

Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft

77. Jahrg. Nr. 9-10. — Abteilung B (Abhandlungen), S. 651—735. — 31. Januar 1945

118. Alfred Pongratz, Susanne Böhmert-Süß und Kurt Scholtis: Zur Thermochemie der Benzidin-Umlagerung.

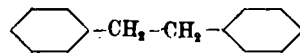
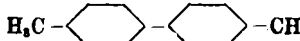
[Aus d. Kaiser-Wilhelm-Institut f. Physikal. Chemie u. Elektrochemie.]

(Eingegangen am 25. Juli 1944.)

In einer früher erschienenen Arbeit¹⁾ berichteten wir über die Umlagerung des Hydrazobenzols zu Benzidin. Wir folgerten, daß der maßgebende Vorgang die innermolekulare Umlagerung des entstandenen Kations ist. Demgemäß bleibt die Umlagerung aus, wenn etwa beide Iminwasserstoffatome der Hydrazobrücke acetyliert sind. Zweibasische Salze des Hydrazobenzols (Dihydrobromid und Dihydrojodid) konnten in reiner Form isoliert werden. Es wurde ferner gezeigt, daß die Benzidinumlagerung auch im nichtwäßrigen Medium eintritt, wenn Hydrazobenzol mehrere Stunden beispielsweise mit Methyljodid auf 100° erhitzt wird. Man erhält hierbei als Hauptprodukt Tetramethylbenzidin-dijodmethylat-tetrajodid als Ergebnis einer merkwürdigen Reaktionsfolge¹⁾.

Wir berichten nun über die ersten Ergebnisse einer systematischen thermochemischen Untersuchung von Problemen der organischen Chemie; wir sind uns bewußt, daß die aus den Versuchsergebnissen gezogenen Schlüsse mit zunehmender Erfahrung unter Umständen nicht im vollen Umfang aufrechterhalten werden können.

Der bedeutende Energiegewinn bei der Umlagerung von Hydrazobenzol zu Benzidin (rund 35 Kcal) beruht auf dem tiefgreifenden innermolekularen Umbau des Moleküls. Aus dem *N*-substituierten Anilin (Hydrazobenzol) entsteht ein kernsubstituiertes Amin und eine gegenüber dem Ausgangsstoff erheblich stärkere Base. Das umgelagerte Gebilde stellt überdies ein in sich geschlossenes konjugiertes System dar. Der auf die Konjugation entfallende Anteil vom gesamten Energiegewinn läßt sich abschätzen, wenn man etwa die Verbrennungswärmen von 1.2-Diphenyläthan und dem isomeren *p*-Ditolyl zum Vergleich heranzieht.

	Mol. Verbr.-Wärme konstant. Druck	Mol. Verbr.-Wärmen — Differenz
	1809.9 ²⁾	
		Δ = 10.2
	1799.7 ²⁾	

¹⁾ A. Pongratz u. Kurt Scholtis, B. 75, 138 [1942].

²⁾ L. Brill Landolt-Börnstein, 5. Aufl., 3. Erg.-Bd., S. 2896.

³⁾ Mittelwert aus den Werten von H. Bense u. G. S. Parks, Landolt-Börnstein, 5. Aufl., 3. Erg.-Bd., S. 2896, u. Stohmann, Landolt-Börnstein, 5. Aufl., Hptw., S. 1590.

Der Differenzwert von 10 Kcal je Mol wird zweifellos auch in der Verbrennungswärmen-Differenz des Isomerenpaares Hydrazobenzol-Benzidin enthalten sein.

Der Energieunterschied, wie er zwischen Hydrazobenzol- und Benzidinverbindungen besteht, läßt sich bekanntlich auf zwei voneinander unabhängigen Wegen ermitteln, die sich gegenseitig ergänzen:

1) Die Bestimmung der Verbrennungswärmen und 2) die direkte Messung der Umlagerungswärmen.

Die Verbrennungswärmen von Hydrazobenzol und Benzidin selbst sind schon lange Zeit bekannt⁴⁾, indessen weichen die Angaben untereinander beträchtlich ab. Wir haben deshalb neben einer Reihe von Neubestimmungen eine Wiederholung der Messungen an Hydrazobenzol und Benzidin für notwendig befunden, die Herr Professor Dr. W. A. Roth⁵⁾ in Freiburg i. Br. für uns ausgeführt hat.

Aus diesen Messungen (Tafel 1) ergibt sich, daß die Verbrennungswärmen-Differenz große Unterschiede zeigt, je nach dem ob die Imin-

Tafel 1.

(Nach unveröffentlichten Messungen von W. A. Roth).

Substanz	Mol. Verbrennungswärmen, konst. Druck	Mol. Verbrennungswärmen-Differenz
Hydrazobenzol	1590.4 ± 0.3	} 35.0 ± 0.4
Benzidin	1555.4 ± 0.3	
<i>N</i> -Acetyl-hydrazobenzol	1792.9 ± 2.8	} 36.8 ± 3.7
<i>N</i> -Acetyl-benzidin	1756.1 ± 2.4	
<i>N,N'</i> -Diacetyl-hydrazobenzol	2006.3 ± 1.1	} 67.9 ± 1.8
<i>N,N'</i> -Diacetyl-benzidin	1938.4 ± 1.4	
Hydrazobenzoldihydrojodid	1644.8 ± 6.0	} 67.8 ± 8.4
Benzidindihydrojodid	1577.0 ± 6.0	

wasserstoffatome oder die Aminwasserstoffatome des Hydrazobenzols bzw. Benzidins substituiert sind.

Es war schon seit langem unsere Absicht, auch Salze des Hydrazobenzols und des Benzidins zu verbrennen, weil wir gerade aus diesen Ergebnissen wichtige Schlüsse zu ziehen hofften. So erwarteten wir auf Grund der gewonnenen Verbrennungswerte von *N,N'*-Diacetyl-hydrazobenzol und *N,N'*-Diacetyl-benzidin etwa eine Verdoppelung des Unterschiedes der Energieinhalte bei den halogenwasserstoffsäuren Salzen des Hydrazobenzols und Benzidins gegenüber den Grundformen Hydrazobenzol und Benzidin. Wie aus der Tafel 1 hervorgeht, beträgt dieser Unterschied bei den Salzen rund 68 Kcal, ist also etwa doppelt so groß wie der Unterschied

⁴⁾ Werte für Hydrazobenzol: 1600.2/1605.5 (Petit, Lemoult, Landolt-Börnstein, 5. Aufl., Hptw., S. 1620); 1597.5 (Lemoult, Swietoslawski u. Popow, Landolt-Börnstein, 5. Aufl., 1. Erg.-Bd., S. 880); 1589.0 (Swietoslawski u. Bobinska, Landolt-Börnstein, 5. Aufl., 2. Erg.-Bd., S. 1650). Werte für Benzidin: 1565.1, 1561.9, 1569.8 u. 1557.8 (Lemoult, Petit, Landolt-Börnstein 5. Aufl., Hptw., S. 1617; Lemoult, Swietoslawski u. Popow, Landolt-Börnstein, 5. Aufl., 1. Erg.-Bd., S. 878).

⁵⁾ Wir sagen Hrn. Prof. Roth auch an dieser Stelle unseren verbindlichsten Dank.

bei den Grundformen (35.0 ± 0.4 Kcal). Leider mußte die Untersuchung der entsprechenden Dihydrobromide aus äußeren Gründen auf einen späteren Zeitpunkt verschoben werden.

Die Einbeziehung der entsprechenden Dihydrochloride in die Meßreihe ist nicht möglich, da sich nach den bisherigen Erfahrungen Hydrazobenzoldihydrochloride nicht in der notwendigen Reinheit gewinnen lassen. Der obige Befund an den Salzen zeigt uns, daß die Energiespanne bei der Umlagerung im sauren Medium, beispielsweise von Hydrazobenzol zu Benzidin, offenbar größer sein muß als die gefundene Verbrennungswärmen-Differenz von Hydrazobenzol und Benzidin. Die Messungen der Umlagerungswärmen^{*)} bestätigten diese Annahme. Die Einzelheiten und ausführlichen Meßergebnisse sind im Versuchsteil zusammengestellt.

Außer den Gesamtumlagerungswärmen Hydrazobenzol—Benzidin und *N*-Acetylhydrazobenzol—*N*-Acetylbenzidin bestimmten wir noch gesondert die Neutralisationswärmen von Benzidin und *N*-Acetylbenzidin gegen Salzsäure. Über diese Versuche unterrichtet die Tafel 2. Die molare

Tafel 2.
Umlagerungs- bzw. Neutralisationswärmen
von Hydrazobenzol- und Benzidinderivaten in Kcal.

Reaktion	Molare Umlagerungs- bzw. Neutralisationswärme
	50.00 ± 0.17
	25.43 ± 0.06
	51.74 ± 0.19
	16.55 ± 0.10

^{*)} Wir unterscheiden zwischen Verbrennungswärmen-Differenz und Umlagerungswärme. Erstere ergibt sich durch Differenzbildung der gefundenen Verbrennungswerte, während die Umlagerungswärme die bei der Umlagerungsreaktion auftretende Gesamtwärmetönung mißt, in der auch die Neutralisationswärme

Umlagerungswärme beträgt für Hydrazobenzol 50.00 ± 0.17 Kcal, für Acetylhydrazobenzol 51.74 ± 0.19 Kcal. Der etwa gleich hohe Wert für die Umlagerungswärme von *N*-Acetyl-hydrazobenzol zu *N*-Acetyl-benzidin ist unerwartet, wenn man bedenkt, daß in diesem Falle der Anteil der Neutralisationswärme am Gesamtwärmeaufkommen bloß 16.55 Kcal beträgt (25.43 ± 0.05 Kcal beim Benzidin). Mit diesem Ergebnis steht auch die gefundene Verbrennungswärmen-Differenz mit 36.8 ± 3.7 Kcal im Widerspruch. Sie wurde etwa um 10 Kcal größer erwartet, als sie gefunden wurde, wie sich durch eine Überschlagsrechnung ergibt⁷⁾. Z. Z. können wir diese Diskrepanz nicht deuten. Die Messungen der Umwandlungs- und Neutralisationswärmen sind aber untereinander nicht streng vergleichbar, da die Versuchsbedingungen nicht genau übereinstimmten (Verwendung von verschieden konzentrierter Salzsäure, unterschiedliche Löslichkeit des Endproduktes in der Salzsäure, verschiedene Lösungs- und Krystallisationswärmen usw.).

Aus den Werten der Verbrennungswärmen des zweifach acetylierten-Hydrazobenzols und Benzidins lassen sich noch weitere Schlüsse ziehen. Nach Tafel 3 zeigt der Verbrennungswert für das Inkrement

Tafel 3.

Einige Inkrementwerte für die $\text{CO} \cdot \text{CH}_3$ -Gruppe in der Hydrazobenzol-Benzidinreihe.

Substanz	Molare Verbrennungswärmen, konst. Druck	Verbrennungswärmen-Differenz je $\text{CO} \cdot \text{CH}_3$ -Gruppe	
Hydrazobenzol	1590.4 ± 0.3	} 202.5 ± 2.8	Mittel-W.
<i>N</i> -Acetyl-hydrazobenzol	1792.9 ± 2.8		
<i>N,N'</i> -Diacetyl-hydrazobenzol	2006.3 ± 1.1	} 213.4 ± 3.0	} 207.9 ± 1.1
Benzidin	1555.4 ± 0.3		
<i>N</i> -Acetyl-benzidin	1756.1 ± 2.4	} 200.7 ± 2.4	} 191.5 ± 1.4
<i>N,N'</i> -Diacetyl-benzidin	1938.4 ± 1.4		

$\text{CO} \cdot \text{CH}_3$ hierbei eine sehr starke konstitutive Beeinflussung, er macht beim Übergang von *N*-Acetyl-hydrazobenzol zu *N,N'*-Diacetyl-hydrazobenzol 213.4 ± 3.0 und vom *N*-Acetyl-benzidin zum *N,N'*-Diacetyl-benzidin 182.3 ± 2.8 Kcal aus.

Der Inkrementwert für die Acetylgruppe unterliegt im allgemeinen nur geringfügigen konstitutiven Beeinflussungen, wenn es sich um die Substitution von *C*- oder *O*-gebundenem Wasserstoff handelt (Tafel 4), wobei nur die Paare mit übereinstimmenden Zuständen einigermaßen vergleichbar sind. Indessen ist mit Ausnahme des Paares Anilin-Acetanilid die Abweichung vom Mittelwert (nach W. A. Roth 215.6 Kcal) nur unerheblich.

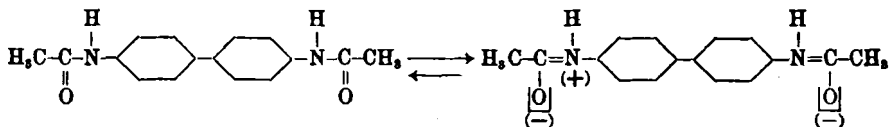
inbegriffen ist. Über die Umlagerungswärme Hydrazobenzol zu Benzidin findet sich bereits eine Notiz in M. Berthelot, *Thermochemie II*, S. 683, Paris 1897; sie wird mit 46.9 Kcal angegeben, ist somit nur um 3 Kcal kleiner als unser Wert.

⁷⁾ Bei einem Benzidinwert von 1555.4 ± 0.3 Kcal müßte für *N*-Acetyl-benzidin etwa ein Verbrennungswert von 1745 Kcal erwartet werden, wenn man der Rechnung für die Acetylgruppe im Durchschnitt 190 Kcal zugrunde legt.

Tafel 4.
Angaben in Kcal. (aus Landolt-Börnstein).

Substanz	Molar, Verbrennungswärmen, konst. Druck	Wert für die CO . CH ₃ -Gruppe
Benzol	782.3	} 206.7
Acetophenon	989.0	
Perylen	2334.7	
Diacetylperylen	2782.1	} 213.7
Anilin	815.0	
Acetanilid	1011.9	} 196.9
Äthanol	326.5	
Äthylacetat	539.0	} 212.5
Äthylacetat	539.0	
Acetessigester	754.1	
Naphthol-(1)	1185.9	} 206.5
2-Acetylnaphthol-(1)	1392.4	
Naphthol-(2)	1187.7	
1-Acetylnaphthol-(2)	1399.1	} 211.4

Aus der gefundenen Zunahme der Energiedifferenz von rund 35 Kcal beim Isomerenpaar Hydrazobenzol-Benzidin auf rund 68 Kcal, beim Isomerenpaar *N.N'*-Diacetyl-hydrazobenzol-*N.N'*-Diacetyl-benzidin, folgern wir weiter, daß die Konstitution solcher Säureamide sehr weitgehend der zwitterionischen Form im Sinne der Anschauungen von B. Eistert⁹⁾ entsprechen dürfte.



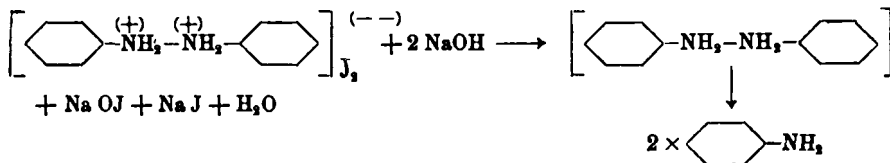
Zur Begründung führen wir an, daß der Energieunterschied zwischen Hydrazobenzoldihydrojodid und Benzidindihydrojodid, wie schon erwähnt, von gleicher Größe ist, weshalb wir auf einen polaren Bau des Säureamids schließen, der in der zwitterionischen Form verwirklicht ist.

Der beträchtliche Energieunterschied, wie er zwischen *N.N'*-Diacetyl-hydrazobenzol und *N.N'*-Diacetyl-benzidin gefunden wurde, wäre offenbar nicht vorhanden, wenn auch das *N.N'*-Diacetyl-hydrazobenzol ebenso extrem polar gebaut wäre. Aus dem gefundenen Inkrementwert für die Acetylgruppe beim Übergang von Hydrazobenzol zu *N.N'*-Diacetyl-hydrazobenzol ist zu folgern, daß bei der Substitution von Iminwasserstoffatomen im Hydrazobenzol durch Acetylgruppen kein elektromerer Umbau der Acetylaminogruppe statthat⁹⁾. Die Konstitution der von uns dargestellten

⁹⁾ Arndt u. Eistert, B. 71, 2040 [1938]; s. a. A. Hantzsch, B. 64, 661 [1931] u. K. v. Auwers, Ztschr. physik. Chem. [A] 179, 61 [1937].

⁹⁾ Damit stimmt der Gang der Schmelzpunkte der Reihen Hydrazobenzol, *N*-Acetyl-hydrazobenzol, *N.N'*-Diacetyl-hydrazobenzol und Benzidin, *N*-Acetyl-benzidin und *N.N'*-Diacetyl-benzidin überein. Hydrazobenzolreihe: 127.5°/161.4°/103.2°. Benzidinreihe: 127.4°/203.4°/322°.

halogenwasserstoffsaurer Salze bedarf indessen noch der Klärung. Wie wir gefunden haben¹⁰⁾, erfahren die Salze beim Behandeln mit wäßrigem Ammoniak oder Lauge z. Tl. eine anormale Spaltung. In etwa 50—60% Ausbeute bildet sich hierbei Anilin gemäß dem Schema:



Zusammenfassung.

Es werden die Verbrennungswärmen von Hydrazobenzol, Benzidin und einigen Derivaten des Isomerenpaares bestimmt. Die jeweilige Verbrennungswärmen-Differenz ist beträchtlichen konstitutiven Einflüssen ausgesetzt, die sich namentlich bei Substitution der Aminwasserstoffatome im Benzidin durch Acetylgruppen äußert. Daraus wird gefolgert, daß im Diacetylbenzidin vorzugsweise die polare Form des Säureamids nach B. Eistert vorliegt. Bei Substitution der Hydrazowasserstoffatome durch Acetylgruppen ist die Abweichung des Inkrements vom Mittelwert nur unerheblich.

Überdies werden die Umlagerungswärmen von Hydrazobenzol und *N*-Acetyl-hydrazobenzol sowie die Neutralisationswärmen von Benzidin und *N*-Acetylbenzidin bestimmt.

Hr. Heinz Lange hat uns durch die Konstruktion eines Luftthermostaten wesentlich geholfen.

Dem Direktor des Institutes, Hrn. Professor Thiessen, danken wir herzlichst für die Förderung unserer Untersuchungen. Zwei von uns (Süß und Scholtis) haben auch der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Gewährung eines Stipendiums zu danken.

Beschreibung der Versuche.

Darstellung und Reinigung der Präparate.

Hydrazobenzol (Kahlbaum reinst): 2-mal aus Chloroform, 1-mal aus Benzin und 1-mal aus Methanol umkrystallisiert. Schmp. 126.8—127.5° (Lit.: 126—127°).

Benzidin (Schuchard reinst): 1-mal aus Wasser, 1-mal aus Chloroform, 3-mal aus Benzol (Tierkohle) und 1-mal aus Benzol mit 15% Ligroinzusatz umkrystallisiert. Blaßbraunstichige Krystalle, Schmp. 127.3—127.5° (Lit.: 127—128°).

N-Acetyl-hydrazobenzol: Nach Stern¹¹⁾ aus Hydrazobenzol und Essigsäureanhydrid bei Zimmertemp.; 3-mal aus Äthanol: Schmp. 161.0—161.8° (Lit.: 159°).

N-Acetyl-benzidin: Aus *N*-Acetyl-hydrazobenzol und konz. Salzsäure¹²⁾. Wurde 3-mal aus Isobutylalkohol unter Tierkohlezusatz und 1-mal aus Äthanol umkrystallisiert. Schmp. 203.0—203.8° (Lit.: 199°).

N,N-Diacetyl-hydrazobenzol: Wurde aus Hydrazobenzol und Essigsäureanhydrid hergestellt¹³⁾. 10 Tle. Hydrazobenzol werden in 120 Tln. Essigsäureanhydrid gelöst und 6 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Danach wird der größte Teil des Essigsäureanhydrids abdestilliert, nach dem Erkalten mit Wasser aufgeköcht und mit fester Soda neutralisiert.

¹⁰⁾ K. H. Schuler, Dipl.-Arbeit, Berlin 1944.

¹¹⁾ B. 17, 380 [1884].

¹²⁾ A. Pongratz u. K. Scholtis, B. 75, 142 [1942].

¹³⁾ H. Schmidt u. G. Schultz, A. 207, 327 [1881].

Das ausgeschiedene Öl erstarrt zu Krystallen. 3-mal aus vergälltem und 1-mal aus reinem Äthanol umkrystallisiert; Schmp. 102.8—103.8° (Lit.: 105°).

N.N'-Diacetyl-benzidin: Aus Benzidin und Eisessig durch Kochen unter Rückfluß¹⁴). 2-mal aus siedendem Benzaldehyd und 1-mal aus Eisessig umkrystallisiert; Schmp. 321—323° (Lit.: 317—320°), ohne deutlich zu schmelzen.

Nach Versuchen von Karlheinz Schuler.

Hydrazobenzoldihydrojodid: 10 g Hydrazobenzol (Schmp. 126°) werden in 100 ccm Methyljodid (frisch dest. und über CaCl₂ getr.) bei Zimmertemp. lichtgeschützt etwa 2 Tage sich selbst überlassen. Die ausgefallenen Krystalle werden mit absol. Äther ausgekocht. Blaßgelbe Kryställchen, die bei etwa 210° unter Zers. schmelzen. In Wasser sehr leicht löslich, ebenso in absol. Alkohol (3:10), während das zugehörige Benzidindihydrojodid in absol. Alkohol praktisch unlöslich ist. Aus Alkohol krystallisiert Hydrazobenzoldihydrojodid in schönen Prismen. Z. Tl. wurde das nicht umkrystallisierte, aber mit Äther ausgekochte Hydrazobenzoldihydrojodid in der calorimetrischen Bombe verbrannt.

C₁₂H₁₄N₂J₂. Ber. J 57.68. Gef.¹⁵) J 57.98 (Carius), 57.86, 57.55 (Leipert).

Benzidindihydrojodid: Ein Gew.-Tl. Benzidin (Schering reinst) wird in 25 Vol.-Tln. Wasser bei Raumtemp. suspendiert und 5 ccm Jodwasserstoffsäure (d 1.70) zugefügt; man kocht bis zur vollständigen Lösung und läßt erkalten. Die ausgeschiedenen gelblichen Krystalle werden aus heißem, mit etwas Jodwasserstoffsäure angesäuertem Wasser unter Zusatz von Aktivkohle umkrystallisiert. Fast weiße quadratische Plättchen, die bis 300° nicht schmelzen.

C₁₂H₁₄N₂J₂. Ber. J 57.68. Gef. J 56.10 (Carius), 57.73 (Leipert).

Hydrazobenzoldihydrobromid: 10 g Hydrazobenzol werden durch einen Schenkel einer Kühlfalle eingebracht, der Schenkel mit einem CaCl₂-Verschluß versehen, die Birne auf — 20° gekühlt und durch den anderen Schenkel nach Herstellung der Hahnschliffverbindung Methylbromid-Gas eingeleitet. Sobald sich etwa 100 ccm Methylbromid verdichtet haben, werden beide Schenkel abgeschmolzen. Nach 44 Stdn. wird unter entsprechender Kühlung das Reaktionsgefäß geöffnet und das ausgeschiedene Hydrazobenzoldihydrobromid abgesaugt, mit absol. Äther gewaschen und ausgekocht. Schmp. etwa 240° (Zers.). Weiße Kryställchen. Sehr leicht löslich in kaltem Wasser. Leicht löslich in absol. Alkohol.

C₁₂H₁₄N₂Br₂. Ber. Br 46.12. Gef. Br 45.10 (Carius).

Benzidindihydrobromid: Wurde in analoger Weise wie das Benzidindihydrojodid durch Zufügen von 5 ccm 48-proz. Bromwasserstoffsäure zu einer Suspension von 1 g Benzidin in 25 ccm Wasser hergestellt und gereinigt. Weiße quadratische Plättchen. Bis 300° kein Schmelzpunkt.

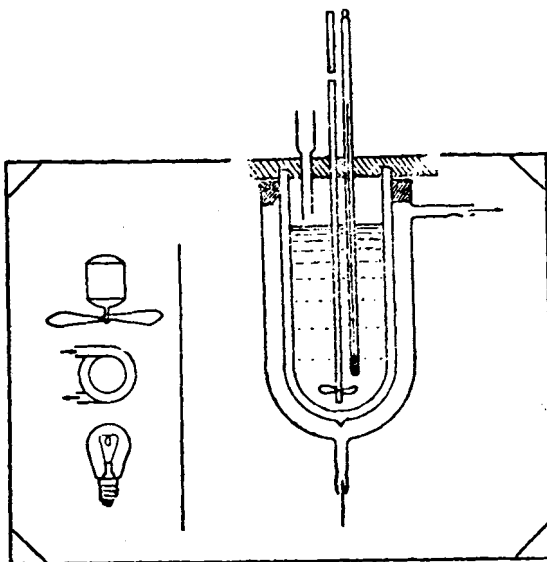
C₁₂H₁₄N₂Br₂. Ber. Br 46.12. Gef. Br 45.50 (Carius).

¹⁴) Strakosch, B. 5, 236 [1872].

¹⁵) Die Halogenbestimmung wurde mit dem nicht umkrystallisierten Präparat durchgeführt.

Als Calorimeterflüssigkeit verwendeten wir Salzsäure bestimmter Konzentration, die einerseits die Umlagerung bewirkte und gleichzeitig die entwickelte Wärme aufnahm. In einer Menge von 250 ccm verwendet, ergaben sich bei einer mittleren Einwaage von etwa 2.5 g Temperaturerhöhungen bis zu 3 Grad.

Die Bestimmung des Wasserwertes wurde mit Hilfe der Lösungswärme von Kaliumchlorid in Wasser nach den Präzisionsmessungen von F. Wüst und E. Lange¹⁶⁾ vorgenommen. Die spezifische Wärme der Salzsäure in Abhängigkeit von Temperatur und Konzentration ermittelten wir durch graphische Interpolation nach den Zahlen von Wreowsky¹⁷⁾ und Kaigorodoff. Der mittlere Fehler wurde in der üblichen Weise nach der Formel $F_m = \sqrt{\frac{\sum r^2}{n(n-1)}}$ bestimmt und die Strahlungskorrektur nach dem vereinfachten Verfahren von W. A. Roth¹⁸⁾ gemäß der Formel $\frac{\Delta t_1}{\Delta t} - a(T_m - T_1)$ ermittelt, wobei T_1 = Endtemperatur der Vorperiode, t_1 = die Dauer der Vorperiode in Minuten, a = die Gangänderung (Summe des beobachteten Ganges der Vor- und Nachperiode pro Grad) und T_m = die mittlere Temperatur zwischen 2 Ablesungen bedeuten. Von einer Fadenkorrektur des Thermometers haben wir abgesehen, weil die Temperaturunterschiede zwischen Thermometerkugel und der Umgebung des Fadens nur unerheblich waren.



Abbild. Apparat zur Messung der Umlagerungswärmen.

Gang der Messung der Umlagerungswärmen.

Ein Weinhold-Becher von etwa 300 ccm Inhalt wurde in einem Luftthermostaten an einer Kunststoffplatte mit entsprechenden Aussparungen für Einfülltrichter, Rührwerk und Beckmann-Thermometer montiert (s. Abbild.). Die Temperaturkonstanz des Thermostaten betrug

¹⁶⁾ Landolt-Börnstein, 5. Aufl., 1. Erg.-Bd., S. 842.

¹⁷⁾ Landolt-Börnstein, 5. Aufl., 1. Erg.-Bd., S. 692.

¹⁸⁾ A. 373, 254 [1910].

$\pm 0.5^\circ$. Bei zeitlich späteren Versuchen wurde der Weinhold-Becher mit einem Mantel versehen, der mit Wasser konstanter Temperatur, wie es der Höppler-Thermostat liefert, durchflossen war. Ein systematischer Gewinn der Meßgenauigkeit wurde jedoch durch diese Anordnung nicht erzielt, ebensowenig wurde durch Verwendung von Invertseife (Zephrol, I. G.-Produkt) eine bessere Übereinstimmung der Versuchswerte untereinander erhalten. Bei einer Reihe von Versuchen, die aber in dieser Arbeit nicht ausgewertet sind, wurde die Messung noch vor Erreichen der Temperaturumkehr abgebrochen und das ausgeschiedene Benzidindihydrochlorid durch gründliches Waschen mit Wasser auf der Nutsche gelöst und der Rückstand als nicht umgesetztes Hydrazobenzol in Rechnung gestellt. Dieses Verfahren hat sich aber nicht bewährt, wir haben daher später den Versuch erst nach der Temperaturumkehr abgebrochen, zumal bei dieser Arbeitsweise der wasserunlösliche Rückstand unerheblich ist. Der Rückstand erreichte aber auch bei der früheren Arbeitsweise im Durchschnitt kaum 1% der Einwaage. Der absol. Betrag der Erhebung der Endtemperatur über die Thermostatentemperatur ist — wenn überhaupt — auf das Endergebnis nur von geringfügigem Einfluß (s. Tafel 5). Die Übereinstimmung der Werte bei der Versuchsreihe: Neu-

Tafel 5.
Umwandlungswärme Hydrazobenzol-Benzidin.

Nr.	Einwaage in g	Thermostat	Endtemp.	Endtemp. minus Thermostattemp.	ΔT	Dauer der Hauptperiode in Min.	Salzsäure Dichte	Mittl. spez. Wärme der HCl	Molare Umwandlungswärme	
									gef.	korr.
58	2.4796	22.8	25.0	2.2	3.248	24	1.107	0.6985	49.63	49.79
59	2.4726	23.6	25.3	1.7	3.250	25	"	0.6986	49.81	49.87
60	2.4784	23.1	25.1	2.0	3.303	22	"	0.6985	50.50	50.45
61	2.4672	23.1	24.8	1.7	3.274	21	"	0.6983	50.27	50.45
67*)	2.2500	24.9	26.1	1.2	2.975	31	"	0.6993	50.48	50.48
69*)	2.4635	25.0	25.9	0.9	3.135	52	1.090	0.7860	50.27	50.00
71*)	2.4748	25.0	26.5	1.5	3.079	61	"	0.7364	49.15	49.36
85*)	2.3689	22.9	24.4	1.5	3.130	31	1.107	0.6981	50.39	50.39
86*)	2.4852	23.0	24.9	1.9	3.360	39	"	0.6984	51.56	49.50

$$Q = 50.00 \pm 0.17 \text{ Kcal/Mol}$$

*) Wassermantel mit Höppler-Ultrathermostat. *) Zusatz von 5 Tropfen Zephrol.

tralisationswärme Benzidin-Benzidindihydrochlorid (Tafel 6) ist eine erfreulich gute. Auch hier zeigt sich im Hinblick auf die kurze Dauer der

Tafel 6.
Neutralisationswärme Benzidin-Benzidindihydrochlorid.

Nr.	Einwaage in g	Thermostat	Endtemp.	Endtemp. minus Thermostattemp.	ΔT	Dauer der Hauptperiode in Min.	Salzsäure Dichte	Mittl. spez. Wärme der HCl	Neutralisationswärme	
									gef.	korr.
30	3.9986	22.1	23.2	1.1	2.896	9	1.161	0.6104	25.29	25.35
31	3.9966	22.2	23.8	1.6	2.886	8	"	0.6109	25.23	25.30
75*)	3.9738	25.0	25.8	0.8	2.889	9	"	0.6121	25.65	25.61
76*)	3.9510	25.0	25.5	0.5	2.854	8	"	0.6120	25.48	25.44
77*)	3.9638	25.0	25.4	0.4	2.865	7	"	0.6119	25.49	25.45

$$Q = 25.43 \pm 0.05 \text{ Kcal/Mol}$$

*) Wassermantel mit Höppler-Ultrathermostat.

Hauptperiode (im Mittel 8 Min.), daß die absol. Temperaturdifferenz zwischen Endtemperatur und Thermostaten-temperatur auf das Meßergebnis nicht von erkennbarem Einfluß ist. Die Fehlerquellen bei der Bestimmung der Umlagerungswärme Hydrazobenzol zu Benzidindihydrochlorid beruhen sicher zum größten Teil darauf, daß unter Umständen beim Einrühren des gepulverten Hydrazobenzols vorübergehende Zusammenballungen der Substanz eintreten, so daß der weitere Fortgang der Reaktion sehr verzögert wird.

Die bei der Umlagerung von *N*-Monoacetyl-hydrazobenzol benutzte hochkonz. Salzsäure (d 1.192) bewirkt ihrerseits einen rascheren Verlauf der Umlagerung, so daß die Dauer der Hauptperiode nur in einigen Fällen die Zeit von 40 Min. überschritten hat (Tafel 7). Auch diese Versuchsreihe

Tafel 7.
Umlagerung von *N*-Monoacetyl-hydrazobenzol \rightarrow *N*-Monoacetyl-benzidin.

Nr.	Einwaage in g	Thermostat	Endtemp.	Endtemp. minus Thermostattemp.	ΔT	Dauer der Hauptperiode in Min.	Salzsäure Dichte	Mittl. spez. Wärme der HCl	Molare Umwandlungswärme gef. korr.	
51	3.0004	25.3	26.5	1.2	3.715	38	1.192	0.5868	52.48	52.61
52	2.9885	25.3	27.1	1.8	3.620	35	"	0.5872	51.38	52.33
56	2.9541	25.5	27.1	1.6	3.621	42	"	0.5872	52.00	51.85
57	3.0261	25.5	27.4	1.9	3.642	33	"	0.5875	51.07	51.07
78*)	2.5311	25.0	26.2	0.2	3.359	42	"	0.5856	50.92	51.80
79*)	2.4964	25.0	25.1	0.1	2.967	41	"	0.5855	50.66	51.08
80*)	2.5786	25.0	25.2	0.2	3.075	42	"	0.5856	50.81	51.49
88*)	2.4881	25.1	26.8	1.7	2.939	36	"	0.5872	50.27	51.72

$$Q = 51.74 \pm 0.19$$

*) Wassermantel mit Höppler-Ultrathermostat. *) Zusatz von 5 Tropfen Zephrol.

zeigt, daß die Größe des Ausdrucks Endtemperatur minus Thermostaten-temperatur die gefundene Umwandlungswärme nicht erkennbar beeinflußt. Entsprechend der besseren Übereinstimmung in der Dauer der Hauptperiode ist auch die Versuchsstreuung geringer als bei der Umlagerung von Hydrazobenzol zu Benzidin. In der Tafel 8 finden sich die Werte für die Neutralisationswärme des *N*-Acetyl-benzidins.

Tafel 8.
Neutralisationswärme von *N*-Acetyl-benzidin \rightarrow *N*-Acetyl-benzidindihydrochlorid.

Nr.	Einwaage in g	Thermostat	Endtemp.	Endtemp. minus Thermostattemp.	ΔT	Dauer der Hauptperiode in Min.	Salzsäure Dichte	Mittl. spez. Wärme der HCl	Neutralisationswärme gef. korr.	
83*)	2.4997	22.5	22.8	0.3	0.968	6	1.192	0.5842	16.48	16.65
84*)	2.5000	22.5	22.8	0.3	0.961	8	"	0.5839	16.31	16.44

$$Q = 16.55 \pm 0.10$$

*) Wassermantel mit Höppler-Ultrathermostat.

Fehlerquellen grundsätzlicher Art mußten leider in Kauf genommen werden, wie etwa der, der durch die fortlaufenden Konzentrationsänderungen der Salzsäure entsteht, da ein Teil des gelösten Chlorwasserstoffs

für die Salzbildung herangezogen wird. Dazu kommt die Schwierigkeit der Temperaturkorrektur des gemessenen Temperaturintervalles, da es sich nicht bloß um den Wärmeaustausch einer plötzlich ausgelösten Reaktion handelt, sondern um eine dem Zeitgesetz der monomolekularen Reaktion gehorchenden. Ferner muß die Messung der Umwandlungswärme von Acetylhydrazobenzol in konz. Salzsäure vorgenommen werden; hierbei werden fortlaufend wenn auch nur geringfügige Mengen Chlorwasserstoff entbunden, ein Vorgang, der dem System merkbar Wärme entzieht. Man erkennt dies auch daran, daß zu Beginn der Vorperiode trotz der höheren Außentemperatur die Temperatur zunächst sinkt und erst nach einiger Zeit zu steigen beginnt. Indessen ist der Gang der Vorperiode geringer als bei Verwendung der weniger konz. Salzsäure. Das gleiche gilt für die Messung der Neutralisationswärme von *N*-Acetylbenzidin.

119. Günther O. Schenck: Über Autoxydation in der Furanreihe, II. Mittell.: Über Autoxydation von Furan und 2.5-Dimethylfuran.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Halle/Saale.]

(Eingegangen am 26. Juli 1944.)

In einer ersten vorläufigen Mitteilung¹⁾ berichtete ich von der Aufindung des Furanperoxyds $C_8H_8O_4$, das sich bei der Einwirkung von Sauerstoff auf Furan (I) bei gewöhnlicher Temperatur allmählich bildet. Der eingehenden Untersuchung dieser interessanten, in ihrer Konstitution noch rätselhaften Verbindung, die bei der katalytischen Hydrierung zu 30—40% in den Succinaldehyd (II) überzugehen vermag, standen vor allem Schwierigkeiten in der Materialbeschaffung entgegen. Ich hoffte, sie durch Untersuchung des bei der Autoxydation des 2.5-Dimethylfurans (III) von mir erwarteten Peroxyds umgehen zu können und wurde darin durch folgenden Versuch bestärkt:

Ich schüttelte reinstes Dimethylfuran mit Sauerstoff, wobei nach einer kurzen Induktionsperiode eine (verglichen mit der Autoxydation des Furans) recht lebhafte Sauerstoffaufnahme eintrat. Nach 2 Tagen wurde der Versuch abgebrochen und die gesamte autoxydierte Flüssigkeit, die Kaliumjodid-Stärkepapier sofort bläute, mit Palladium-Bariumsulfat-Kontakt hydriert. Die Wasserstoffaufnahme betrug annähernd das doppelte Volumen des verbrauchten Sauerstoffs, und als Hydrierungsprodukt konnte, wie in Analogie zur Bildung von Succinaldehyd (II) aus Furanperoxyd erwartet wurde, Acetylaceton (IV) nachgewiesen werden. Hiernach schien also die Autoxydation des 2.5-Dimethylfurans einen ähnlichen Verlauf wie beim Furan genommen zu haben.

Beim Versuch, das Peroxyd durch Fällung mit Petroläther (auf solche Weise wird das Furanperoxyd isoliert) aus autoxydiertem Dimethylfuran abzuscheiden, erhielt ich jedoch nur ein dunkles Öl, in dem nach seinen Reaktionen zwar ein Peroxyd vorlag, dessen Eigenschaften aber die nähere Untersuchung erschwerten; bei der katalytischen Hydrierung auch dieses Produktes konnte Acetylaceton (IV) gefaßt werden.

¹⁾ Naturwiss. 31, 387 [1943].