

SO <sub>3</sub>		SO <sub>3</sub>		SO <sub>3</sub>		SO <sub>3</sub>		SO <sub>3</sub>		SO <sub>3</sub>		SO <sub>3</sub>	
Ges.	frei	Ges.	frei	Ges.	frei	Ges.	frei	Ges.	frei	Ges.	frei	Ges.	frei
83.7	11.3	86.1	24.3	88.5	37.4	90.8	49.9	93.1	62.4	95.4	75.0	97.7	87.5
83.8	11.8	86.2	24.9	88.6	37.9	90.9	50.5	93.2	63.0	95.5	75.5	97.8	88.0
83.9	12.3	86.3	25.4	88.7	38.5	91.0	51.0	93.3	63.5	95.6	76.1	97.9	88.6
84.0	12.9	86.4	26.0	88.8	39.0	91.1	51.6	93.4	64.1	95.7	76.6	98.0	89.1
84.1	13.4	86.5	26.5	88.9	39.6	91.2	52.1	93.5	64.6	95.8	77.1	98.1	89.7
84.2	14.0	86.6	27.0	89.0	40.1	91.3	52.6	93.6	65.2	95.9	77.7	98.2	90.2
84.3	14.5	86.7	27.6	89.1	40.6	91.4	53.2	93.7	65.7	96.0	78.3	98.3	90.7
84.4	15.1	86.8	28.1	89.2	41.2	91.5	53.7	93.8	66.2	96.1	78.8	98.4	91.3
84.5	15.6	86.9	28.7	89.3	41.7	91.6	54.3	93.9	66.8	96.2	79.3	98.5	91.8
84.6	16.2	87.0	29.2	89.4	42.3	91.7	54.8	94.0	67.3	96.3	79.9	98.6	92.4
84.7	16.7	87.1	29.8	89.5	42.8	91.8	55.4	94.1	67.9	96.4	80.4	98.7	92.9
84.8	17.2	87.2	30.3	89.6	43.4	91.9	55.9	94.2	68.4	96.5	81.0	98.8	93.5
84.9	17.8	87.3	30.9	89.7	43.9	92.0	56.4	94.3	69.0	96.6	81.5	98.9	94.0
85.0	18.3	87.4	31.4	89.8	44.5	92.1	57.0	94.4	69.5	96.7	82.0	99.0	94.6
85.1	18.9	87.5	31.9	89.9	45.0	92.2	57.5	94.5	70.1	96.8	82.6	99.1	95.1
85.2	19.4	87.6	32.5	90.0	45.6	92.3	58.1	94.6	70.6	96.9	83.1	99.2	95.6
85.3	20.0	87.7	33.0	90.1	46.1	92.4	58.6	94.7	71.2	97.0	83.7	99.3	96.2
85.4	20.5	87.8	33.6	90.2	46.6	92.5	59.2	94.8	71.7	97.1	84.2	99.4	96.7
85.5	21.0	87.9	34.1	90.3	47.2	92.6	59.7	94.9	72.2	97.2	84.8	99.5	97.3
85.6	21.6	88.0	34.7	90.4	47.7	92.7	60.3	95.0	72.8	97.3	85.3	99.6	97.8
85.7	22.2	88.1	35.2	90.5	48.3	92.8	60.8	95.1	73.3	97.4	85.8	99.7	98.4
85.8	22.7	88.2	35.8	90.6	48.8	92.9	61.3	95.2	73.9	97.5	86.4	99.8	98.9
85.9	23.2	88.3	36.3	90.7	49.4	93.0	61.9	95.3	74.4	97.6	86.9	99.9	99.5
86.0	23.8	88.4	36.8										

October 1901. Laborat. der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik,  
Ludwigshafen a. Rh.

### 607. James Walker: Ueber Sauerstoffbasen.

(Eingegangen am 27. November 1901).

Mit Rücksicht auf die jüngst veröffentlichten Abhandlungen von Baeyer und Villiger<sup>1)</sup> über die basischen Eigenschaften des Sauerstoffs dürften folgende Versuche von Interesse sein, die vor etwa einem Jahre in meinem Laboratorium ausgeführt wurden. Hr. Collie hatte mir nämlich reine Proben von Dimethyl- und Tetramethyl-Pyron freundlichst zugesandt, um numerische Daten über deren Stärke als Basen zu erhalten. Ich liess sie deshalb durch Hrn. J. K. Wood untersuchen, und zwar in Lösungen ihrer salzsauren Salse unter Benutzung der Methode der Methylacetatkatalyse<sup>2)</sup>.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 84, 2679, 3612 [1901].

<sup>2)</sup> Walker, Zeitschr. für physikal. Chem. 4, 321 [1889].

Die freien Basen wurden in der äquivalenten Menge zehntelnormaler Salzsäure gelöst, und 20 ccm der auf diese Weise bereiteten Lösungen in einem Thermostaten bei 35° mit 1 ccm Methylacetat gemischt. Der Verlauf der Katalyse wurde nun durch Titration mit Barytlösung verfolgt, und aus den Versuchszahlen eine Geschwindigkeitsconstante wie gewöhnlich berechnet.

Da es sich bald herausstellte, dass die Basen von beinahe derselben Stärke wie Harnstoff sind, wurde zum Vergleich eine auf dieselbe Weise bereitete Lösung von salzsaurem Harnstoff untersucht. Die bei diesen Versuchen erhaltenen Werthe des Ausdrucks

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

waren:

Base	k
Harnstoff . . . . .	0.00066
Dimethylpyron . . . . .	0.00065
Tetramethylpyron . . . . .	0.00068

Diese Resultate zeigen, dass das Dimethylpyron etwas stärker, und Tetramethylpyron etwas schwächer als Harnstoff ist. Die Zahlen jedoch sind einander so nahe, dass die kleinen Differenzen vielleicht auf Versuchsfehler zurückzuführen sind. Nun aber habe ich in Gemeinschaft mit Hrn. Wood gefunden, dass salzsaure Harnstoff bei 35° in decinormaler Lösung zu 90 pCt. hydrolysiert ist. Wir können also mit Bestimmtheit sagen, dass unter diesen Bedingungen die salzsauren Salze des Dimethyl- und Tetramethyl-Pyrons ebenfalls zu etwa 90 pCt. hydrolysiert sind.

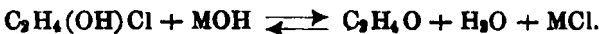
Aus kryoskopischen Versuchen schliessen Baeyer und Villiger<sup>1)</sup>, dass Dimethylpyronhydrochlorid in 0.08-normaler Lösung vollständig hydrolysiert sei. Dass dieser Schluss sehr nahe richtig ist, zeigen obige Geschwindigkeitszahlen, aus welchen hervorgeht, dass in 0.08-normaler Lösung der Grad der Hydrolyse bei 35° etwa 93 pCt. sein muss. Da wir einstweilen ohne Kenntniss des Temperaturcoefficienten der Hydrolyse sind, können wir aus dieser Zahl den Grad der Hydrolyse bei 0° nicht genau berechnen. Jedenfalls wird er nicht weit von 90 pCt. entfernt sein.

Um mit Sicherheit festzustellen, dass Dimethylpyron eine Base von demselben Typus wie Harnstoff ist, wurde der Grad der Hydrolyse in 0.4-normaler Lösung bei 35° bestimmt. Aus den Versuchen berechnet sich, dass das Hydrochlorid bei dieser Verdünnung zu etwa 74 pCt. hydrolysiert ist. Der Grad der Hydrolyse einer äquivalenten Lösung des entsprechenden Salzes von Harnstoff ist 72 pCt., sodass der Einfluss der Verdünnung auf die Hydrochloride von Dimethyl-

<sup>1)</sup> a. a. O., S. 3614.

pyron und Harnstoff identisch ist. Es ist also ausser Zweifel, dass Dimethylpyron basische Eigenschaften von genau demselben Charakter und beinahe von derselben Stärke wie Harnstoff besitzt.

In vielen Lehrbüchern der organischen Chemie wird noch behauptet, dass Aethylenoxyd eine starke Base sei, obgleich seine Lösung neutral reagirt. Das ist durchaus nicht der Fall. Zwar verbinden sich Aethylenoxyd und ähnliche Körper mit gewissen Säuren, doch sind die auf diese Weise gebildeten Verbindungen nicht salzartiger Natur, insofern als ihre wässrigen Lösungen normale Gefrierpunkte aufweisen und sehr geringe Leitfähigkeit besitzen, — also nicht ionisirt sind. Diese Eigenschaft, Säuren zu binden, scheint allerdings dem Aethylenoxyd einen basischen Charakter zu geben, zumal, da das Oxyd wirkliche Basen aus wässrigen Lösungen ihrer Salze zu verdrängen befähigt ist. Es kommt das aber nur bei Salzen unlöslicher Basen, z. B. Ferrihydroxyd, Aluminiumhydroxyd, Magnesia, vor. Die Chloride solcher Basen (wie Salze überhaupt) sind in wässriger Lösung mehr oder weniger hydrolysirt, d. h. in freie Säure und freie Base, resp. basisches Salz, gespalten. Bei Chlormagnesium ist der Grad der Hydrolyse sehr klein, bei Eisenchlorid und Chloraluminium aber beträchtlich. Nun kann sich das Aethylenoxyd mit der kleinen Menge freier Säure verbinden, wodurch das hydrolytische Gleichgewicht zerstört wird. Folglich muss durch die hydrolytische Wirkung des Wassers eine neue Menge Säure entstehen, die auch von dem Aethylenoxyd gebunden werden kann. Diese Wirkung wird fortgesetzt, bis eine genügende Menge freier Base entsteht, um folgendes Gleichgewicht herzustellen:



Bei den starken Basen ist diese Menge sehr klein<sup>1)</sup>, sodass die zersetzende Wirkung des Aethylenoxyds kaum bemerkbar ist, wenn alle Base in Lösung bleibt. Ist aber die Base, auch wenn sie eine starke wie Magnesia ist, in Wasser unlöslich, so kann die gelöste Menge Base den Gleichgewichtswerth nie erreichen, und so fährt die Zersetzung fort, bis alle Base aus der Lösung vertrieben wird. Die primäre Zersetzung eines Metallchlorids ist also eine hydrolytische: das Aethylenoxyd spielt nur die Rolle einer säureabsorbirenden Substanz, die sich der durch das Wasser in Freiheit gesetzten Säure bemächtigt. Wenn der Grad der Hydrolyse des Metallchlorids sehr klein ist, wie z. B. beim Chlormagnesium, so ist die Fällung der Base eine langsame. Ist dagegen der Grad der Hydrolyse beträchtlich, so wird die Base, z. B. Thonerde, verhältnissmässig schnell gefällt.

<sup>1)</sup> Vgl. W. P. Evans, Zeitschr. physik. Chem. 7, 337 [1891].

Das Aethylenoxyd ist also keine starke Base; möglicher Weise besitzt es, wie Aether überhaupt, schwache basische Eigenschaften; diese sind aber wegen der Additionsfähigkeit in anderer Richtung nicht leicht zu constatiren<sup>1)</sup>.

Mit Rücksicht auf die basischen Eigenschaften der Nitrile, die von Baeyer und Villiger (a. a. O., S. 3616) besprochen sind, möchte ich darauf aufmerksam machen, dass ich 1889 gezeigt habe (a. a. O., S. 332), dass Propionitril eine stärkere Base als Schwefelharnstoff ist.

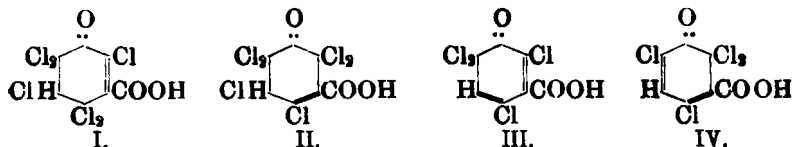
Dundee, University College.

### 608. Heinrich Bilts und Otto Kammann: Chlorirung des *m*-Oxybenzaldehyds.

(Eingegangen am 3. December 1901.)

Gelegentlich einer Darstellung von Trichlor-*m*-oxybenzaldehyd durch andauerndes Chloriren<sup>2)</sup> einer Lösung von *m*-Oxybenzaldehyd in warmem Eisessig wurde statt der feinen, weissen Nadeln des Trichloroxybenzaldehyds ein in derben gelben Krystallen sich reichlich ausscheidender Körper erhalten. Die Analyse ergab, dass ein Pentachlorid von der Formel  $C_7HCl_5O_2$  vorlag — offenbar eine Substanz, die in die Klasse der Zincke'schen Ketochloride gehört. Da die Bildung solcher Ketochloride aus Oxyaldehyden bisher noch nicht bekannt ist, verfolgten wir die gemachte Beobachtung eingehender. In der That ergaben sich neue und unerwartete Resultate.

Dem *m*-Oxybenzaldehyd steht die *m*-Oxybenzoesäure nahe, deren Chlorirung von Zincke und Walbaum<sup>3)</sup> bearbeitet worden ist. Dabei war ausser der schon bekannten Trichlor-*m*-oxybenzoesäure eine Hexachlor-*m*-ketotetrahydrobenzoesäure aufgefunden worden, der auf Grund der Zincke'schen Annahmen — speciell der Annahme, dass die Chinonchloridbildung in Orthostellung eingetreten ist — die Formel I oder II zukommt, d. h. es war ein Dichloradditionsproduct einer Tetrachlor-*m*-ketodihydrobenzoesäure von der Formel III oder IV.



<sup>1)</sup> Baeyer und Villiger, a. a. O., S. 2689.

<sup>2)</sup> M. Krause, Diss., Heidelberg 1898.

<sup>3)</sup> Th. Zincke und H. Walbaum, Ann. d. Chem. 261, 228 [1891].