung; vielleicht deshalb, weil in den allmählich inhomogen werdenden Lösungen sich die Spaltung in der Phenolschicht rascher vollzieht; wahrscheinlicher aber deshalb, weil die mit zunehmender Zersetzung zunehmende Menge freier Halogenwasserstoffsäure die von uns hierbei auch nachgewiesene Bildung von Halogenbenzol veranlaßt, welche mit größerer Geschwindigkeit zu verlaufen scheint, als die Bildung von Phenol. Dies zeigt sich wenigstens bei der

#### 4. Zersetzung von Diazojodid-Lösungen.

Wegen der Unmöglichkeit, die meisten Diazojodide zu isolieren, mußten Chlorid- oder Bromidlösungen mit 1 Molekül Jodkalium versetzt und diese Systeme untersucht werden.

Entsprechend der sichtbaren raschen Veränderung dieser Lösungen und der Bildung von verschiedenartigen Reaktionsprodukten (namentlich von Jodbenzolen, aber auch von etwas Diphenyl, freiem Jod usw.) kann von konstanten Reaktionsgeschwindigkeiten nicht die Rede sein, weil diese Prozesse mit verschiedenen Geschwindigkeiten verlaufen und außerdem in den rasch inhomogen werdenden Lösungen durch die Zersetzungsprodukte verschiedenartig beeinflußt werden.

Aus den nicht angeführten Messungen mit verdünnten Lösungen von Benzoldiazoniumjodid ( $C_6H_5N_2Cl + KJ$ ) bei  $0^\circ$ , sowie mit den etwas beständigeren Lösungen von Anisoldiazoniumjodid ( $CH_3O.C_6H_4.N_2Br + KJ$ ) bei  $25^\circ$  ergibt sich Folgendes:

Alle K-Werte, gleichviel ob nach der Gleichung für Prozesse erster oder zweiter Ordnung berechnet, setzen anfangs sehr hoch ein und fallen rasch, zeigen aber in den sehr verdünnt gewordenen Lösungen wenigstens bisweilen eine Neigung, konstant zu werden. Zweifelloso überwiegt anfangs die mit großer Geschwindigkeit verlaufende Bildung von Jodbenzolen und in späteren Stadien die mit der bekannten, geringeren Geschwindigkeit verlaufende Bildung von Phenolen; beide Vorgänge werden wieder durch Nebenreaktionen gestört.

#### 5. Zersetzung von Nitro-benzoldiazoniumchlorid-Lösungen.

Diese Versuche waren deshalb angezeigt, weil die Angaben und Ansichten von C. Schwalbe über die Haltbarkeit dieser technisch

wichtigsten Diazolösungen von denen J. Cains teilweise abweichen. Wir beschäftigten uns nur mit den Lösungen des nach Hantzsch und Jochem dargestellten, festen reinen Chlorids, das aus Alkohollösung durch Äther in farblosen Nadeln gefällt wird und sich auch farblos in Wasser löst.

Der von Euler bei 25° und von Cain bei 80° untersuchte Zerfall des Salzes in wäßriger Lösung vollzieht sich bei 25° zu langsam und bei 80° zu rasch, um unter verschiedenen Bedingungen verglichen werden zu können.

Wir bestimmten daher die Konstanten bei der geeigneteren Temperatur von 50° und zwar, wegen der besonders großen Lichtempfindlichkeit dieses Salzes in schwarz angestrichenen Zersetzungsgefäßen und in einem mit schwarzem Tuche bedeckten Thermostaten. Aber selbst dann zeigte sich noch der beschleunigende Einfluß des zerstreuten Tageslichtes; denn die Konstante sank stets über Nacht ein wenig, um am Tage allmählich wieder auf den ursprünglichen Wert zu steigen. In den beiden folgenden Tabellen sind diese (insgesamt drei) Stellen durch Einklammerung der K-Werte gekennzeichnet.

$p\text{-NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}_2\text{Cl}$  in  $\text{H}_2\text{O}$  bei 50°,  $\nu=9$ .

t	K	t	K
130	0.000179	135	0.000158
225	0.000186	217	0.000173
275	0.000192	293	0.000185
330	0.000203	352	0.000193
390	0.000204	412	0.000198
475	0.000198	472	0.000200
543	0.000198	532	0.000201
{ 597	0.000198 }	{ 607	0.000196 }
{ 1340	0.000163 }	{ 1420	0.000163 }
1570	0.000168	1648	0.000167
1680	0.000174	1932	0.000174
1800	0.000180	2138	0.000178
{ 2065	0.000180 }	2944	0.000174
{ 2795	0.000168 }		
2921	0.000169		

Drei weitere Versuchsreihen ergaben unter gleichen Bedingungen:

3. bis zu 690 Minuten K-Werte von 0.000172—0.000198

4. » » 612 » » » 0.000172—0.000203

5. » » 625 » » » 0.000169—0.000207.

Als Mittelwert dieser zahlreichen Bestimmungen ergibt sich  $K=0.00020$  bei 50°.

Steigerte man die Konzentration von  $\nu=9$  auf das Neunfache, so ergab sich:

$\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}_2\text{Cl}$  in  $\text{H}_2\text{O}$  bei  $50^\circ$ ;  $v = 1$ .

t	K	t	K
60	0.000190	60	0.000190
120	0.000207	120	0.000212
180	0.000213	180	0.000216
240	0.000216	230	0.000217
300	0.000220	300	0.000215
360	0.000225	361	0.000215
420	0.000229	420	0.000217
480	0.000232	480	0.000220
540	0.000235	541	0.000222
600	0.000239	600	0.000223
650	0.000238	660	0.000225

Durch Steigerung der Konzentration innerhalb der üblichen Grenzen wird also die Zersetzungsgeschwindigkeit anfangs kaum und in späteren Stadien etwas mehr gesteigert. Die in der Technik wiederholt und auch von C. Schwalbe (l. c., S. 2198) beobachtete geringere Haltbarkeit konzentrierterer, technischer Diazolösungen gilt also für analytisch reine Lösungen kaum und für absolut reine Lösungen vielleicht gar nicht. Wahrscheinlich wird die Zersetzungsgeschwindigkeit durch die zunehmende Menge der Spaltungsprodukte katalytisch oder auch rein chemisch beschleunigt. Auch werden sehr konzentrierte Lösungen durch Abscheidung der Reaktionsprodukte inhomogen und entziehen sich dadurch einer exakten Untersuchung.

Der Einfluß überschüssiger Salzsäure und Essigsäure auf die Zersetzungsgeschwindigkeit der Nitrodiazolösung wurde eingehend untersucht, zumal nach C. Schwalbe durch die genannten Stoffe die Haltbarkeit technischer Diazolösungen mehr oder minder stark beeinflusst wird. Aber auch unter den von Schwalbe gewählten Konzentrationsverhältnissen ergaben sich fast dieselben K-Werte. Um Raum zu sparen, geben wir die zahlreichen Versuchsreihen nur auszugsweise wieder. Die K-Werte folgen einander in Horizontalreihen. Die Konzentration des Salzes war, wenn nichts anderes angeführt, stets  $v=9$ .

1. a)  $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}_2\text{Cl}$  in 4.2-norm. HCl, t von 60—655 Min.

K	0.000236	0.000196	0.000177	0.000172
	0.000175	0.000181	0.000188	0.000193
	0.000199	0.000203		

b) Kontrollversuchsreihe unter gleichen Bedingungen.

K	0.000246	0.000189	0.000171	0.000166
	0.000173	0.000182	0.000189	0.000199

2. a)  $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}_2\text{Cl} + n\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$ , t von 60—700 Min.

K	0.000203	0.000210	0.000217	0.000220
	0.000222	0.000224	0.000219	0.000220



b)  $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}_2\text{Cl} + (n \text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2\text{Na} + n \text{HCl})$ ,  $t$  von 60–700 Min.

K	0.000233	0.000239	0.000232	0.000220
	0.000205	0.000208	0.000209	0.000207

3.  $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}_2\text{Cl} + n(2 \text{HCl} + \text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2\text{Na})$ ,  $t$  von 60–700 Min.

K	0.000209	0.000213	0.000209	0.000198
	0.000190	0.000193	0.000197	0.000200
	0.000204	0.000203	0.000206	

Kontrollversuche ergaben fast dieselben Werte.

## 6. Zersetzungsgeschwindigkeit von Diazoniumacetat-Lösungen.

Natriumacetat wirkt auf die verschiedenen Diazoniumsalzlösungen, wie zu erwarten war, sehr verschieden ein. Denn da die Diazoniumhydrate  $\text{Ar} \cdot \text{N}_2 \cdot \text{OH}$  nach Hantzsch' Messungen sehr verschieden stark sind, werden auch die in den Lösungen ( $\text{Ar} \cdot \text{N}_2 \cdot \text{Cl} + \text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2\text{Na}$ ) gebildeten Diazoniumacetate verschieden stark hydrolytisch gespalten sein, also verschiedene Mengen der bekanntlich besonders zersetzlichen Diazohydrate enthalten, die mit verschiedener Geschwindigkeit und in verschiedener Richtung zerfallen. Gewöhnliches Benzoldiazoniumchlorid und Natriumacetat wirken, wie schon Cain (l. c., S. 2512) fand, deshalb kaum auf einander, weil gewöhnliches Diazoniumhydrat noch ziemlich stark, sein Acetat also nicht stark hydrolysiert ist. Immerhin gehen nach den folgenden Tabellen die Konstanten, oder richtiger die Stickstoffvolumina, allmählich zurück; zweifellos deshalb, weil in der zunehmend sich trübenden Lösung das Hydrat  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N}_2 \cdot \text{OH}$  teils verharzt, teils mit dem gebildeten Phenol Azofarbstoff bildet.

1.  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N}_2\text{Cl} + 3.7 \text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2\text{Na}$  bei  $25^\circ$  u.  $v = 7.5$ ,  $t$  von 60–360 Min.

K	0.00086	0.00086	0.00093	0.00090	0.00090
	0.00087	0.00082	0.00077	0.00073	0.00067

2. Versuchsreihe unter gleichen Bedingungen.

K	0.00083	0.00096	0.00097	0.00096	0.00096
	0.00092	0.00087	0.00082	0.00077	0.00071

Wurde solchen Lösungen von vornherein 1 Mol. Salzsäure hinzugefügt, so wurde die Konstante ein wenig größer (0.00094–0.00105) und unveränderlich, also normal gefunden, was mit Cains bei  $50^\circ$  ausgeführten Bestimmungen ebenfalls übereinstimmt.

*p*-Nitro-benzoldiazoniumchlorid und Natriumacetat reagieren wegen der schwach basischen Natur und der Veränderlichkeit des Nitrodiazoniumhydrats viel stärker auf einander. Die Lösungen scheiden rasch voluminöse Zersetzungsprodukte, aber keinen Azofarbstoff aus; sie schäumen bei der Stickstoff-Entwicklung sehr stark und gestatten keine genauen Ablesungen. Die Geschwindigkeit der Zer-

setzung oder richtiger die der Abspaltung von Stickstoff bei 50° ist schon anfangs fast zehnmal so groß, wie die der reinem Chloridlösung, aber nicht annähernd konstant; sie steigt mit der Zeit noch mehr, um gegen Ende, bei einem fast dreifachen Anfangswerte, ziemlich stationär zu werden.

Im Folgenden seien nur zwei Versuchsreihen angeführt:

t	K	t	K
10	0.00265	10	0.00245
15	0.00376	15	0.00374
20	0.00478	19	0.00472
27	0.00563	24	0.00569
33	0.00634	29	0.00623
37	0.00691	32	0.00646
43	0.00723	37	0.00671
48	0.00710	42	0.00688
52	0.00717	52	0.00697
		57	0.00690

Wurde, entsprechend den Versuchsbedingungen Schwalbes, eine Lösung von  $(\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}_2\text{Cl} + n\text{NaAc} + m\text{HCl})$  untersucht, so geht, wie zu erwarten, mit der durch die Salzsäure zurückgehenden Menge des Nitrodiazoniumacetats auch die Zersetzungsgeschwindigkeit wieder zurück; sie steigt aber auch hier, wie in den beiden vorangehenden Tabellen, anfangs an, um dann ebenfalls konstant zu bleiben, wenn sie etwa das Dreifache der Anfangswerte erreicht hat.

Der Raumerparnis wegen seien nur die Konstanten zweier Versuchsreihen angeführt.

1. K	0.00153	0.00163	0.00195	0.00264	0.00331
	0.00389	0.00440	0.00475	0.00503	0.00521
	0.00533	0.00551	0.00546	0.00534	
2. K	0.00151	0.00229	0.00312	0.00354	0.00414
	0.00452	0.00497	0.00514	0.00531	0.00541
	0.00545	0.00557	0.00538	0.00522	

#### Einfluß von Neutralsalzen auf die Zersetzungsgeschwindigkeit von Diazoniumacetat-Lösungen.

Lösungen von Nitrodiazoniumchlorid + Natriumacetat werden nach Schwalbe (l. c., S. 2198) durch Anwesenheit von viel Kochsalz haltbarer. Dies wurde bestätigt und genauer verfolgt bei den Lösungen von  $(1 \text{ Mol } \text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}_2\text{Cl} + 3.7 \text{ Mol. NaAc})$  bei  $v = 7.5$ . Sie ergaben die folgenden, erheblich kleineren K-Werte:

1. Nach Zusatz von 6 g NaCl, von 15—86 Min.					
K	0.00102	0.00120	0.00143	0.00173	0.00195
	0.00211	0.00234	0.00254	0.00274	0.00281

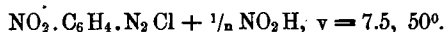
2. Nach Zusatz von 12 g NaCl, von 15–105 Min.					
K	0.00078	0.00081	0.00089	0.00105	0.00135
	0.00144	0.00153	0.00159	0.00170	0.00178
3. Nach Zusatz von 20 g NaCl, von 40–170 Min.					
K	0.00054	0.00058	0.00067	0.00073	0.00091
	0.00099	0.00102	0.00107	0.00112	

Alle K-Werte steigen also mit der Zeit stark an, aber doch stets umso weniger, je mehr die Lösung Neutralsalz enthält; jedenfalls wird mit zunehmender Menge des Kochsalzes sowohl die Menge als auch die Hydrolyse des Nitrodiazoniumacetats, und damit auch die Zersetzlichkeit abnehmen. Auch hier läßt sich übrigens aus den Stickstoffvolumina nur annähernd auf die Zersetzungsgeschwindigkeit schließen, weil alle diese Lösungen feste Zersetzungsprodukte ab scheiden.

#### 7. Einfluß der salpetrigen Säure auf die Zersetzung von Diazolösungen.

Nach Schwalbe (l. c., S. 3075) soll salpetrige Säure die Zersetzung des Nitrodiazoniumsalzes katalytisch beschleunigen, nach Cain (l. c. S. 2512) sollen kleine Mengen derselben wirkungslos sein. Durch die folgenden Versuche wird diese Frage eindeutig entschieden.

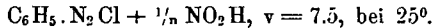
Bestimmte Mengen von salpetriger Säure wurden aus 1 Mol. reinem Kaliumnitrit und 1 Mol. Salzsäure in verdünnter Lösung hergestellt und dann in kleinen Mengen der Nitrodiazoniumlösung hinzugefügt.



1. 0.1 g NO <sub>2</sub> H, t von 60–640 Min.					
K	0.000300	0.000281	0.000281	0.000266	
	0.000262	0.000260	0.000260	0.000253	
	0.000250	0.000244			
2. 0.25 g NO <sub>2</sub> H, t von 60–683 Min.					
K	0.000576	0.000305	0.000294	0.000293	
	0.000288	0.000285	0.000287	0.000284	
	0.000278	0.000274			

Kontrollversuche ergaben fast dieselben Veränderungen der Konstanten. Zuzufolge der großen Anfangswerte erhöht also salpetrige Säure tatsächlich die Zersetzlichkeit der Nitrodiazoniumlösungen, wie Schwalbe gegenüber Cain hervorhebt. Dennoch wirkt sie aber nicht, wie Schwalbe annimmt, katalytisch; denn dann müßten die K-Werte konstant bleiben, während sie tatsächlich fallen und sich dem Normalwert (0.00020) nähern. Da ferner die salpetrige Säure nach einiger Zeit nicht mehr nachzuweisen ist, zersetzt sie sich mit dem Diazoniumsalz oder mit dessen Umwandlungsprodukten.

Da Schwalbe bei jedem Versuche nur eine einzige quantitative Bestimmung durch Kuppelung ausführte, konnte er natürlich zwar die raschere Zersetzung des Diazosalzes feststellen, nicht aber den Vorgang zeitlich verfolgen, und so zur Annahme einer katalytisch beschleunigenden Wirkung der salpetrigen Säuren veranlaßt werden. Aber auch der angeblich negative Befund von J. Cain, wonach kleinere Mengen von salpetriger Säure die Zersetzlichkeit des gewöhnlichen Diazoniumchlorids nicht merklich beeinflussen sollen, ist nach den folgenden Versuchen nicht haltbar, und vielleicht dadurch zu erklären, daß Cain das Stickstoffvolum erst dann zu messen begann, nachdem die salpetrige Säure durch Zersetzung bereits verschwunden war. Auch das nicht nitrierte Salz wird hierdurch angegriffen, obgleich gerade umgekehrt wie das *p*-Nitrosalz. Denn die Konstante ist anfangs fast normal, sinkt aber rasch fast auf die Hälfte, um alsdann unveränderlich zu bleiben.



1. 0.1 g  $\text{NO}_2\text{H}$ , t von 30—500 Min.

K	0.00078	0.00084	0.00077	0.00058
	0.00047	0.00044	0.00046	0.00048
	0.00050	0.00048	0.00049	0.00049

2. 0.25 g  $\text{NO}_2\text{H}$ , t von 30—545 Min.

K	0.00088	0.00092	0.00085	0.00066
	0.00053	0.00050	0.00048	0.00048
	0.00048	0.00046	0.00049	0.00050
	0.00051	0.00051	0.00050	

Die Lösungen dunkeln allmählich und scheiden etwas feste Substanz ab. Die salpetrige Säure ist ebenfalls nach einiger Zeit nicht mehr nachweisbar, wirkt also auch hier nicht katalytisch, sondern nimmt an der Zersetzung teil.

Daß die Konstante stark sinkt und endlich bei viel kleineren Werten stehen bleibt, dürfte wohl davon herrühren, daß ein Teil des Salzes in der dunkelnden Lösung zu stickstoffhaltigen Umwandlungsprodukten fixiert worden ist, die nicht mehr Stickstoff entwickeln; dadurch wird die Konzentration des aktiven Stoffs und mit ihr natürlich auch die auf eine größere Konzentration bezogene Konstante sinken.

Die Einwirkung der salpetrigen Säure auf Nitrodiazoniumacetat, d. i. auf Lösungen von  $(\text{NO}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{N}_2\text{Cl} + n\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2\text{Na})$  wurde in ähnlicher Weise untersucht; sie wirkt hier, ebenfalls den Angaben von Schwalbe entsprechend, zersetzend, aber nicht, wie letzterer annahm, katalytisch; denn in dem Maße, als die salpetrige Säure verschwindet, nähern sich die K-Werte den Werten, die nach gleichen Zeiten aus nitritfreier Nitrodiazoniumacetatlösung erhalten wurden.

$\text{NO}_2, \text{C}_6\text{H}_4, \text{N}_2\text{Cl}; \nu = 7.5, + 5 \text{ g } (\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2\text{Na}, 3\text{H}_2\text{O}).$

a)	0.05 g	$\text{NO}_2\text{H}$ ,	t von	10—55	Min.,	K steigend	von	0.0027—0.0069		
b)	0.10	»	t	»	5—65	»	K	»	»	0.0038—0.0071
c)	0.15	»	t	»	5—65	»	K	»	»	0.0053—0.0075
d)	0.20	»	t	»	5—60	»	K	»	»	0.0076—0.0103
e)	0.25	»	t	»	5—60	»	K	zieml. konst.	»	0.0120—0.0100
f)	0.30	»	t	»	5—60	»	K	»	»	0.0132—0.0112

Die K-Werte bedeuten hier natürlich, wie in allen nicht homogen bleibenden Lösungen eigentlich nur die Geschwindigkeit der Abspaltung von Diazostickstoff, nicht die der Zersetzung der Diazoniumsalze. Letztere wird von ersterer umso mehr abweichen, je mehr sich andere (harzartige) Zersetzungsprodukte bilden. Immerhin geben die Konstanten doch ungefähr ein Bild des zeitlichen Verlaufes dieser Zersetzungen.

#### Zusammenfassung.

1. Diazoniumchloride ergeben erst nach längerem Verweilen im Exsiccator oder nach Überleiten von trockner Luft die maximalen Werte der Zersetzungsgeschwindigkeit in wäßriger Lösung. Frische Präparate zersetzen sich langsamer und scheinen danach Spuren eines Schutzstoffes zu enthalten, dessen Natur allerdings nicht ermittelt werden konnte. Diese Eigentümlichkeit analytischer reiner Diazolösungen macht es erklärlich, daß die Haltbarkeit technischer Diazolösungen in noch höherem Grade von unbekanntem Faktoren abhängig sein wird.

2. Verdünnte Diazoniumbromidlösungen zersetzen sich mit derselben Geschwindigkeit, wie verdünnte Chloridlösungen.

3. Mit zunehmender Konzentration steigt die Zersetzungsgeschwindigkeit sehr langsam, und zwar bei Bromidlösungen etwas rascher, als bei Chloridlösungen; wohl deshalb, weil das undissoziierte Bromid sich rascher zersetzt, als das undissoziierte Chlorid. Auch innerhalb derselben Diazolösung steigt die Zersetzungsgeschwindigkeit mit fortschreitender Zersetzung, wahrscheinlich durch die Bildung von Halogenbenzolen aus der frei gewordenen Halogenwasserstoffsäure.

4. Diazojodidlösungen zersetzen sich, auch in großer Verdünnung, viel rascher; wohl deshalb, weil der hier zur Hauptreaktion gewordene Übergang in Jodbenzole viel rascher verläuft, als die Phenolspaltung. Wegen des Nebeneinanderverlaufs verschiedener Vorgänge ergeben sich unter den üblichen Bedingungen keine Reaktionskonstanten.

5. Nitro-benzol-diazoniumlösungen zersetzen sich ebenfalls nur in sehr konzentrierten Lösungen etwas rascher; starke Säuren (Salzsäure) und schwache Säuren (Essigsäure) beeinflussen die Geschwindigkeit nicht merklich und üben namentlich auf die reinen Lösungen keine Schutzwirkung aus.

6. Diazoniumacetatlösungen zersetzen sich umso abnormer, je mehr das betreffende Acetat hydrolysiert, je schwächer also das betreffende Diazoniumhydrat ist; Natriumchlorid wirkt dieser Zersetzung von Nitrodiazoniumlösungen entgegen.

7. Salpetrige Säure zerstört Diazolösungen langsam, aber nicht katalytisch, sondern durch aktive Beteiligung an der Zersetzung.

### 558. A. Hantzsch: Über J. C. Cains Theorien der Diazoverbindungen und Ammoniumsalze.

(Eingegangen am 1. Oktober 1908.)

Vor einiger Zeit hat Hr. J. C. Cain in seiner »Chemistry of the Diazocompounds«<sup>1)</sup> fast sämtliche bisher wohl allgemein angenommenen Konstitutionsformeln der verschiedenen Gruppen der Diazokörper durch neue, teilweise sehr eigenartige Formeln ersetzt und dabei auch angeblich meine Theorie der Diazoverbindungen als völlig »unnötig« erwiesen. Da Hr. Cain den »unvollständigen Stand der Diazochemie« beklagt, aber diese Behauptung weder begründet noch selbst einen experimentellen Beitrag zur Vervollständigung des Standes der Diazochemie beibringt, so glaube ich auf Grund meiner langjährigen Beschäftigung mit den Diazoverbindungen doch berechtigt und sogar verpflichtet zu sein, den Stand der Diazochemie und Hrn. Cains Theorie der Diazoverbindungen kurz zu charakterisieren, zumal letztere durch ein Referat von C. A. Bischoff<sup>2)</sup> einem größeren Leserkreise zugänglich gemacht worden ist.

Darauf, daß Hr. Cain in der Einleitung seines Buches die ziemlich allgemeine Annahme meiner Theorie der Diazokörper teilweise mehr auf persönliche als auf sachliche Ursachen zurückführen will, habe ich natürlich nicht einzugehen, sondern nur zu berichtigen, daß Hr. Eibner, dessen »Geschichte der aromatischen Diazoverbindungen« durchaus im Sinne meiner Theorie gehalten ist, nicht, wie Hr. Cain deshalb anzunehmen scheint, ein »ehemaliger Schüler« von mir ist, und daß seine eben zitierte Arbeit nicht im geringsten von mir beeinflusst worden ist.

Hr. Cain verwirft zunächst die allgemein angenommene Blomstrandsche Formel der Benzoldiazoniumsalze; nachdem er zuerst<sup>3)</sup> die Formel  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \begin{array}{c} \text{N} \\ \vdots \\ \text{N} \end{array} \text{Cl}$  aufgestellt, sich aber inzwischen wohl

<sup>1)</sup> London, Edward Arnold, 1908; vergl. auch Journ. Chem. Soc. **91**, 1049.

<sup>2)</sup> Chem.-Ztg. 1908, Nr. 32, S. 413.    <sup>3)</sup> Chem. News **90**, 52.