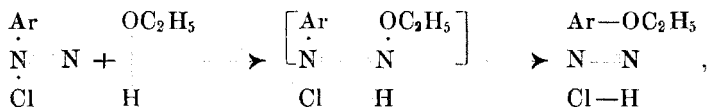


153. A. Hantzsch:

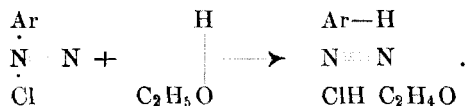
Ueber die Spaltung der Diazoniumsalze durch Alkohol.

(Eingegangen am 26. Februar 1902.)

In meinen ausführlichen Untersuchungen über die Spaltung der Diazoniumsalze¹⁾ habe ich mich — wie ich glaube mit Erfolg — bemüht, für diese mannichfaltigen Reactionen eine befriedigende Erklärung zu finden. Unter Hinweis auf die Resultate dieser Arbeit erinnere ich nur daran, dass danach auch die Einwirkung von Alkohol nur als ein Specialfall der typischen Diazospaltung erscheint, wobei der Alkohol in normaler Weise von den Diazoniumsalzen über die Syndiazoäther hinweg zu den Phenoläthern führt:



und — wenn der Alkohol im umgekehrten Sinne angelagert wird — Kohlenwasserstoffe erzeugt werden:



Demgegenüber hat kürzlich Hr. Bamberger, ohne Berücksichtigung der experimentellen Grundlagen für die obige Deutung der Diazospaltung, diese Reaction in anderer Weise zu erklären versucht²⁾, und zwar ausgehend von der angeblich »gewiss zulässigen Annahme der primären Bildung von Diazoniumalkoholat, $\text{Ar} \cdot \text{N} \cdot \text{OC}_2\text{H}_5$ «.

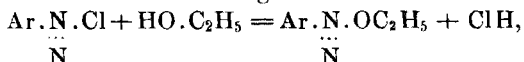
Diese Annahme ist jedoch, wie schon aus dem von mir beigebrachten Thatsachenmaterial abgeleitet und auch direct nachgewiesen werden kann, nicht zulässig — womit natürlich auch die weiteren Annahmen über den Zerfall des Diazoniumalkoholats dahinfallen.

Berücksichtigt man, dass gewisse Diazoniumhydrate, z. B. Anisoldiazoniumhydrat, so stark wie Alkalien sind, so sollte Anisoldiazoniumalkoholat dem Natriumalkoholat hinsichtlich seiner Bildung und seiner Eigenschaften entsprechen. Wie nun aus Natriumsalzen durch Alkohol nicht Natriumäthylat und freie Mineralsäure entsteht, so dürften auch Diazoniumsalze durch Alkohol schwerlich in Diazonium-

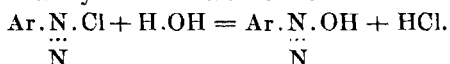
¹⁾ Diese Berichte 33, 2517—2541 [1900]; dass »Diazobenzolchlorid« auch jetzt noch als $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{Cl}$ formulirt wird und zwar von einem organischen Chemiker, sollte kaum für möglich gehalten werden, ist aber durch J. Mai (diese Berichte 35, 576 [1902]) zur Thatsache geworden.

²⁾ Diese Berichte 35, 65 [1902].

äthylat und freie Säure gespalten werden. Aber selbst wenn man diese — an sich ganz unwahrscheinliche — Annahme macht, dass die Spaltung der Diazoniumsalze durch Alkohol in Phenoläther in ihrer ersten Phase nach Bamberger so verlaufen würde:



so wird zugegeben werden, dass die analoge Zersetzung der Diazoniumsalze durch Wasser zu Phenolen in der ersten Phase unter Bildung von Diazoniumhydrat verlaufen müsste:



Diese erste Phase wäre danach nichts anderes als eine Hydrolyse. Da nun aber das angeblich gebildete Diazoniumhydrat durch Zersetzung aus dem Gleichgewichte ausgeschieden wird, während die Salzsäure bestehen bleibt, wird das System bei fortschreitender Zersetzung immer saurer werden. Da nun aber bekanntlich jede Hydrolyse hierdurch zurückgedrängt wird, so müsste nothwendiger Weise in dem Maasse, als die Flüssigkeit saurer wird, die Menge des Diazoniumhydrats und damit auch die Phenolspaltung zurückgehen. Meine quantitativen Messungen haben aber umgekehrt ergeben, dass die Zersetzungsgeschwindigkeit der Diazoniumsalze durch Wasser unabhängig von der gebildeten, ja auch von der von vornherein zugesetzten Säure nach der Gleichung eines Processes erster Ordnung verläuft.

Da dieses, durch zahlreiche Bestimmungen experimentell begründete (loc. cit. S. 2528—2533) Ergebniss von Hrn. Bamberger unerklärlicher Weise anscheinend übersehen worden ist, da er nur meine Abhandlung kurz citirt, ohne deren wesentlichstes Resultat zu beachten, musste hiermit nochmals darauf hingewiesen werden.

Da nun die Diazoniumsalze (bezw. die Diazoniumionen) hiernach als solche mit dem Wasser reagiren, so wird es äusserst wahrscheinlich, dass sie auch als solche mit dem Alkohol reagiren, was sich mit meiner obigen Formulirung sehr einfach und befriedigend darstellen lässt. — Aber auch für diese letztere Annahme kann der experimentelle Beweis sehr einfach geliefert werden.

Prüft man nämlich von dem bei der Zersetzung der Diazoniumsalze mit Wasser gewonnenen Gesichtspunkte aus die Bambergersche Ansicht über ihre Zersetzung mit Alkohol, so wäre deren erste Phase eine »Alkoholyse«; dieselbe sollte also genau wie eine Hydrolyse in dem Maasse, als das Diazoniumalkoholat in Form seiner Spaltungsproducte aus dem System ausscheidet, durch die zunehmende Menge der freien Säure zurückgedrängt werden und damit auch die Zerfallsgeschwindigkeit der Diazoniumsalze verlangsamen.

Es handelte sich also einfach um den Nachweis, ob die Spaltung der Diazoniumsalze durch Alkohol von überschüssiger Säure gehemmt wird oder nicht. Im ersteren Falle könnte die primäre Phase eine Alkoholyse sein, im letzteren ist diese Annahme ausgeschlossen.

Als Versuchsobject eignete sich natürlich nur ein solches Diazoniumsalz, das mit Alkoholen glatt und nur in einem einzigen Sinne, also entweder nur unter Bildung von Phenoläthern oder nur von Kohlenwasserstoffen reagirt, und das womöglich durch Wasser garnicht (unter Bildung von Phenolen) zersetzt wird, da alsdann die Alkoholspaltung auch in verdünnter, wässrig-alkoholischer Lösung verfolgt werden kann, und die zu untersuchende Wirkung der freien Säure durch Aetherification nicht beeinträchtigt wird.

Allen diesen Bedingungen genügen die Tribromdiazoniumsalze, die selbst durch Kochen mit Wasser keine Spur Tribromphenol liefern, aber selbst in verdünnt-alkoholischer Lösung glatt in Tribrombenzol, Aldehyd und Stickstoff zerfallen¹⁾. Der zeitliche Verlauf der Zersetzung wurde, wie schon bei der Phenolspaltung, durch Messung des entbundenen Stickstoffs verfolgt und danach — unter Anwendung des am bequemsten zu handhabenden Sulfats — folgendermaassen verfahren: Gleiche Mengen Tribromdiazoniumsulfat wurden einmal ausschliesslich durch 5-proc., wässrigen Alkohol, sodann unter Zugabe von 1 Mol.-Gew. freier Schwefelsäure auf dieselbe Verdünnung (v_{80}) gebracht, in zwei Kolben im gleichen Thermostaten erwärmt, das entwickelte Gas in zwei Nitrometern über Quecksilber aufgefangen und gemessen. Da es sich nur um die Frage handelte, ob die überschüssige Säure enthaltende Lösung langsamer oder gleich rasch Stickstoff entwickelte, konnten die aus beiden Lösungen entbundenen Gasvolumina ohne Rücksicht auf Druck und Temperatur direct verglichen werden. Auch brauchte die Versuchstemperatur nicht constant gehalten zu werden. Sie wurde sogar in den späteren Zeiten absichtlich langsam gesteigert. Zersetzung von Tribromdiazoniumsulfat in 5-procentigem Alkohol bei v_{80} :

Zeit (Minuten)	Temp.	I. Salz allein	II. Salz + 1 M.-G. Schwefelsäure
10	50 ⁰	4.0 ccm N	4.0 ccm N
20	—	4.7 » »	4.8 » »
32	54 ⁰	5.2 » »	5.3 » »
60	55 ⁰	6.0 » »	6.0 » »
90	»	6.3 » »	6.4 » »
120	57.5 ⁰	7.2 » »	7.3 » »
300	»	10.1 » »	10.3 » »
360	»	11.2 » »	11.1 » »
450	»	12.0 » »	12.1 » »
1380	»	22.4 » »	23.2 » »

¹⁾ Schon diese Thatsachen sprechen gegen die Annahme Bamberger's. Denn wenn hiernach Tribromdiazoniumsalz durch Alkohol äusserst leicht in Tribromdiazoniumäthylat übergehen und dann zersetzt werden sollte, so wäre nicht einzusehen, warum es durch Wasser nicht analog in Tribromdiazoniumhydrat bezw. dessen Zersetzungsproducte übergeht.

Das Resultat ist gemäss der Erwartung unzweideutig: Die freie Säure hat auf die Spaltungsgeschwindigkeit der Diazoniumsalze durch Alkohol ebensowenig Einfluss, wie auf die durch Wasser. Der Vorgang kann also auch in der ersten Phase keine Alkoholyse sein, ebenso wie die erste Phase der Phenolspaltung keine Hydrolyse ist.

Die Bamberger'sche Erklärung dieser Reaction ist also sicher nicht richtig. Natürlich ist damit meine Erklärung des Vorganges — mangels der nicht direct nachweisbaren Zwischenproducte — noch nicht sicher bewiesen. Wohl aber ist sicher, dass sie sich mit allen Thatsachen in bester Uebereinstimmung befindet, und dass sie durch Berücksichtigung analoger Diazospaltungen, bei welchen die Zwischenproducte als Syndiazokörper bisweilen isolirt werden können, äusserst wahrscheinlich wird und wohl auch aus diesem Grunde schon längst in Holleman's Lehrbuch der organischen Chemie aufgenommen worden ist.

154. A. Hantzsch und E. Voegelen: Charakteristik von Pseudosäuren durch Leitfähigkeit in wässrigem Alkohol.

Den bisher ermittelten Merkmalen zur Erkennung von Pseudosäuren hat noch ein neues angefügt werden können, das, obwohl rein empirischer Art, dennoch nicht nur zur Ergänzung und Bestätigung der nach den anderen Methoden gewonnenen Resultate dienen kann, sondern auch bisweilen dann, wenn die anderen Methoden versagen, zu entscheiden vermag, ob eine Wasserstoffverbindung eine Pseudosäure ist. Diese Methode beruht auf dem verschiedenen Verlauf der Dissociation in wässrig-alkoholischer Lösung einerseits von echten Säuren und andererseits von solchen Pseudosäuren, die sich, wie Violursäure, Chinonoxim, Nitramine, Nitroform, in wässriger Lösung partiell in die constitutiv verschiedenen Ionen der echten Säuren verwandeln, also von »Pseudosäuren mit Ionisationsisomerie«. Die zu Tage tretenden Erscheinungen sind folgende: Die molekulare Leitfähigkeit aller Elektrolyte, also auch der Säuren und der Pseudosäuren mit Ionisationsisomerie geht natürlich in wässrig-alkoholischer Lösung bei constanter Verdünnung, aber zunehmendem Alkoholgehalt stark zurück; jedoch nimmt die Leitfähigkeit von echten Säuren bei Zunahme des Alkohols stärker ab als die von Pseudosäuren mit Ionisationsisomerie. Bei graphischer Darstellung des Dissociationsrückganges mit den molekularen Leitfähigkeitswerthen als Ordinaten und den Verdünnungen in wässrigem Alkohol als Abscissen, ergeben somit die echten Säuren steiler abfal-