

Krystalle, welche bei weiterer Elektrolyse wieder in Lösung gehen. Der nach 48 Stunden unterbrochene Versuch lieferte bei der geschil-derten Bearbeitungsweise ausser der erwähnten violetten Base *o*- und *p*-Chloranilin.

Bei Benutzung des Reactionselementes mit 1.5procentiger Schwefel-säure als Anodenflüssigkeit, porösem Kohlecyylinder und einer Kohlen-kathode sind in 40 Stunden 30 g Nitrobenzol vollständig reducirt. Ausbeute und Producte sind die gleichen, wie die, welche bei Ein-leitung eines Stromes entstehen.

Anders gestaltet sich der Versuch, wenn man die klare Lösung von 10 g Nitrobenzol in einem Gemisch von 100 ccm Alkohol und 30 ccm Salzsäure der elektrolytischen Reduction entweder durch Ein-leiten des Stromes oder als Kathodenflüssigkeit eines Reactions-elementes unterwirft. Die Hauptmenge des Nitrobenzols wird in salz-saures Benzidin verwandelt, welches zum Theil bereits während der Elektrolyse auskrystallisiert. Gleichzeitig entsteht Azobenzol und Chlor-anilin. Die Ausbeuten der einzelnen Producte sind von der Dauer der Elektrolyse bezw. von der Stärke des Stromes abhängig.

Eine merkwürdige Umwandlung erleidet auch das Anilin bei der elektrolytischen Reduction in rauchender Salzsäure. Es bildet sich eine feste, äusserst zersetzbliche Base, welche bereits bei dem Stehen an der Luft wieder in Anilin übergeht.

Genauere Angaben über die letzten Reactionen muss ich einer bald folgenden ausführlichen Veröffentlichung nach Abschluss der Untersuchung vorbehalten.

348. Heinrich Goldschmidt und R. U. Reinders:
Untersuchungen über die Geschwindigkeit des Uebergangs von
Diazoamidokörpern in Amidoazoverbindungen.

[II. Mittheilung.]

(Eingegangen am 13. Juli.)

In unserer kürzlich erschienenen ersten Mittheilung¹⁾ über diesen Gegenstand haben wir gezeigt, inwiefern die Umwandlungsgeschwin-digkeit des Diazoamidobenzols beim Arbeiten in Anilinlösung von der Menge des zugesetzten salzauren Anilins und von der Temperatur abhängig ist. Im Folgenden seien zunächst die Versuche besprochen, die wir mit anderen Diazoamidokörpern angestellt haben.

¹⁾ Diese Berichte 29, 1369.

4. Diazoamidobenzoltoluol in Anilinlösung.

Nach den Untersuchungen von Goldschmidt und Baudach¹⁾ werden Diazoamidokörper, die ein oder zwei Radicale enthalten, die nicht Phenyl sind, durch salzaures Anilin in Aniliolösung zunächst in Diazoamidobenzol verwandelt, das schliesslich in Amidoazobenzol übergeht. Eine Ausnahme schien das Diazoamidobenzoltoluol, C₆H₅·N₂·NH·C₆H₄·CH₃p, zu bilden, das unter diesen Umständen das isomere p-Toluulazoanilin liefert. Wir haben daher zunächst diese Umwandlung studirt. Die Versuchsanordnung war ganz dieselbe, wie beim Diazoamidobenzol.

Tabelle 10.

Temperatur = 25°.

50 g Anilin.

1.295 g salzaures Anilin (0.2 normal).

5.275 g Diazoamidobenzoltoluol (0.5 normal).

t in Stunden	Gewicht des Gemenges	Gehalt an C ₁₃ H ₁₃ N ₃	ccm Stickstoff	Barometerstand	Temperatur	Procente Diazostickstoff	k
22.5	3.960	0.3690	22.8	772	12.5	7.40	0.0113
48.6	4.590	0.4280	12.4	764.7	12.5	3.49	0.0119
71.3	5.945	0.5543	7.6	768	12.5	1.64	0.0127
143.7	5.290	0.4932	2.6	753	14.5	0.41	0.0105

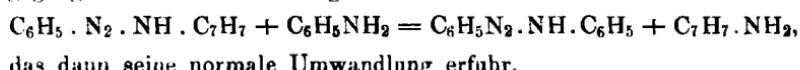
$$k = 0.0116.$$

Bei der Berechnung der Versuche wurde insofern etwas anders verfahren, als früher, indem in der Formel

$$k = \frac{1}{t} \log \frac{a}{a-x}$$

für a nicht mehr 14.22, sondern 13.27, der Procentgehalt des Diazoamidobenzoltoluols an Diazostickstoff eingesetzt wurde.

Vergleicht man die gefundene Constante 0.0116 mit der bei der Umwandlung des Diazoamidobenzols bei derselben Temperatur und derselben Concentration des salzauren Anilins erhaltenen, 0.0123, so fällt die nahe Uebereinstimmung auf. Dies veranlasste uns, zu untersuchen, ob nicht das Endproduct der Reaction vielleicht Amidoazobenzol sei. In der That zeigte es sich, dass dieser Körper und nicht das erwartete Toluulazoanilin vorlag. Das Diazoamidobenzoltoluol war demnach offenbar unter den obwaltenden Verhältnissen analog anderen Diazoamidokörpern, zunächst in Diazoamidobenzol übergegangen nach der Gleichung:



¹⁾ Diese Berichte 25, 1347.

5. Umwandlung von *p*-Diazoamidotoluol in
p-Toluidinlösung durch salzaures *p*-Toluidin.

Diese Umwandlung wurde studirt, um die Verhältnisse beim Uebergang eines Diazoamidokörpers in eine Orthoamidoazoverbindung kennen zu lernen. Die Versuchsanordnung war ganz dieselbe, wie beim Arbeiten mit Anilin, nur musste natürlich des hohen Schmelzpunkts des *p*-Toluidins wegen eine höhere Temperatur gewählt werden. Die Berechnung der Geschwindigkeitskonstante erfolgte wieder nach der bekannten Formel, für *a* wurde 12.44, der Procentgehalt an Diazostickstoff im Diazoamidotoluol eingesetzt.

Tabelle 11.

Temperatur = 45°.

25 g *p*-Toluidin.0.1794 g salzaures *p*-Toluidin (0.05 normal).2.812 g *p*-Diazoamidotoluol.

t in Stunden	Gewicht des Gemenges	Gehalt an C ₁₄ H ₁₅ N ₃	ccm Stickstoff	Barometerstand	Temperatur	Procente Diazo-stickstoff	k
22.3	4.5144	0.4506	36.9	768	11	9.82	0.00461
49.1	4.4678	0.4459	26.5	762	10	7.10	0.00496
74.5	4.7922	0.4753	20.2	767	9	5.40	0.00486
100.0	4.3282	0.4320	13.4	772	11	3.76	0.00519

k_{0.05} = 0.0049.

Tabelle 12.

Temperatur = 45°.

25 g *p*-Toluidin.0.3587 g salzaures *p*-Toluidin (0.1 normal).2.812 g *p*-Diazoamidotoluol (0.5 normal).

t in Stunden	Gewicht des Gemenges	Gehalt an C ₁₄ H ₁₅ N ₃	ccm Stickstoff	Barometerstand	Temperatur	Procente Diazo-stickstoff	k
21.7	4.4675	0.4459	28.6	773	11	7.74	0.0095
26.6	4.5160	0.4507	26	771	11.5	6.93	0.0095
46.5	4.4550	0.4447	16.7	766	11.5	4.48	0.0095
71.8	9.1776	0.9161	18.8	771	13	2.45	0.0098

k_{0.1} = 0.0095.

Die Geschwindigkeitskonstante zeigt sich wieder proportional der Concentration des salzauren Salzes. Ferner sieht man, dass die Umwandlung in den Orthoamidoazokörper beträchtlich langsamer vor sich geht, als die des Diazoamidobenzols in *p*-Amidoazobenzol. Für letztere Reaction hatten wir bei 45° und unter Anwendung einer

0.1 norm. Lösung von salzaurem Anilin die Constante 0.081 gefunden, also einen fast neunmal so grossen Werth.

6. Umwandlung des Diazoamidobenzols in Anilinlösung durch trichloressigsäures und dichloressigsäures Anilin.

Zur Aufklärung der Wirkungsweise des salzauren Anilins beim Uebergang des Diazoamidobenzols in Amidoazobenzol schien es uns angezeigt, oben genanntes Salz durch andere Anilinsalze zu ersetzen. Ist es das Anilinsalz als solches, das die Umwandlung beschleunigt, so schien es nicht unwahrscheinlich, dass verschiedene Anilinsalze die Umwandlung gleich schnell bewirken würden.

Die Auswahl an Salzen, die zur Anwendung kommen konnten, war keine grosse. Anilinsulfat und ebenso Anilinoxalat sind bei 25° in Anilin so wenig löslich, dass sie nicht geeignet erschienen. Schwache organische Säuren konnten darum nicht angewendet werden, weil sie bei längerem Stehen in Anilinlösung in die Anilide übergehen. So zeigte es sich z. B., dass o-Toluylsäure zwar die Umwandlung, allerdings sehr langsam, bewirkt dass aber die Reactionsgeschwindigkeit, je länger die Reaction dauert, immer kleiner wird, was durch die Bildung eines Anilids zu erklären ist. Von den drei Chloressigsäuren war Monochloressigsäure nicht brauchbar, denn als Aniliumonochloracetat in Anilin gelöst wurde, trat bald Abspaltung von Salzsäure ein. So blieben uns nur Trichloressigsäure und Dichloressigsäure übrig, die in Form der von Beamer und Clarke¹⁾ beschriebenen Anilinsalze zur Verwendung kamen. Von diesen Salzen war das Trichloracetat, das in Anilin leicht löslich ist, bequem zu verwenden. Das Dichloracetat hingegen löst sich in Anilin nicht leicht, sodass ziemlich verdünnte Lösungen in Anwendung kommen mussten.

Tabelle 13.

Temperatur = 25°.

25 g Anilin.

1.2776 g Anilintrichloracetat (0.2 normal).

2.46 g Diazoamidobenzol (0.5 normal).

t in Stunden	Gewicht des Gemenges	Gehalt an C ₁₂ H ₁₁ N ₃	com Stickstoff	Barometerstand	Temperatur	Procente Diazostickstoff	k
20.6	3.340	0.2862	23.3	752	15	9.39	0.00877
44.5	4.145	0.3548	17.7	761	16.5	5.78	0.00871
71.5	4.655	0.3978	11.7	762	18	3.39	0.00871

$$k_{0.2} = 0.00873.$$

¹⁾ Diese Berichte 12, 1067.

Das Anilinrichloracetat wirkt demnach langsamer, als Anilinchlorhydrat, denn für letzteres wurde für $k_{0.2}$ 0.0123 gefunden. Noch langsamer verläuft die Umwandlung mit Anilindichloracetat, wie aus den folgenden Tabellen ersichtlich ist.

Tabelle 14.

Temperatur = 25°.

25 g Anilin.

0.2775 g Anilindichloracetat (0.05 normal).

2.46 g Diazoamidobenzol (0.5 normal).

t in Stunden	Gewicht des Gemenges	Gehalt an C ₁₂ H ₁₁ N ₃	ccm Stickstoff	Barometerstand	Temperatur	Procente Diazostickstoff	k
20.2	3.5806	0.3175	36.7	764	15.5	13.50	0.00111
47.0	5.8371	0.5177	52.6	758	17	11.69	0.00180
120	5.4810	0.4860	37.2	770	16	9.00	0.00165
191	7.4033	0.6570	33.7	764.5	12	6.02	0.00195

$$k_{0.05} = 0.00111.$$

Hier wurde nicht der Mittelwerth der gefundenen Constanten genommen, sondern der Anfangswerth. Es zeigte sich nämlich nach Beendigung des Versuches, dass die Anilinlösung eine kleine Menge Salzsäure enthielt, die wohl die nachherige starke Steigung der k-Werthe veranlasst hatte. Etwas Aehnliches zeigte sich bei der zweiten Versuchsreihe mit Anilindichloracetat (Tabelle 15), bei der die k-Werthe gleichfalls anstiegen. Bei der letzten Reihe (Tabelle 16) wurden die Werthe für k constant gefunden, Salzsäure war in der Lösung nicht nachweisbar. Die Salzsäureabspaltung bei den ersten Versuchsserien dürfte wohl durch eine Spur Feuchtigkeit bewirkt worden sein.

Tabelle 15.

Temperatur = 25°.

25 g Anilin.

0.555 g Anilindichloracetat (0.1 normal).

2.46 g Diazoamidobenzol (0.5 normal).

t in Stunden	Gewicht des Gemenges	Gehalt an C ₁₂ H ₁₁ N ₃	ccm Stickstoff	Barometerstand	Temperatur	Procente Diazostickstoff	k
46.4	3.770	0.3311	31.7	775	14	11.42	0.00205
70.25	3.870	0.3399	27.8	772	13.5	9.75	0.00232
117.4	4.340	0.3812	20.5	760	13	6.31	0.00300
167.7	4.390	0.3855	15.1	753.5	16	4.51	0.00297

$$k_{0.1} = 0.00205.$$

Tabelle 16.

Temperatur = 25°.

75 g Anilin.

2.22 g Anilindichloracetat (0.133 normal).

7.387 g Diazoamidobenzol (0.5 normal).

t in Stunden	Gewicht des Gemenges	Gehalt an $C_6H_5N_3$	ccm Stickstoff	Baro- meter- stand	Tem- peratur	Procente Diazo- stickstoff	k
19.7	3.540	0.3091	32.8	753	9.5	12.55	0.00276
67.9	5.855	0.5112	39.6	756	12	9.08	0.00287
93.3	5.300	0.4627	30.2	761	18	7.68	0.00286
165	4.610	0.4025	14.8	772	14	4.37	0.00311

$$k_{0.133} = 0.00289.$$

Die Proportionalität zwischen der Menge des Anilinsalzes und der Geschwindigkeitskonstante tritt auch in diesem Fall deutlich hervor. Die Konzentrationen des Anilinsalzes verhalten sich, wie 0.5 : 1 : 1.33, die Geschwindigkeitskonstanten, wie 0.54 : 1 : 1.41.

Fasst man die mit den Anilinsalzen von Trichloressigsäure und Dichloressigsäure erhaltenen Resultate zusammen und vergleicht man sie mit den mit salzaurem Aulin erzielten, so sieht man, dass die verschiedenen Salze ganz verschiedene Geschwindigkeitskonstanten ergeben; dies spricht schon dagegen, dass die Anilinsalze als solche an der Reaction betheiligt sind. Vergleicht man die Werthe für $k_{0.1}$, wie sie sich unter Anwendung der verschiedenen Salze ergeben, mit einander, so erhält man folgende Zusammenstellung

$C_6H_5 \cdot NH_2, HCl$	$C_6H_5NH_2, CCl_3COOH$	$C_6H_5NH_2, CHCl_2COOH$
$k_{0.1}$ 0.0060	0.00437	0.00205

Die Geschwindigkeitskonstanten zeigen demnach dieselbe Reihenfolge, wie die »Stärke« der Säuren, deren Salze als Katalysatoren zur Anwendung kamen. Dies sieht man besonders deutlich, wenn man die Inversionsgeschwindigkeiten der verschiedenen Säuren, die bekanntlich dem Dissociationsgrad der in Wasser gelösten Säuren angenähert proportional sind, zum Vergleich heranzieht. Setzt man die Inversionsgeschwindigkeit und die Geschwindigkeit der Umlagerung von Diazoamidobenzol bei Anwendung von Salzsäure gleich 100, so ergeben sich folgende Verhältnisse:

	HCl	$CCl_3 \cdot COOH$	$CHCl_2COOH$
Inversionsgeschwindigkeit . . .	100	75	27
Geschwindigkeit der Umlagerung von Diazoamidobenzol . . .	100	73	34

Diese Beziehung zwischen der Umwandlungsgeschwindigkeit und dem Dissociationsgrad der Säuren¹⁾, deren Anilinsalze zur Verwendung kommen, lässt es als sehr wahrscheinlich erscheinen, dass die Anilinsalze nicht als solche wirken, sondern dass sie in der Anilinlösung in Anilin und die Säure gespalten sind. Die Umlagerung der Diazoamidokörper wird durch den elektrolytisch dissociirten Anteil der Säure, resp. durch die in der Lösung enthaltenen Wasserstoffionen bewirkt.

Was den Grad der elektrolytischen Dissociation der Säure anbelangt, so dürfte derselbe wohl nur ein geringer sein. Nach den Versuchen von Goldschmidt und Baudach²⁾ zeigt eine Lösung von salzsaurem Anilin in Anilin nur eine äusserst kleine Leitfähigkeit. Auffällig ist es dann aber, dass die Geschwindigkeitskonstante der Menge des salzsauren Anilins einfach proportional ist. Bei den Arbeiten in alkoholischer Lösung tritt übrigens diese Erscheinung, wie später gezeigt wird, ebenfalls auf.

Man wird sich den Uebergang von Diazoamidokörpern in Amidoazokörper so vorzustellen haben, dass unter dem Einfluss der Wasserstoffionen die labile Modification (Diazoamidokörper) in die stabile Modification (Amidoazokörper) übergeht, gerade so, wie etwa Maleinsäure in Fumarsäure verwandelt wird. Wer an »intermediären Phasen« festhalten will, kann immerhin eine Spaltung in $C_6H_5N_2Cl$ und $C_6H_5NH_2$ annehmen. Dass sich diese beiden Körper nicht mehr zu Diazoamidobenzol, sondern zu Amidoazobenzol vereinigen, wird auf Rechnung der Wasserstoffionen gesetzt werden müssen.

Die Anschauung, dass ein Anilinsalz in Anilinlösung in seine Componenten gespalten sein soll, hat auf den ersten Blick etwas Beklemmendes. Indessen steht die Erscheinung nicht vereinzelt da. Hier liegen dieselben Verhältnisse vor, wie bei der Lösung eines Hydrats in Wasser. Der ganze Unterschied zwischen der Lösung des Anilinsalzes in Anilin und der Lösung des Hydrats in Wasser dürfte darauf hinauskommen, dass man die Verbindung der Säure mit dem Anilin structurchemisch bequem deuten kann, während bei den Hydraten die Structurchemie meistens versagt. Da sich nun die Gründe für die Annahme, dass Hydrate in wässriger Lösung in Anhydrid und

¹⁾ Es soll hierdurch nicht etwa die Meinung erweckt werden, als ob die Dissociationsgrade der Säuren in verschiedenen Lösungsmitteln dieselben sein müssten, wie in Wasser. Dass dies nicht der Fall ist, haben wenigstens für Alkohol gerade die von dem Einen von uns ausgeführten Esterificirungsversuche, über die später berichtet werden wird, ergeben. Bei der Lösung von Säuren in Anilin scheint aber das Verhältniss der Dissociationsgrade von dem Verhältniss der in wässriger Lösung beobachteten Dissociationsgrade nicht stark abzuweichen.

²⁾ Diese Berichte 25, 1375

Wasser gespalten sind, immer mehr und mehr häufen, so verliert auch die oben ausgesprochene Ansicht von der Spaltung der Anilinsalze in Anilinlösung ihr Fremdartiges.

Es war von Interesse, die oben ausgesprochene Analogie durch das Experiment zu stützen. Ein geeignetes Mittel schien das von dem Einen von uns aufgefundene Gesetz der molekularen Löslichkeitserhöhung¹⁾ zu bieten. Darnach wird die Löslichkeit eines krystallwasserhaltigen Salzes durch Zusatz von indifferenten Substanzen zum Wasser erhöht und zwar durch äquimolekulare Mengen verschiedener Stoffe in gleichem Grade. Wenn demnach eine Analogie zwischen Hydraten und Salzen der Basen vom Anilintypus besteht, so wird die Löslichkeit eines derartigen Salzes in der Base, von der es derivirt, durch den Zusatz indifferenter Körper in gleicher Weise zunehmen müssen. Zunächst wurden einige Versuche über die Löslichkeit von Anilinchlorhydrat in Anilin mit und ohne Zusätze ausgeführt. Bei 25° lösen 100 Theile reines Anilin 2.07 Gewichtstheile Salzsäure (als salzaures Anilin eingetragen). Ist im Anilin ein halbes Grammmolekül Acetanilid (auf 1000 g Anilin gerechnet), so lösen sich 2.78 pCt. Salzsäure, ein halbes Grammmolekül Campher erhöht die Löslichkeit auf 2.28, ein halbes Grammmolekül Menthol auf 2.34. Wenn nun auch die Löslichkeitserhöhungen bei Zusatz äquimolekularer Mengen verschiedener Substanzen nicht gleich sind, so ist doch die Thatsache, dass die Löslichkeit erhöht wird, unbestreitbar.

Die eben erwähnten Versuche wurden alle in der Weise ausgeführt, dass Anilin, resp. die Lösung des indifferenten Stoffes in Anilin, und salzsaurer Anilin in verschlossenen Gefässen zunächst einige Zeit auf 60—70° erwärmt wurde; dann wurde das Gefäss in einen auf 25° erwärmten Thermostaten gehängt und nach 48 Stunden wurde eine Probe herausgenommen und analysirt. Da es sich indessen zeigte, dass neue Proben, die nach längerem Stehen genommen wurden, immer mehr und mehr Salzsäure enthielten, während das Gemisch sich dunkel färbte, so wurden noch einige Proben mit pikrinsaurem *p*-Toluidin in *p*-Toluidinlösung genommen. Die Ausführung der Versuche erfolgte in ähnlicher Weise, die Löslichkeiten beziehen sich hier auf 45°. Ich gebe in folgender Tabelle die Versuche mit reinem *p*-Toluidin und mit den Lösungen von Campher und Menthol.

Angewandtes Gemenge	10 g Paratoluidin 4 g Pikrat	10 g Paratoluidin 4 g Pikrat 1.56 g Menthol	10 g Paratoluidin 4 g Pikrat 1.52 g Campher
Gewth. Pikrinsäure in 100 Gewth. <i>p</i> -Toluidin gelöst	19.5	24.9	23.7

¹⁾ H. Goldschmidt, Z. f. phys. Chem. 17, 145.

Also auch hier tritt eine starke Erhöhung der Löslichkeit ein. Als ein weiteres Argument für die Annahme, dass Anilinsalze in Anilinlösung in Säure und Base gespalten sind, kann noch Folgendes angeführt werden. Schwache Säuren, wie Benzoësäure, *o*-Toluylsäure etc. vermögen in Anilinlösung und auch in Dimethylanilinlösung Diazoamidobenzol in Amidoazokörper zu verwandeln. Nun hat es sich bei Versuchen über die Löslichkeit solcher Säuren in Dimethylanilin gezeigt, dass bei 25° aus den gesättigten Lösungen nicht ein Salz, sondern die freie Säure auskristallisiert. Dies zeigte sich z. B. noch bei einer relativ starken Säure, der *p*-Nitrobenzoësäure.

Amsterdam, Universitätslaboratorium.

349. Adolf Baeyer: Ortsbestimmungen in der Terpenreihe.
[Siebzehnte vorläufige Mittheilung aus dem chem. Laboratorium der Akademie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 16. Juli.)

Erster Abschnitt: Ueber α -Pinonsäure.

In der dreizehnten und fünfzehnten Mittheilung¹⁾ habe ich ein Oxydationsproduct des Pinens — die α -Pinonsäure — beschrieben und Versuche mitgetheilt, welche den Zweck hatten, durch Abbau derselben ihre Constitution zu bestimmen. Das erste Oxydationsproduct der α -Pinonsäure ist die Pinsäure, welche wegen ihrer grossen Beständigkeit einem directen weiteren Abbau durch Oxydation Schwierigkeiten in den Weg legt. Ich habe daher am Schlusse der fünfzehnten Mittheilung vorläufige Versuche erwähnt, welche durch Einführung von Brom und Ersatz desselben durch Hydroxyl zu einer Oxypinsäure führten, von der zu erwarten stand, dass sie leicht der Oxydation zugänglich sein würde. Diese Erwartung hat sich auch bestätigt, und ich lasse deshalb hier die genauere Beschreibung der gebromten Pinsäure und der Oxypinsäure folgen, sowie die Oxydationsproducte der letzteren, den Aldehyd der Norpinsäure und die Norpinsäure selbst.

Die Untersuchung hat ergeben, dass die Pinsäure die Gruppe . . . $\text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$ enthält, indem es gelang, aus dem Monobromderivat der Säure eine α -Oxysäure darzustellen, welche durch Abspaltung von Kohlensäure in einen Aldehyd und in die zugehörige Säure verwandelt werden konnte. Unter Zugrundelegung der von mir l. c. S. 14 aufgestellten Formel der Pinsäure lassen sich diese Körper

¹⁾ Diese Berichte 29, 22, 326.